

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : *Matériaux et Produits Organiques et Industriels***

Intitulé du mémoire

**Étude du comportement électrochimique  
d'un acier dans un milieu acide en présence  
du glycérol**

Présenté par :

- **MEKESSER MERIEM**
- **ZMIT AYOUB**

Encadré par :

**Madame: HAMITOUCHE.H**

Année universitaire 2015/2016

## REMERCIEMENTS

*Nous remercions en premier lieu, Dieu qui nous a donné la volonté et la force pour effectuer ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire des procédés de production de l'hydrogène, sous la direction de Madame **H.HAMITUCHE**, Maitre de conférences à l'Université Saad Dahlab de Blida-1. qui a dirigé notre travail avec beaucoup d'attention et dont les orientations nous ont toujours été précieuses et enrichissantes et qui a fait tout son possible pour nous aider.*

*Nous exprimons nos plus sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.*

*Enfin, nous tenons à exprimer nos sincères gratitudees à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail à mes très chères parents, qui m'ont accompagné durant tous les moments de ce long parcours de mon éducation, ceux qui ont sacrifié leur vie afin de me voir grandir et réussir ;*

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte ;*

*Je prie ALLAH qu'il vous portera récompense, car la mienne ne sera guère complète, et vous protège et vous garde en bonne santé ;*

*À ceux que j'aime : ma chère sœur Mouna ;*

*A toute ma grande famille, qui m'a accompagné durant ce long parcours, celle qui m'a offert tout l'amour ;*

*À mon binôme Ayoub et toute sa famille ;*

*À mon amie : Ahlem ;*

*À tous mes amis(es) qui m'ont soutenue, aidée, encouragée durant mon parcours ;*

*À tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire ;*

*À tous ceux qui aiment Meriem ;*

*Merci*

## DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail à mes très chères parents, qui m'ont accompagné durant tous les moments de ce long parcours de mon éducation, ceux qui ont sacrifié leur vie afin de me voir grandir et réussir ;*

*Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte ;*

*Je prie ALLAH qu'il vous portera récompense, car la mienne ne sera guère complète, et vous protège et vous garde en bonne santé ;*

*À ceux que j'aime : mes chers frères Hamza, Zohir et sœurs Hayet, Imene et ses enfants ;*

*A toute ma grande famille, qui m'a accompagné durant ce long parcours, celle qui m'a offert tout l'amour ;*

*À mon binôme Meriem et toute sa famille ;*

*À mon ami d'enfance : Hichem ;*

*À tous mes amis qui m'ont soutenue, aidée, encouragée durant mon parcours: Tonton, Amine, Bahoo, Zaka, Monsif, Walid, Nasreddine, Abdallah, Zaki... ;*

*À tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire ;*

*À tous ceux qui aiment Ayoub ;*

*Merci*

## RESUME

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet du glycérol sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% par la méthode gravimétrique. L'influence de la concentration en acide et en glycérol, de la température et la durée d'immersion sur le pouvoir inhibiteur du glycérol a été étudié. L'isotherme d'adsorption a été évaluée pour expliquer le mécanisme d'inhibition et les interactions métal-inhibiteur.

Les résultats obtenus montrent que le glycérol possède une activité inhibitrice intéressante de l'ordre de 60 %, cette activité est influencée par les différents paramètres étudiés.

## ABSTRACT

In this work, we were interested in studying the effect of glycerol on the inhibition of corrosion of steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% by gravimetric method. The influence of the acid and glycerol concentration, temperature and immersion time on the inhibitory power of the glycerol has been studied. The adsorption isotherm was evaluated to explain the mechanism of inhibition and the metal-inhibitor interactions.

The results obtained show that glycerol has an interesting inhibitory activity of the order of 60%; this activity is influenced by various parameters studied.

## ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير الجلسرين على تثبيط تآكل الفولاذ في حمض الكبريت 15 بالمائة بواسطة طريقة فقد الوزن.

وقد تمت دراسة تأثير تركيز الحمض والجلسرين، ودرجة الحرارة و مدة الغمر على القوة المثبطة للجلسرين. تم تقييم الامتزاز الأيسوثرم لشرح آلية التثبيط والتفاعلات معدن-مثبط.

وتظهر النتائج أن الجلسرين لديه نشاط مثبط هام من يصل إلى 60٪، ويتأثر هذا النشاط من قبل مختلف المعايير المدروسة.

# TABLE DES MATIERES

Introduction.....	1
<b>Chapitre1 : INHIBITION DE LA CORROSION ACIDE DES ACIERS</b>	
1. Généralités sur la corrosion.....	3
1.1. Définition.....	3
1.2. Les facteurs de la corrosion.....	3
2. La protection contre la corrosion.....	4
2.1. Mesures préventives.....	4
2.2. Les moyens de protection contre la corrosion.....	5
3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs.....	6
3.1. Les inhibiteurs de corrosion.....	6
3.1.1. Définition.....	6
3.1.2. Propriétés des inhibiteurs.....	6
3.1.3. Utilisation.....	6
3.2. Les classes d'inhibiteurs.....	7
3.2.1. Par domaine d'application.....	7
3.2.1.1. Les inhibiteurs organiques.....	8
3.2.1.2. Les inhibiteurs minéraux.....	8
3.2.2. Par réaction partielle.....	8
3.2.2.1. Les inhibiteurs anodiques.....	9
3.2.2.2. Les inhibiteurs cathodiques.....	9
3.2.2.3. Les Inhibiteurs mixtes.....	9
3.2.3. Par mécanisme réactionnel.....	9
4. Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide.....	10
4.1. Types d'adsorption.....	10
4.1.1. Adsorption physique.....	11
4.1.2. Adsorption chimique (chimisorption).....	11
4.2. Isothermes d'adsorption.....	12
5. Inhibiteurs organiques de décapage.....	14
5.1. Conditions d'utilisation des inhibiteurs de décapage.....	14
5.2. Principaux inhibiteurs organiques de décapage.....	15
6. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	16
6.1. Méthode par perte de masse.....	16

6.2. Méthode électrochimique.....	16
6.2.1. Mesure du potentiel de corrosion.....	16
6.2.2. Tracé des courbes transitoires intensité-potentiel.....	16
6.2.3. Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion.....	17
6.2.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	17
7. L'inhibition de la corrosion par le glycérol.....	17
7.1. Utilisation du glycérol comme inhibiteur de corrosion.....	18
7.2. Généralités sur Le glycérol.....	18
7.3. Production du glycérol.....	19

## Chapitre 2 : **METHODES ET MATERIELS**

1. Matériaux.....	20
1.1. Matériau utilisé.....	20
1.2. Milieu électrolytique.....	20
1.3. Composé utilisé.....	20
2. Dispositifs et protocoles expérimentaux.....	20
2.1. Méthode par perte de masse.....	20
2.1.1. Dispositifs.....	21
2.1.2. Protocoles de la mesure gravimétrique.....	21
2.1.1.1. Préparation de l'échantillon.....	21
2.1.1.2. Protocole.....	21
2.1.1.3. Mesure de la vitesse de corrosion.....	23
2.1.1.4. L'efficacité inhibitrice.....	23

## Chapitre 3 : **RESULTATS ET DISCUSSION**

1. Etude en absence d'inhibiteur.....	24
1.1. L'effet de la concentration de l'acide.....	24
1.2. L'effet du temps d'immersion.....	25
1.3. L'effet de la température.....	27
2. Etude de la corrosion en présence d'inhibiteur.....	28
2.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur.....	28
2.2. Influence du temps d'immersion.....	30
2.3. L'effet de la concentration de l'acide.....	32
2.4. L'effet de la température.....	33

2.5. Isotherme d'adsorption.....	37
2.6. L'effet des halogénures sur le pouvoir inhibiteur du glycérol.....	39
2.6.1. Étude du pouvoir inhibiteur des halogénures.....	39
2.6.2. Étude de l'effet de synergie.....	40
Conclusion.....	42
Références	



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier ordinaire dans l'acide sulfurique 15% par le glycérol. Sa disponibilité, son faible coût et sa non toxicité rend le glycérol un candidat potentiel dans la protection des aciers en milieu acide.

Tout d'abord nous avons étudié le comportement de l'acier dans le milieu sulfurique seul, ainsi que les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier, notamment la température, la concentration de l'acide et le temps d'immersion. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de poids. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration du milieu et l'augmentation du temps d'immersion ainsi que la température.

Nous avons étudié également, l'effet de la concentration de l'inhibiteur, l'effet du temps d'immersion, l'effet de la concentration de l'acide et l'effet de la température.

Le résultat obtenu, montre que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur tandis que l'efficacité augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale après elle diminue légèrement. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du temps d'immersion ainsi qu'avec la concentration de l'acide mais elle diminue avec l'augmentation de la température.

Les énergies d'activation obtenues en présence du glycérol à la concentration optimale est supérieur à la valeur de l'énergie d'activation obtenue dans l'acide seul, cela explique l'adsorption physique du glycérol sur la surface de l'acier.

L'adsorption du glycérol sur la surface de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  15% obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Enfin pour améliorer le pouvoir protecteur du glycérol nous avons étudié l'effet de synergie, par l'utilisation des halogénures KBr et KCl. l'addition de KBr et KCl au milieu corrosif diminue la vitesse de corrosion de l'acier et nous signalons que le KBr est plus efficace que KCl.

Finalement, ce travail nous a permis de mettre en valeurs les propriétés inhibitrices du glycérol.

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail, telles que: l'utilisation d'autres méthodes, telles que électrochimique pour comprendre mieux les mécanismes réactionnels mis en jeu, et l'analyse de la surface de l'acier par MEB en présence de notre inhibiteur.

## LISTES DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

$\theta$  : Le taux de recouvrement

$C_{\text{inb}}$  : La concentration d'inhibiteur dans l'électrolyte

$t$  : Temps en heure

$V_{\text{corr}}$  : La vitesse de corrosion

$E(\%)$  : Efficacité de l'inhibiteur en pourcentage

$T$  : Température absolue en  $K^\circ$

$E_a$  : Energie d'activation du processus de dissolution du métal en  $(KJ. mol^{-1})$

$I$  : Intensité

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1: Les moyens de protection contre la corrosion.....	5
Figure 1.2 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	7
Figure 1.3 : Formule développée du glycérol.....	18
Figure 2.1 : Position de la pièce métallique dans le milieu corrosif.....	22
Figure 2.2 : Dispositif expérimental de la gravimétrie.....	22
Figure 3.1 : La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 25°C.....	25
Figure 3.2 : Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction du temps dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% à 25°C.....	26
Figure 3.3 : Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction de la température dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15%.....	28
Figure 3.4 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du glycérol..	30
Figure 3.5 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion.....	32
Figure 3.6 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'acide sulfurique.....	33
Figure 3.7 : Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% contenant 2,733 mol/L de glycérol.....	35
Figure 3.8 : Variation de Ln(V <sub>corr</sub> ) en fonction de l'inverse de la température.....	36
Figure 3.9 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% en présence du glycérol à 25°C.....	38
Figure 3.10 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% en présence du glycérol à 25°C.....	38
Figure 3.11 : Isotherme d'adsorption de Frimkin de l'acier dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% en présence du glycérol à 25°C.....	39
Tableau 1.1 : Les principaux facteurs de corrosion.....	3
Tableau 1.2. Propriétés physico-chimiques du glycérol.....	19
Tableau 3.1 : La variation de la vitesse de corrosion de l'acier par rapport à la concentration de l'acide sulfurique à 25°C.....	24
Tableau 3.2 : Vitesse de corrosion et temps d'immersion de l'acier dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% à 25°C.....	26
Tableau 3.3 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15%.....	27

Tableau 3.4 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% avec addition du glycérol à 25°C.....	29
Tableau 3.5 : Variation de la vitesse de la corrosion et efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion.....	31
Tableau 3.6 : La variation de la vitesse de corrosion de l'acier par rapport à la concentration de l'acide sulfurique à 25°C.....	32
Tableau 3.7 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% sans et avec addition de l'inhibiteur.....	34
Tableau 3.8 : Energie d'activation de dissolution de l'acier dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% seul et en présence d'inhibiteur.....	36
Tableau 3.9 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% avec addition de 0,1mol/L de KBr et KCl à 25°C.....	40
Tableau 3.10 : Valeurs de la vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% avec addition de 2,733 mol/L de glycérol et 0,1mol/L de KBr et KCl à 25°C .....	41

## INTRODUCTION

L'agressivité des solutions acides employées dans différentes industries et principalement dans le nettoyage et le décapage des surfaces métalliques requiert l'emploi de techniques efficaces pour lutter contre la corrosion des structures métalliques, généralement en acier ordinaire.

L'usage des inhibiteurs chimiques est l'un des moyens les plus pratiques, permettant d'assurer une protection convenable [1-2]. Différents composés chimiques de synthèse, organiques ou inorganiques, sont utilisés comme inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice est essentiellement imputée à la présence en leurs structures de fonctions polaires, d'hétéroatomes (S, O, N etc.), d'hétérocycles et/ou des électrons  $\pi$  [3], considérées comme responsables du processus d'adsorption de ces inhibiteurs conduisant au blocage des sites actifs de corrosion à la surface métallique [4].

Néanmoins, en dépit de leur efficacité remarquable, la plupart des inhibiteurs présentent l'inconvénient d'être fortement toxiques [5], réfractaires et nuisibles à l'environnement. Les restrictions en matière de réglementation environnementale ont conduit progressivement à mettre hors service un nombre considérable de ces composés [6].

En fait, Il a été découvert que les diols simples (éthylène glycol ou du propylène glycol) et les triols (glycérol) fonctionnent en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans des acides organiques et inorganiques concentrés sans neutralisation des acides. Ces inhibiteurs de corrosion ne coûtent pas cher et sont disponible en grandes quantités. Les diols et triols réduisent également l'évaporation de l'acide, et ainsi améliorent l'environnement de travail [7].

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'emploi des inhibiteurs verts [8].

Sa disponibilité, son faible coût et sa non toxicité vont rendre le glycérol un candidat potentiel dans la protection d'aciers en milieu acide.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du glycérol comme inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier ordinaire dans un milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15% par la technique gravimétrique.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres:

- le premier est consacré à une étude bibliographique.
- le second chapitre traite l'aspect expérimental de ce mémoire.
- les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le troisième chapitre.
- la conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

# CHAPITRE 1

## INHIBITION DE LA CORROSION ACIDE DES ACIERS

### 1. Généralités sur la corrosion

#### 1.1. Définition

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [9].

L'étude de la corrosion ne demande pas à être justifiée, les pertes de métaux et le coût des conséquences de la corrosion sont très importants pour tous les pays industrialisés [10]. Les coûts de la corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut. Ces chiffres prennent en compte : le remplacement des matériaux corrodés, les équipements, les réparations et les pertes de production [11].

On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [12]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement.

#### 1.2. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau 1.1)

**Tableau 1.1 : Les principaux facteurs de corrosion.**

<i>Facteurs du milieu Corrosif</i>	<i>Facteurs Métallurgiques</i>	<i>Facteurs définissant les conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs dépendant du temps</i>
- Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression	- Composition de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique	- Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage	- Vieillessement - Tensions mécaniques - Modification des revêtements protecteurs



La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO<sub>2</sub> [13,14].

## **2. La protection contre la corrosion**

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisation particulières, le but recherché est le même: enrayer la dégradation des équipements pour augmenter la durée de leur vie, en empêchant que se produisent les réactions électrochimiques qui entraînent une dissolution et une attaque du métal ; autrement dit, réduire ou même annuler la circulation des électrons de l'anode vers la cathode [15].

### 2.1. Mesures préventives

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification. Des mesures préventives prises au bon moment, permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion et cela sans frais supplémentaires [16].

#### **a) Prévention par un choix judicieux des matériaux**

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau.

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants:

- domaine d'utilisation;
- nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques;
- traitements sélectionnés;
- prix et disponibilité des matériaux [17].

#### **b) Prévention par une forme adaptée des pièces :**

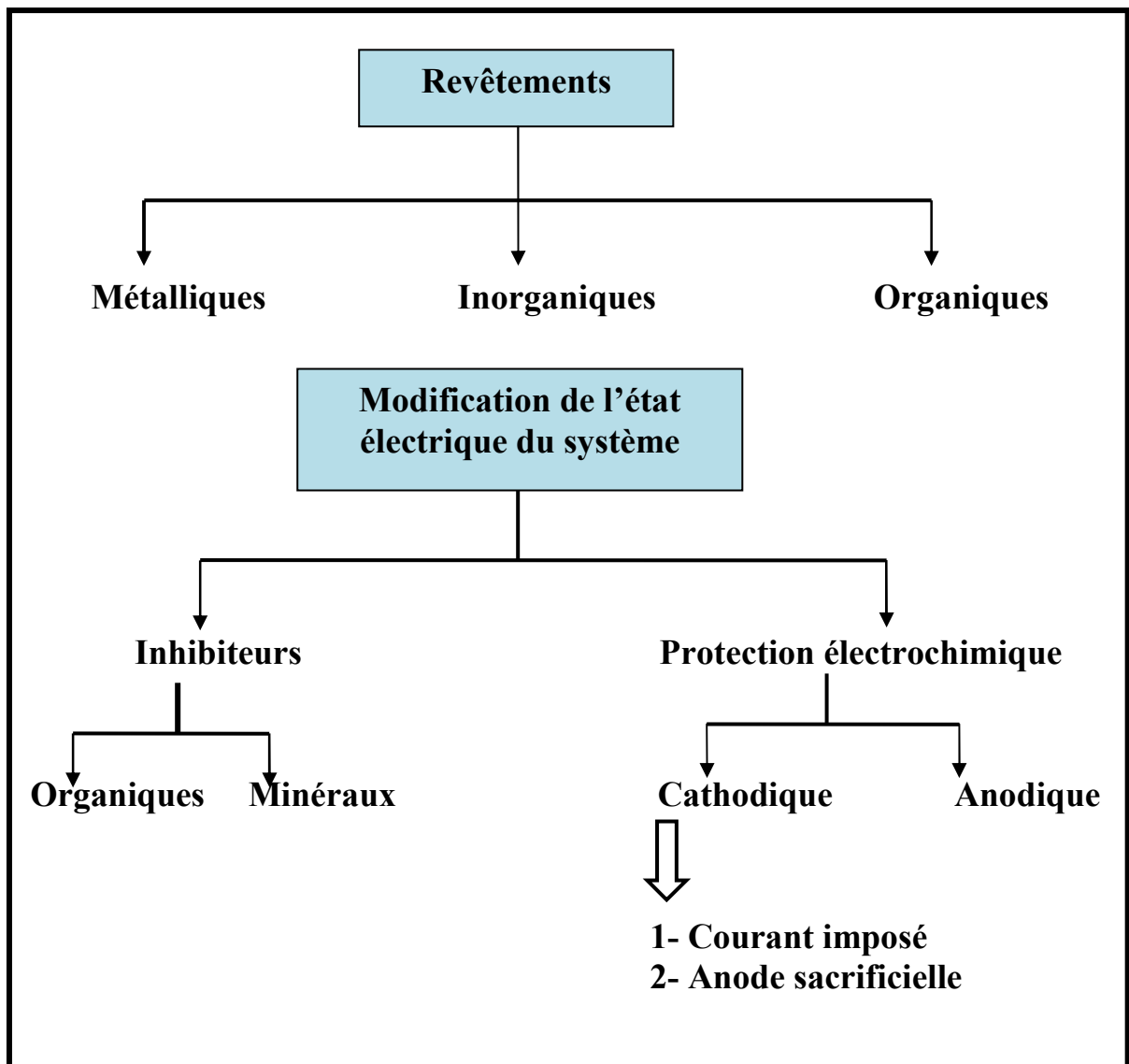
Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie.

## 2.2. Les moyens de protection contre la corrosion

Etant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par:

- Protection par revêtements;
- Protection électrochimique;
- Protection par inhibiteurs de corrosion [17].

Les moyens utilisés sont nombreux. La figure 1.1 indique quels sont ces moyens :



**Figure 1.1:** Les moyens de protection contre la corrosion [18].

### **3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs**

#### 3.1. Les inhibiteurs de corrosion

##### 3.1.1. Définition

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une “substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif” [19].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la “National Association of Corrosion Engineers (NACE)” est la suivante : “un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ” [20].

##### 3.1.2. Propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale, un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux [21].

##### 3.1.3. Utilisation

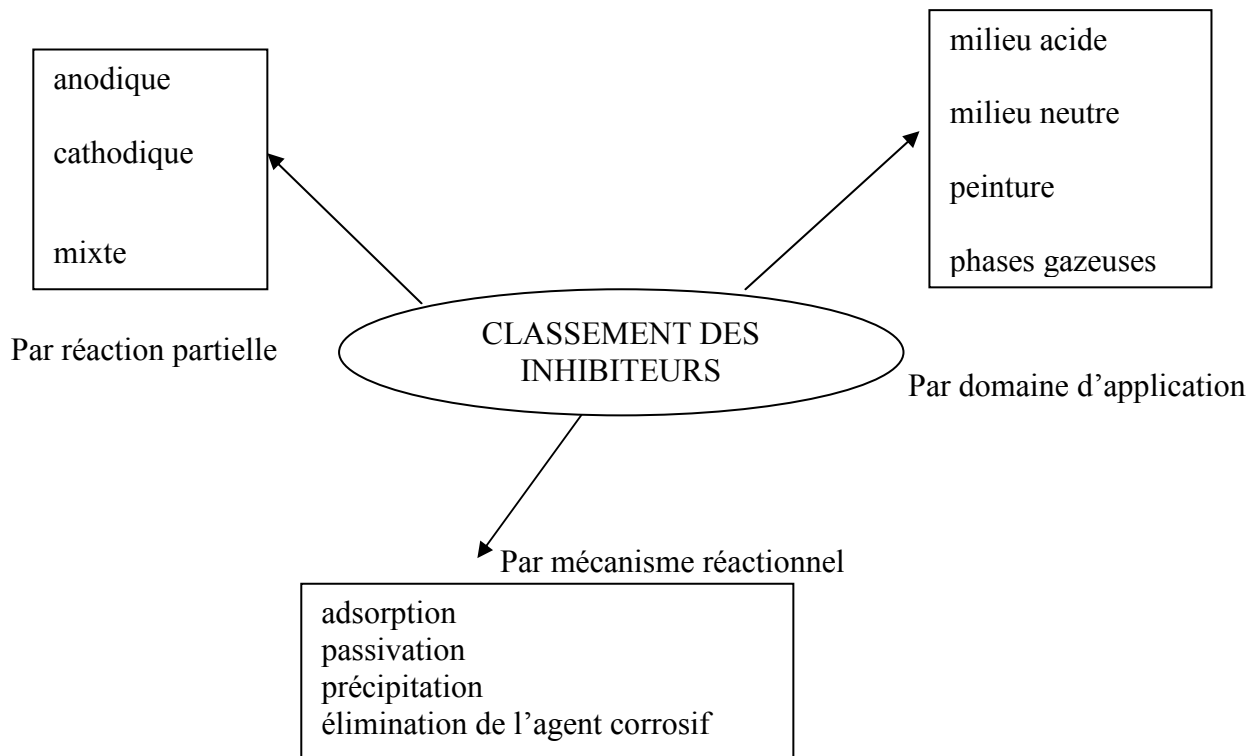
Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. Dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- ✓ Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe [22].

### 3.2. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [19, 23, 23,25]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.



**Figure 1.2 :** Classement des inhibiteurs de corrosion.

#### 3.2.1. Par domaine d'application

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et

en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [23].

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

#### 3.2.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH<sub>2</sub>), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>), sulfonate (-SO<sub>3</sub>H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

#### 3.2.1.2. Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [21, 23,24].

#### 3.2.2. Par réaction partielle

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H<sup>+</sup> en milieu acide), [26].

### 3.2.2.1. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

### 3.2.2.2. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

### 3.2.2.3. Les Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [23].

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives.

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante.

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [27,28].

### 3.2.3. Par mécanisme réactionnel

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la

liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons.

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc [19, 23 ,24].

#### **4. Inhibition de la corrosion par les composés organiques en milieu acide**

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus utilisés sont des molécules de type organique, elles agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse par l'intermédiaire des principaux mécanismes suivants :

- Changement de la structure de double couche à l'interface métal/électrolyte ; les vitesses de réactions électrochimiques sont ainsi affectées [29].
- Formation d'une véritable barrière physique.
- Diminution de la réactivité du métal.
- Participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

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

##### 4.1. Types d'adsorption

Les principaux modes d'adsorption des molécules organiques sont l'adsorption électrostatique (physique) et l'adsorption chimique.

#### 4.1.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type de forces de van der Waals (forces électrostatiques) qui se créent entre les ions ou les dipôles des molécules de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée.

L'adsorption des cations d'inhibiteur peut se faire d'une manière coopérative ou concurrentielle avec les ions halogénures [30]. Dans le cas de l'adsorption coopérative, les ions organiques sont adsorbés sur la surface du métal recouverte par un film d'ions halogènes déjà adsorbés. Dans l'autre cas, les ions du composé organique déplacent les molécules d'eau adsorbées et les remplacent avec les ions halogènes. En outre, la physisorption est un processus relativement rapide, indépendant de la température et caractérisé par une faible énergie d'adsorption.

#### 4.1.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [31]. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons  $\pi$  [31] associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons  $\pi$ ) ou négativement (cation).

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption



et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [32].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant :



Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques.

#### 4.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus sont les isothermes de : Langmuir, Frumkin, Temkin, Freundlich, Flory-Huggins, El awardy...etc.

Parmi les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques on a :

##### a) Isotherme de Langmuir

Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces, et considère une adsorption par blocage géométrique des sites. L'équation de l'isotherme est de la forme :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = k C$$

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [33] :

- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode
- Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène).
- Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat.
- Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface.
- Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

##### b) Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante :

$$\exp(-2a\theta) = K C_{\text{inb}}$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation du taux de recouvrement  $\Theta$  en fonction de  $\ln C_{\text{inb}}$ . Cette variation doit être linéaire.

Les constantes chimiques de vitesse sont fonction de  $\Theta$ , il ya attraction ou répulsion entre espèce adsorbées à la surface. Ou a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K désigne le coefficient d'adsorption et  $C_{\text{inb}}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

c) Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\text{Ln}[\theta/C(\theta - 1)] = \text{Ln}K + 2a\theta$$

Le paramètre a possède les dimensions suivantes : J/mol ou mol/cm<sup>3</sup>, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si a est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si  $a \rightarrow 0$ , l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

d) Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est représentée par l'équation suivante :  $\Theta = KC^{1/n}$

Après réarrangement donne l'expression suivante :

$$\text{Ln } \Theta = \text{Ln } K + 1/n \text{ Ln } C_{\text{inb}}$$

L'isotherme de Freundlich peut représenter par la variation linéaire de Ln  $\theta$  en fonction de Ln  $C_{\text{inb}}$  et n la constante qui prend en compte de l'énergie de liaison.

e) Isotherme d'El Awardy

Cette isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) = k C$$

Après le réarrangement voici cette équation :

$$\text{Ln } (\Theta / 1 - \Theta) = \text{Ln } K + \text{Ln } C_{\text{inb}}$$

On trace linéairement Ln  $(\Theta/1-\Theta)$  en fonction de Ln  $C_{\text{inb}}$ , et k la constante d'équilibre d'adsorption. Ce modèle est utilisé pour étudier la force d'adsorption de la molécule adsorbée sur la surface d'aluminium et la possibilité de formation de multimoléculaire couche d'adsorption.

### f) Isotherme de Flory-Huggins

L'isotherme de Flory-Huggins est représentée par équation suivante :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} = K C$$

Après réarrangement on trouve cette relation :

$$\text{Ln} (\theta / C_{\text{inb}}) = \text{Ln} k + n \text{Ln} (1-\theta) ;$$

Cette variation doit être aussi linéaire :  $(\text{Ln} (\theta / C_{\text{inb}}) = f(\text{Ln} (1-\theta))$ , et la valeur de n représente le nombre de sites d'adsorption.

## **5. Inhibiteurs organiques de décapage**

Les inhibiteurs de décapage et de nettoyage sont utilisés à chaque fois que la préparation de la surface métallique passe par l'élimination de couches de produits de corrosion, en particulier d'oxydes, par dissolution en milieu acide concentré. L'utilisation d'inhibiteurs s'explique par le souci de réduire au minimum la perte en métal pendant la dissolution des oxydes [34, 35, 36]. D'une manière générale, les inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques. Une quantité considérable de ces composés a été étudiée, pour l'essentiel dans le cas du traitement du fer et de l'acier ordinaire [37], et de nombreux produits peuvent être considérés comme raisonnablement efficaces, même si quelques-uns seulement sont utilisés à des fins commerciales.

### 5.1. Conditions d'utilisation des inhibiteurs de décapage

Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dépend d'abord de la nature du matériau métallique à traiter et de l'acide utilisé pour le traitement, ainsi que des conditions dans lesquelles cet acide fonctionne (température, vitesse d'écoulement...).

A côté de leurs propriétés protectrices intrinsèques, les inhibiteurs de décapage ou de nettoyage acide des matériaux métalliques doivent vérifier un certain nombre de critères [38] :

- Ils doivent protéger le métal contre la pénétration de l'hydrogène conduisant à sa fragilisation,
- Ils doivent rester efficaces en présence de quantités croissantes de produits de la dissolution du métal et de ses oxydes dans l'acide : dans le cas du décapage par l'acide sulfurique par exemple, le sulfate ferreux qui s'accumule lors du traitement peut accroître la vitesse de dissolution du métal de manière importante (jusqu'à 70% d'augmentation).

- Les produits de corrosion, lorsqu'ils sont insolubles peuvent également entraîner l'inhibiteur par précipitation, et en diminuer la concentration efficace dans la solution de décapage. Il est alors souhaitable que l'inhibiteur reste efficace à faible concentration, c'est-à-dire que le rapport efficacité /concentration soit grand,
- Outre des propriétés purement inhibitrices de la corrosion, un inhibiteur devrait assurer une bonne mouillabilité à la surface et avoir les propriétés d'un agent moussant. Ces deux propriétés n'étant généralement pas assurées de manière satisfaisante par l'inhibiteur, il est de pratique courante d'ajouter un agent mouillant à la formulation.

## 5.2. Principaux inhibiteurs organiques de décapage

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile.

Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes organiques (N, amine, S et OH). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [39,40]. Comme il a été vu précédemment, les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, S, O, P [9].

## **6. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion**

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Il faut distinguer entre essai à réaliser :

- a) Sur une surface métallique propre.
- b) Surface déjà recouverte par des produits de corrosion.

Certains essais électrochimiques de laboratoire sont difficiles à reproduire, dans des milieux artificiels, par suite de la formation d'une couche de produits, identique à celle formée dans les milieux naturels. Les essais dans les conditions (b) peuvent cependant s'avérer indispensables quand il s'agit d'utiliser l'inhibiteur pour stopper un processus de corrosion déjà établi. Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes suivantes. [41, 42,43].

### 6.1. Méthode par perte de masse

Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués [44], mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Elle consiste à exposer des échantillons de surface  $S$  à un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

### 6.2. Méthode électrochimique

La technique de perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...).

#### 6.2.1. Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique- cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence d'inhibiteurs. Si l'inhibiteur à un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel.

#### 6.2.2. Tracé des courbes transitoires intensité-potentiel

Elle permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode, il peut également en utilisant la partie linéaire des transformations semi- logarithmique  $E=f(\log i)$ , qui permettent d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel). Il faut toutefois rappeler que :

- ❖ Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut désorber à un certain potentiel, etc.

L'interprétation de la courbe  $I=f(E)$  doit être faite en tenant compte de ces possibilités ;

- ❖ Le courant mesuré en présence d'inhibiteur dépend de la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution varie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement  $\theta$ ).

### 6.2.3. Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécule dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

### 6.2.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global.

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode- solution.

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle  $\emptyset$  par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré.

## **7. L'inhibition de la corrosion par le glycérol**

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosive sont toxiques vis à vis des êtres humains et de l'environnement [45]. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations

du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme [45]. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces lacunes ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

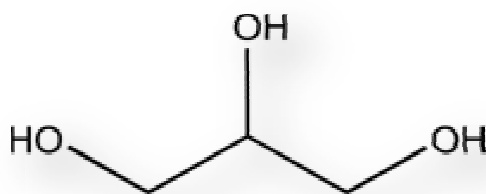
### 7.1. Utilisation du glycérol comme inhibiteur de corrosion

Il a été découvert que les simples diols (éthylène glycol ou propylène glycol) et triols (glycérol) agissent comme inhibiteurs de corrosion dans les acides organiques et inorganiques concentrés sans neutralisation des acides. Ces inhibiteurs de corrosion ne sont pas chers et facilement disponible en grandes quantités. Les diols et triols permettent également de réduire l'évaporation de l'acide, et améliorer ainsi l'environnement de travail [46].

Le glycérol a été utilisé en combinaison avec des inhibiteurs de corrosion connus pour améliorer l'efficacité, mais très peu d'études ont porté sur le glycérol seul comme inhibiteur de corrosion [47].

### 7.2. Généralités sur Le glycérol

Le glycérol (propane-1, 2,3-triol) ou glycérine est un composé organique naturel de formule :  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ . Le glycérol est un liquide sans couleur, inodore, non toxique, visqueux et très hygroscopique. Le nom du glycérol est dérivé du grec « *glykys* » qui signifie « goût sucré ». Le glycérol a été découvert en 1779 par le chimiste suédois Carl W Scheele. En 1823, le chimiste français Eugène Chevreul a démontré que le glycérol faisait partie intégrante de la structure des triglycérides. Le glycérol est totalement soluble dans l'eau et les alcools et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels. Le Tableau 1.2, regroupe les propriétés physico-chimiques du glycérol [48].



**Figure 1.3** : Formule développée du glycérol.

**Tableau 1.2. Propriétés physico-chimiques du glycérol**

Propriétés chimiques		Propriétés physiques	
Formule brute	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	T° fusion	18,2 °C
Masse molaire	92,0938 g·mol <sup>-1</sup>	T° ébullition	(760 mm Hg) 290 °C
Composition molaire	<b>C</b> 39,13 %, <b>H</b> 8,76 %, <b>O</b> 52,12 %	Densité	1,262
pKa <sub>2, 3</sub>	14,32±0,1, 13,68±0,2	Viscosité à 20 °C	1,49 (mPa.s)

### 7.3. Production du glycérol

Aujourd'hui, le glycérol est issu de l'industrie des corps gras et notamment de la synthèse du biodiesel [49].

Comme la production de biodiesel dans le monde entier augmente la production du sous produit glycérol a beaucoup augmenté. Pour chaque gallon (3,78 L) de biodiesel produit environ 0,3 kg de glycérol en résulte. En 2016, le marché mondial du biodiesel devrait être de 37 milliards de gallons, ce qui entraînera par conséquent la production de 11,1 milliards de kilogrammes de glycérol. Cette surabondance en glycérol signifie que de nouvelles utilisations doivent être trouvées ou des procédés de conversion conçus pour le convertir en produits chimiques plus précieux. Trouver de nouvelles utilisations pour le glycérol contribue également à réduire le coût du biodiesel, le facteur principal derrière la baisse des taux de production [47].



## CHAPITRE 2

### METHODES ET MATERIELS

Ce chapitre a pour but de présenter la méthode expérimentale, gravimétrique, utilisée dans ce mémoire. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués, est également donnée.

#### 1. Matériaux

##### 1.1. Matériau utilisé

Le matériau utilisé comme électrode de travail dans cette étude est un acier ordinaire dont la composition chimique et massique est donnée dans le tableau 2.1

**Tableau 2.1 : Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier ordinaire.**

Eléments	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	Fe
% massique	0,117	0,0068	1,10	0,014	0,014	0,045	0,047	0,035	0,026	98,5952

##### 1.2. Milieu électrolytique

L'électrolyte est une solution acide préparée à partir d'une solution commerciale, acide sulfurique (98%) et de l'eau distillée.

##### 1.3. Composé utilisé

Le composé testé dans cette étude est le glycérol commercial  
L'intervalle des concentrations utilisées pour le glycérol est entre 0,546 à 4,374 mol/l.

#### 2. Dispositifs et protocoles expérimentaux

##### 2.1. Méthode par perte de masse

Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

### 2.1.1. Dispositifs

- un bain marie (Memmert) a été utilisé pour le maintien de l'électrolyte à la température désirée.
- des béchers de 100 mL.
- des pinces en plastique utilisés pour maintenir les échantillons.
- des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (220, 280, 400, 600, 1000 et 1200) utilisés pour le polissage des échantillons.
- une balance de précision.

### 2.1.2. Protocoles de la mesure gravimétrique

#### 2.1.1.1. Préparation de l'échantillon

Les étapes sont préparées comme suit :

- Polissage : les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante (du grain 220 jusqu'au 1200).



- les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'acétone et séchés.

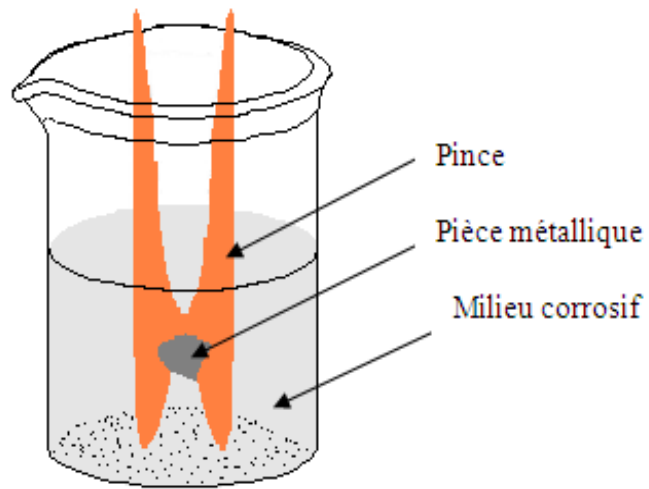
#### 2.1.1.2. Protocole

Afin de déterminer l'efficacité d'inhibition de la corrosion acide de notre acier par le glycérol, la gravimétrie a été employée. Cette méthode ne nécessite pas un appareillage important. Son principe consiste à mesurer la masse avant et après immersion dans le milieu agressif en présence et en absence du glycérol.

Les dimensions des échantillons d'alliage utilisés sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse digital. Les éprouvettes sont des parallélépipèdes de dimensions (x\*y\*z).

Les pièces métallique, fixées avec des pinces en plastique, sont introduites dans des béchers de 50 ml contenant une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15%, sans et avec le glycérol dans différentes conditions opératoires (voir figure 2.1). La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée

est la moyenne des essais plus proches effectué dans les mêmes conditions. Le schéma du montage utilisé est illustré sur la figure 2.1.



**Figure 2.1** : Position de la pièce métallique dans le milieu corrosif



**Figure 2.2** : Dispositif expérimental de la gravimétrie

### 2.1.1.3. Mesure de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminée par la formule suivante:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (g/cm^2 \cdot h) \quad (2.1)$$

Avec

$\Delta m$  : la perte de masse en g ( $\Delta m = m_0 - m_1$ )

$m_0$  (g) : la masse de l'échantillon avant l'essai.

$m_1$  (g) : la masse de l'échantillon après l'essai.

$S$  : la surface exposée en  $cm^2$ .

$t$  : le temps d'exposition dans la solution en heure.

### 2.1.1.4. L'efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice (E%) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante:

$$E(\%) = \left[ 1 - \frac{V_{corr}}{V_{corr}^0} \right] \times 100 \quad (2.2)$$

Dans laquelle  $V_{corr}$  et  $V_{corr}^0$  représentent les vitesses moyennes de corrosion de matériau étudié respectivement en présence et en l'absence d'inhibiteur.

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'efficacité d'inhibition, contre la corrosion de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% en utilisant le glycérol. Dans notre travail nous avons utilisé la technique de la perte de poids.

La technique a pour but d'étudier différents paramètres qui influent sur l'inhibition de la corrosion en présence du glycérol, notamment la concentration, le temps d'immersion et la température.

#### 1. Etude en absence d'inhibiteur

##### 1.1. L'effet de la concentration de l'acide

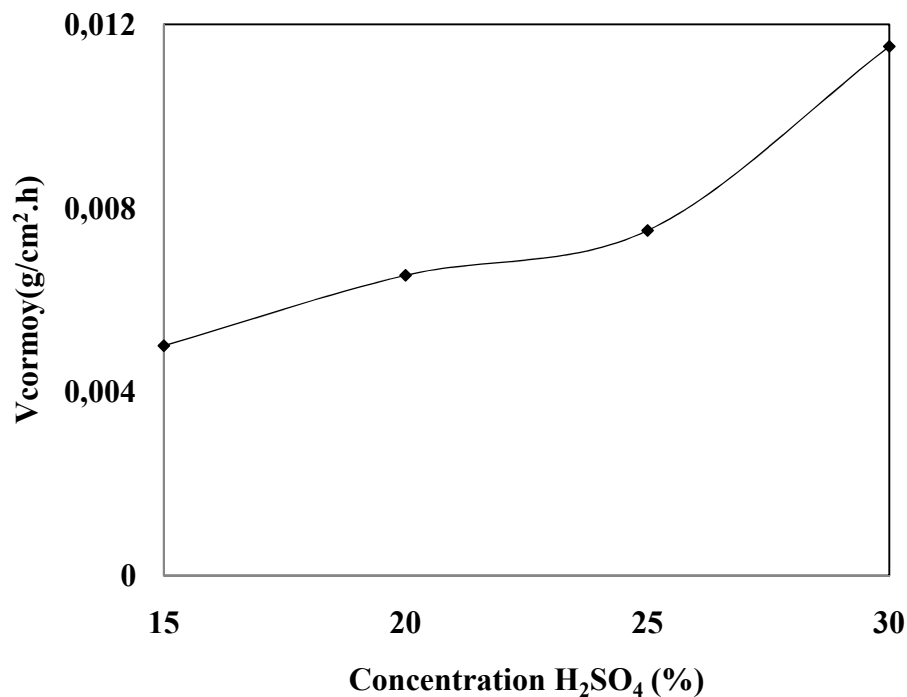
Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la concentration de l'acide sulfurique sur la corrosion du métal, pour cela on a testé les quatre concentrations suivantes : 15, 20, 25 et 30%. La vitesse de corrosion est déterminée après 1h d'immersion, à une température de 25°C.

Le tableau 3.1 donne les valeurs de la vitesse de la corrosion ( $V_{corr}$ ) en fonction de la concentration massique de l'acide.

**Tableau 3.1 : Les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'acide sulfurique à 25°C.**

C (%)	mi (g)	mf (g)	$\Delta m$ (g)	S (cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (g/cm <sup>2</sup> .h)	$V_{corr}$ moy (g/cm <sup>2</sup> .h)
15	17,4748	17,4224	0,0524	10,2922	0,0050	0,0050
	17,7098	17,6587	0,0511	10,3998	0,0049	
20	20,6983	20,62	0,0783	11,5922	0,0067	0,0065
	20,7808	20,7075	0,0733	11,5862	0,0063	
25	20,6421	20,553	0,0891	11,4728	0,0077	0,0075
	20,7013	20,618	0,0833	11,4786	0,0072	
30	19,8463	19,713	0,1333	11,2594	0,0118	0,0115
	20,2423	20,1162	0,1261	11,2594	0,0112	

Selon les résultats obtenus, nous avons montré que la vitesse de corrosion augmente lorsque la concentration de l'acide  $H_2SO_4$  augmente. La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du nombre de protons de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution, augmente l'agressivité du milieu.



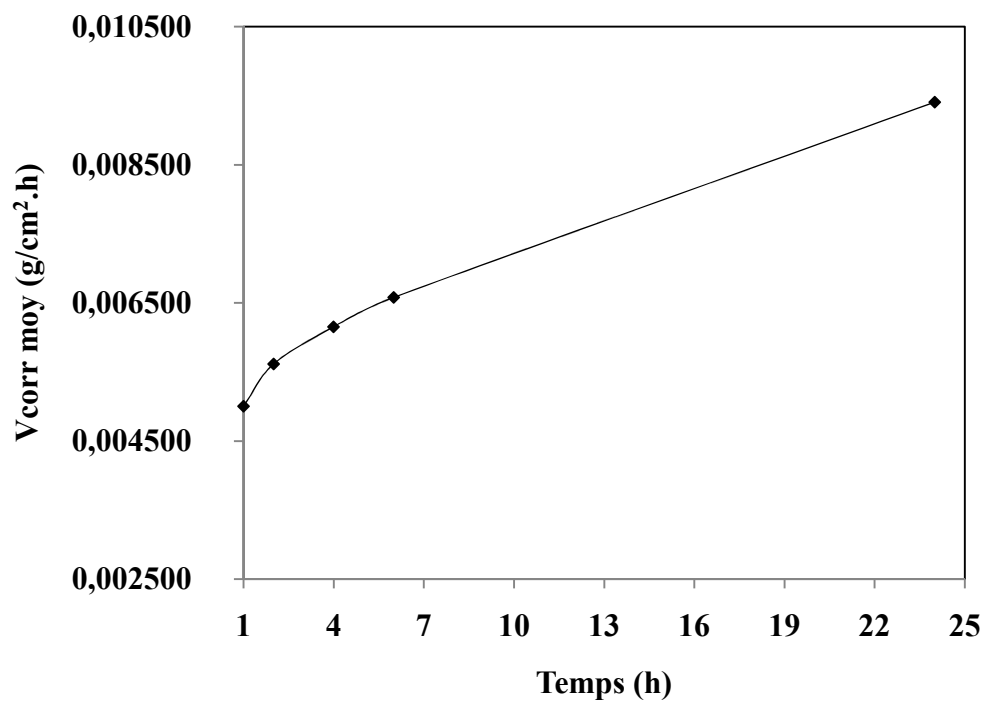
**Figure 3.1 :** La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de l'acide  $H_2SO_4$  à 25°C.

### 1.2. L'effet du temps d'immersion

Parmi les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion de l'acier, nous citons le facteur du temps d'immersion, donc pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier à savoir 1h, 2h, 4h, 6h et 24h en milieu  $H_2SO_4$  15%. L'analyse des résultats de tableau 3.2 et la figure 3.2 montre que la vitesse de corrosion de l'acier augmente rapidement avec le temps d'immersion.

**Tableau 3.2 : Les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% à 25°C à différents temps d'immersion.**

t (h)	mi (g)	mf (g)	Δm (g)	S (cm <sup>2</sup> )	Vcorr (g/cm <sup>2</sup> .h)	Vcorr moy (g/cm <sup>2</sup> .h)
1	17,4748	17,4224	0,0524	10,2922	0,0050	0,0050
	17,7098	17,6587	0,0511	10,3998	0,0049	
2	15,6138	15,509	0,1048	9,5388	0,0054	0,0056
	17,1865	17,0701	0,1164	10,152	0,0057	
4	13,7779	13,5645	0,2134	8,77	0,0060	0,0061
	12,7312	12,5234	0,2078	8,347	0,0062	
6	15,9263	15,5513	0,375	9,6328	0,0064	0,0065
	16,6515	16,25	0,4015	10,0414	0,0066	
24	10,3096	8,6706	1,639	7,2466	0,0094	0,0094
	8,1784	6,806	1,3724	6,0886	0,0093	



**Figure 3.2 :** Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction du temps dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% à 25°C.

### 1.3. L'effet de la température

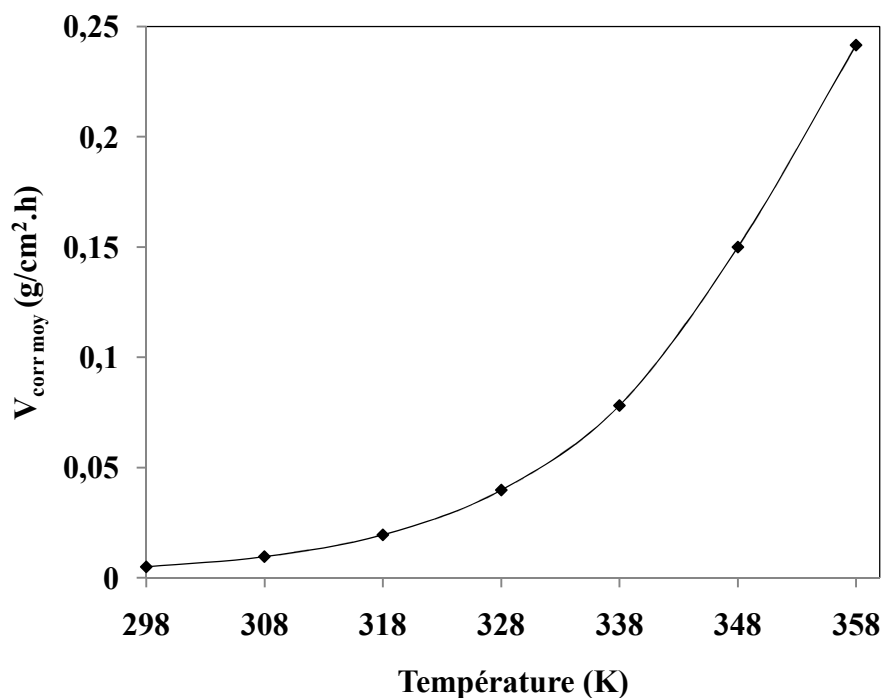
En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente. Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons réalisé une série de mesures que nous présentons dans le tableau 3.3

**Tableau 3.3 : Valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes températures en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15%.**

T (K)	mi (g)	mf (g)	$\Delta m$ (g)	S (cm <sup>2</sup> )	Vcorr (g/cm <sup>2</sup> .h)	Vcorr moy (g/cm <sup>2</sup> .h)
298	17,4748	17,4224	0,0524	10,2922	0,0050	0,0050
	17,7098	17,6587	0,0511	10,3998	0,0049	
308	20,6501	20,5403	0,1098	11,4767	0,0095	0,0095
	20,8069	20,6948	0,1121	11,64	0,0096	
318	19,2873	19,0743	0,213	10,9892	0,0193	0,0195
	19,6593	19,4389	0,2204	11,1542	0,0197	
328	19,7124	19,2662	0,4462	11,1486	0,0400	0,0398
	20,0221	19,5762	0,4459	11,2646	0,0395	
338	19,8363	18,9636	0,8727	11,2006	0,0779	0,0782
	19,3719	18,5085	0,8634	10,9952	0,0785	
348	19,6601	18,0223	1,6378	10,8892	0,1504	0,1499
	18,9118	17,2849	1,6269	10,8796	0,1495	
358	13,7314	11,555	2,1764	8,8552	0,2457	0,2416
	12,698	10,6073	2,0907	8,801	0,2375	

Selon les résultats obtenus, on remarque que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, car la température accélère la cinétique des réactions de la corrosion.





**Figure 3.3 :** Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction de la température dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15%.

## 2. Etude de la corrosion en présence d'un inhibiteur

Dans cette partie nous avons étudié l'effet du glycérol sur la corrosion de l'acier en milieu acide. Pour cela, nous avons étudié l'influence de la concentration sur la corrosion de l'acier.

Les conditions expérimentales utilisées sont :

- concentration de l'acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15%
- la température de la solution 25°C
- le gamme de concentration du glycérol entre 0,546mol/l à 4,374 mol/l.

### 2.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 1 heure d'immersion, à une température de 25°C.

Le tableau 3.4 donne les valeurs de la vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) et le pourcentage de l'efficacité inhibitrice (E%) calculée par gravimétrie pour différentes concentrations du glycérol en milieu sulfurique 15%.

**Tableau 3.4 : Les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% à 25°C à différentes concentrations du glycérol.**

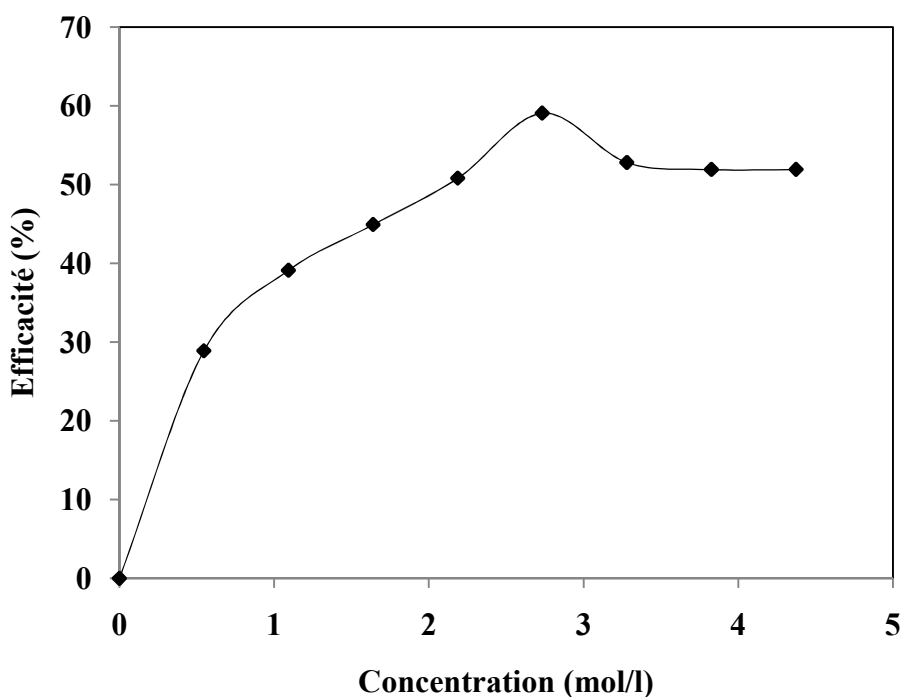
C (mol/l)	mi (g)	mf (g)	Δm (g)	S (cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (g/cm <sup>2</sup> .h)	V <sub>corr moy</sub> (g/cm <sup>2</sup> .h)	E(%)
0	17,4748	17,4224	0,0524	10,2922	0,0050	0,0050	0
	17,7098	17,6587	0,0511	10,3998	0,0049		
0,546	18,5926	18,5543	0,0383	10,7242	0,0035	0,0035	28,90
	17,5465	17,51	0,0365	10,304	0,0035		
1,093	18,0178	17,986	0,0318	10,4604	0,0030	0,0030	39,12
	13,0323	13,0064	0,0259	8,4888	0,0030		
1,64	16,7944	16,7671	0,0273	9,9846	0,0027	0,0027	44,92
	16,5103	16,4827	0,0276	9,9412	0,0027		
2,187	18,0405	18,0145	0,026	10,459	0,0024	0,0024	50,81
	17,1665	17,1418	0,0247	10,142	0,0024		
<b>2,733</b>	17,0083	16,9874	0,0209	10,0926	0,0020	0,0020	<b>59,07</b>
	18,381	18,3595	0,0215	10,6208	0,0020		
3,28	17,4287	17,4046	0,0241	10,252	0,0023	0,0023	52,80
	16,7621	16,7383	0,0238	10,035	0,0023		
3,827	16,5512	16,5275	0,0237	9,9342	0,0023	0,0024	51,91
	16,9482	16,9237	0,0245	10,0998	0,0024		
4,374	17,4679	17,4425	0,0254	10,1994	0,0024	0,0024	51,92
	16,8063	16,783	0,0233	10,0446	0,0023		

A partir des résultats obtenus dans le tableau 4.4 nous pouvons faire les remarques suivantes :

L'addition du glycérol au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) de l'acier. Cette diminution de ( $V_{\text{corr}}$ ) est probablement due à l'adsorption du glycérol à la surface métallique.

L'analyse des résultats du tableau 4.4 nous montre clairement que le glycérol possède une activité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  15%. Notamment, il existe une concentration critique pour laquelle l'efficacité de l'inhibiteur atteint une valeur maximale, au-delà, elle diminue. En effet, une concentration de 2,733 mol/L, présente une efficacité d'environ 59 %.

La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en glycérol. Ce comportement pourrait être attribué à l'interaction du glycérol avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal. L'adsorption du glycérol métallique peut être attribuée aux atomes d'oxygène qui fournissent leur paire électronique au métal en présence des sites actifs à la surface métallique et faire des liaisons entre eux.



**Figure 3.4 :** Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du glycérol.

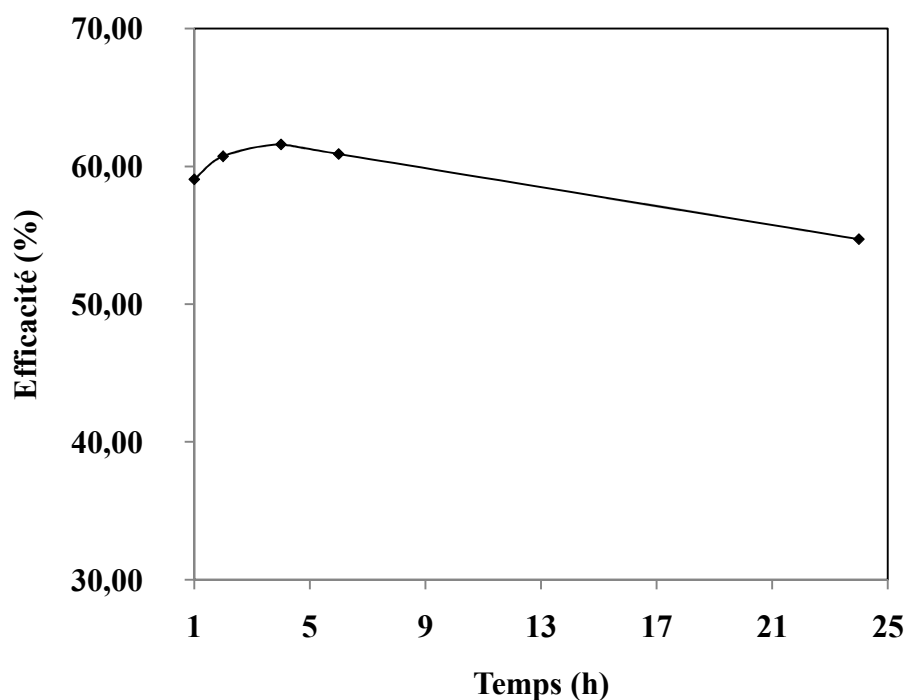
## 2.2. Influence du temps d'immersion

Compte tenu de l'importance de ce paramètre, nous avons tracé la courbe de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion. Le choix de la concentration (2,733 mol/L) en glycérol est justifié par le fait qu'à cette concentration, la valeur de l'efficacité est maximale.

**Tableau 3.5 : Les valeurs de la vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice à différents temps d'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% à 25°C.**

t (h)	mi (g)	mf (g)	Δm (g)	S (cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (g/cm <sup>2</sup> .h)	V <sub>corr moy</sub> (g/cm <sup>2</sup> .h)	E(%)
1	17,0083	16,9874	0,0209	10,0926	0,0020	0,0020	59,07
	18,381	18,3595	0,0215	10,6208	0,0020		
2	17,2578	17,2128	0,045	10,1994	0,0022	0,0022	60,73
	16,6658	16,622	0,0438	9,943	0,0022		
4	16,5214	16,4306	0,0908	9,9958	0,0022	0,0023	61,60
	15,2701	15,1779	0,0922	9,3878	0,0024		
6	16,9191	16,7629	0,1562	10,0472	0,0025	0,0025	60,90
	16,1897	16,0406	0,1491	9,7412	0,0025		
24	9,1197	8,422	0,6977	6,5212	0,0044	0,0042	54,72
	10,4471	9,7175	0,7296	7,4856	0,0040		

Il apparait que la vitesse de corrosion en présence du glycérol est nettement plus faible qu'en son absence et varie pratiquement très peu avec le temps d'immersion dans l'intervalle du temps [1-6h], Cela traduit la stabilité de la couche adsorbée du glycérol dans le temps. L'action du glycérol semble être indépendante du temps d'immersion dans cet intervalle. Mais après vingt quatre heures d'immersion la vitesse croit remarquablement et l'efficacité diminue, ce qui interprète la désorption de l'inhibiteur déjà adsorbé.



**Figure 3.5 :** Variation de l'efficacité inhibitrice du glycérol en fonction du temps d'immersion.

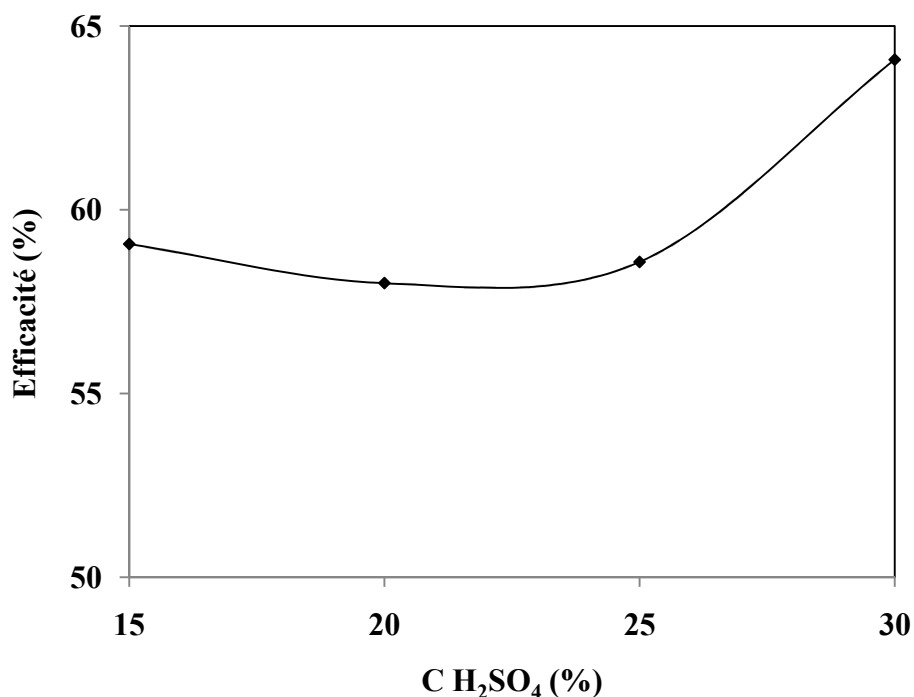
### 2.3. L'effet de la concentration de l'acide

L'effet de la concentration de l'acide sur le pouvoir inhibiteur du glycérol est représenté sur le tableau 3.6.

**Tableau 3.6 :** La variation de la vitesse de corrosion de l'acier par rapport à la concentration de l'acide sulfurique à 25°C.

C (%)	mi (g)	mf (g)	$\Delta m$ (g)	S (cm <sup>2</sup> )	Vcorr (g/cm <sup>2</sup> .h)	Vcorr moy (g/cm <sup>2</sup> .h)	E(%)
15	17,0083	16,9874	0,0209	10,0926	0,0020	0,0020	59,07
	18,381	18,3595	0,0215	10,6208	0,0020		
20	20,3529	20,321	0,0319	11,3718	0,0028	0,0027	58,00
	20,3785	20,3478	0,0307	11,4196	0,0026		
25	20,4201	20,3842	0,0359	11,3664	0,0031	0,0031	58,58
	20,8402	20,8047	0,0355	11,5862	0,0030		
30	20,6037	20,5578	0,0459	11,4196	0,0040	0,0041	64,09
	20,3766	20,328	0,0486	11,4248	0,0042		

En présence du glycérol, il s'avère clair que la vitesse de corrosion est réduite d'une façon notable et évolue légèrement avec la variation de la concentration en acide. L'augmentation de la concentration du milieu électrolytique favorise l'adsorption du glycérol sur la surface de l'acier.



**Figure 3.6 :** Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'acide sulfurique.

#### 2.4. L'effet de la température

La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs. Le mécanisme d'inhibition est amélioré partiellement aux températures élevées.

Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion et le pouvoir inhibiteur du composé étudié, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 25-85 °C à l'aide des mesures gravimétriques. Nous avons choisi la concentration (2,733 mol/l) de glycérol car la valeur de l'efficacité est maximale à cette concentration. Les

valeurs de la vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ), l'efficacité inhibitrice ( $E\%$ ), le taux de recouvrement ( $\theta$ ) de l'inhibiteur en fonction de la température sont données dans le tableau 3.7

Avec

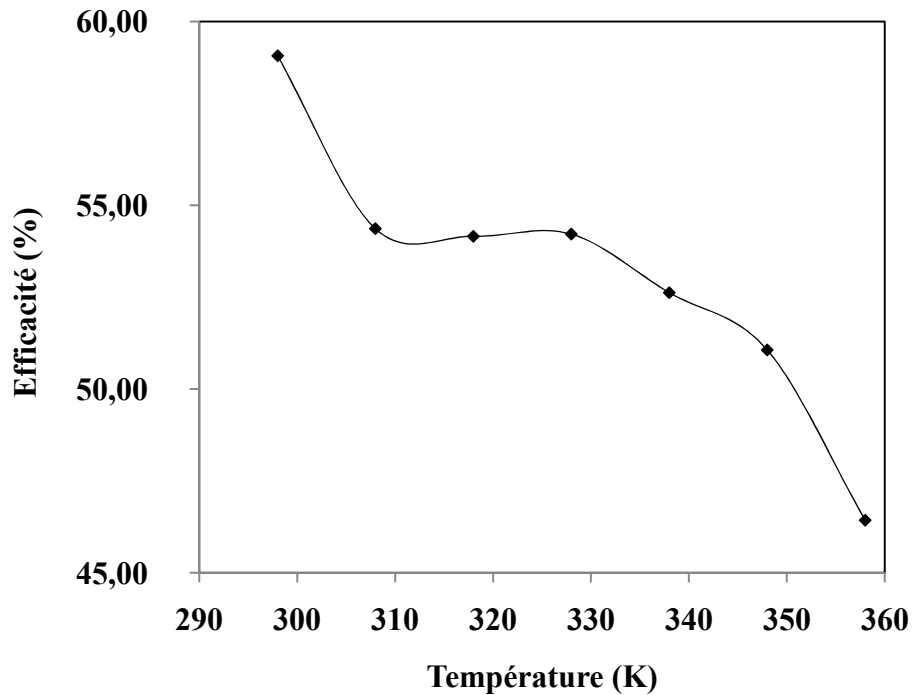
$$\theta = \frac{E (\%)}{100} \quad (3.1)$$

**Tableau 3.7 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15% avec addition de l'inhibiteur.**

T (K)	mi (g)	mf (g)	$\Delta m$ (g)	S ( $\text{cm}^2$ )	Vcor ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ )	Vcormoy ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ )	E(%)	$\theta$
298	17,0083	16,9874	0,0209	10,0926	0,0020	0,0020	59,07	0,59
	18,381	18,3595	0,0215	10,6208	0,0020			
308	21,0257	20,9749	0,0508	11,5862	0,0043	0,0043	54,37	0,54
	20,8736	20,8234	0,0502	11,4728	0,0043			
318	19,9198	19,8198	0,1	11,2068	0,0089	0,0089	54,16	0,54
	20,3202	20,2172	0,103	11,4192	0,0090			
328	20,914	20,7065	0,2075	11,5862	0,0179	0,0182	54,22	0,54
	20,3918	20,18	0,2118	11,4256	0,0185			
338	19,0604	18,657	0,4034	10,8856	0,0370	0,0370	52,62	0,52
	18,9107	18,509	0,4017	10,8392	0,0370			
348	18,6851	17,9018	0,7833	10,7814	0,0726	0,0733	51,07	0,51
	19,3343	18,5236	0,8107	10,9382	0,0741			
358	12,3962	11,3125	1,0837	8,62	0,1257	0,1294	46,44	0,46
	11,7983	10,7894	1,0089	7,576	0,1331			

A partir des résultats obtenus nous constatons que :

- Même en présence du glycérol, la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement diminue montrant un phénomène de désorption.



**Figure 3.7 :** Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>15% contenant 2,733 mol/l de glycérol.

La Figure 3.8 illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.

Nous remarquons d'après la Figure.3.8 qu'en absence ou en présence du glycérol la courbe

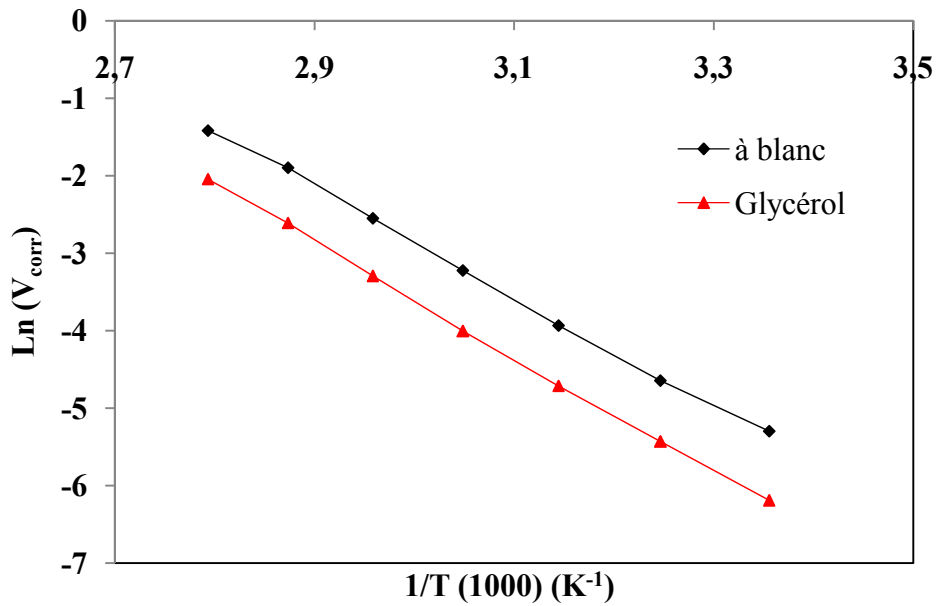
$\text{Ln } V_{\text{corr}} = f(1/T)$  suit la loi d'Arrhénius :

$$V_{\text{corr}} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.4)$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $K$  une constante,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue et  $V_{\text{corr}}$  la vitesse de corrosion.

Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius.les valeurs de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) sans et avec addition du glycérol sont données dans le tableau 3.8





**Figure 3.8** Variation de  $\text{Ln}(V_{\text{corr}})$  en fonction de l'inverse de la température.

**Tableau 3.8 : Energie d'activation de dissolution de l'acier dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15% seul et en présence d'inhibiteur.**

Composé	$E_a$ (kJ .mol <sup>-1</sup> )
Blanc	58,71
Glycérol	61,80

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence ( $E_a^i$ ) ou non ( $E_a$ ) [50]. Il distingue

1. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i > E_a$ , qui s'adsorbe sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

2. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i < E_a$ . Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).

Gomma rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces [51].

Putilova et Coll. Considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption : à des faibles

températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température [52].

3. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i = E_a$ . Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

Le tableau 3.8 rassemble les valeurs de  $E_a$  sans et avec inhibiteur à sa concentration optimale. En fait, la valeur d' $E_a$  en présence de l'inhibiteur est supérieure à la valeur d' $E_a$  obtenue pour la solution corrosive seule. Ce qui traduit que l'inhibiteur étudié s'adsorbe sur la surface métallique par des liaisons de nature électrostatiques (physisorbé à la surface de l'électrode).

### 2.5. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme de la réaction électrochimique.

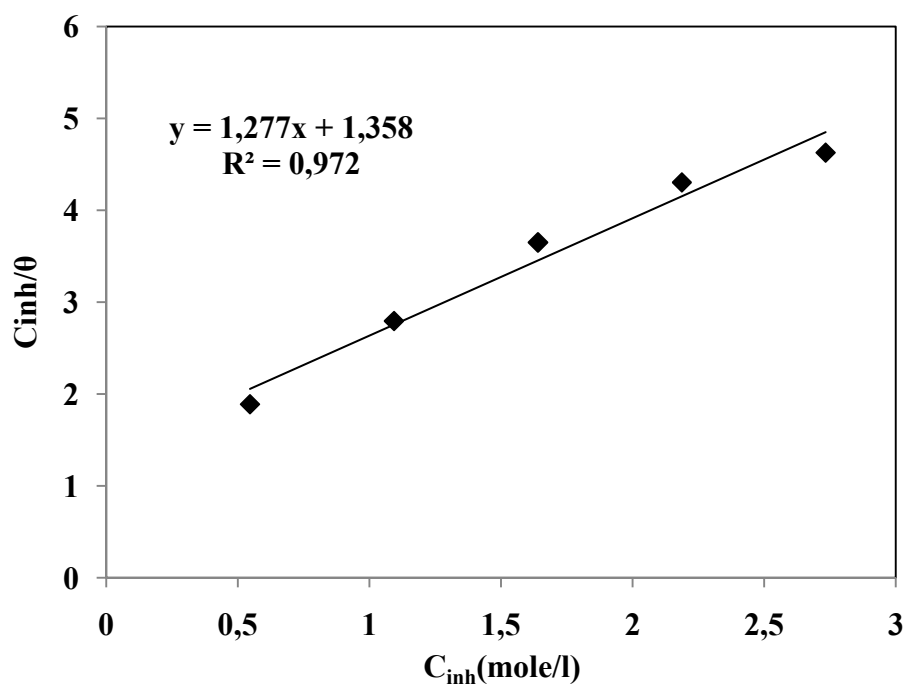
Les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations d'inhibiteur obtenues à partir des mesures de perte de poids dans le domaine de température étudiée (25°C) (Tableau 3.4), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption d'inhibiteur. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Framkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (figure 9, 10, 11). Ces isothermes d'adsorption ont été utilisées pour d'autres inhibiteurs. Selon ces isothermes,  $\theta$  est relié à la concentration en inhibiteur ( $C_{inh}$ ) par l'équation suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir})$$

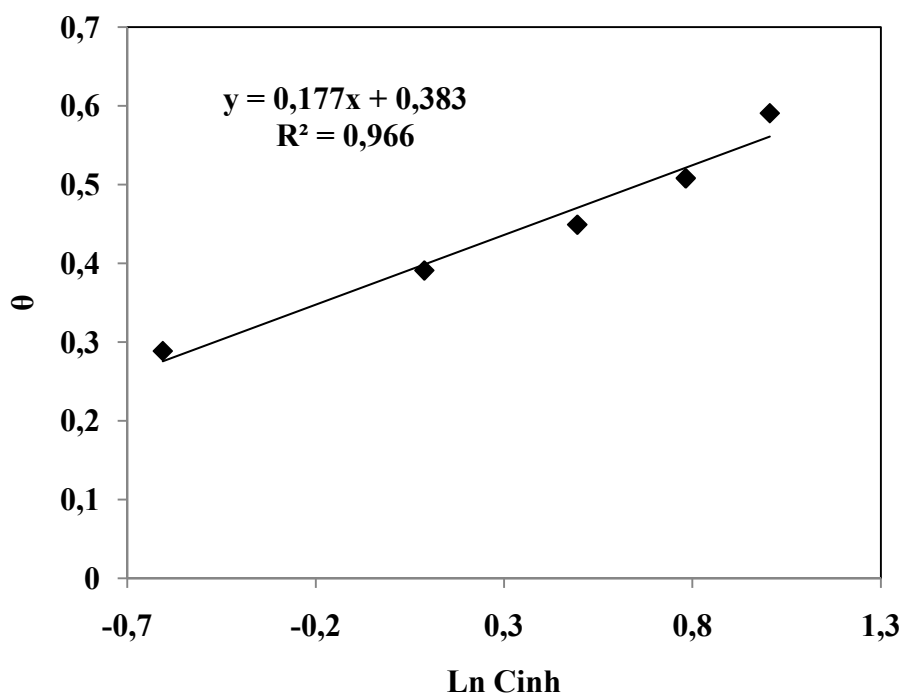
$$\exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Temkin})$$

$$\frac{1-\theta}{\theta} \exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de framkin})$$

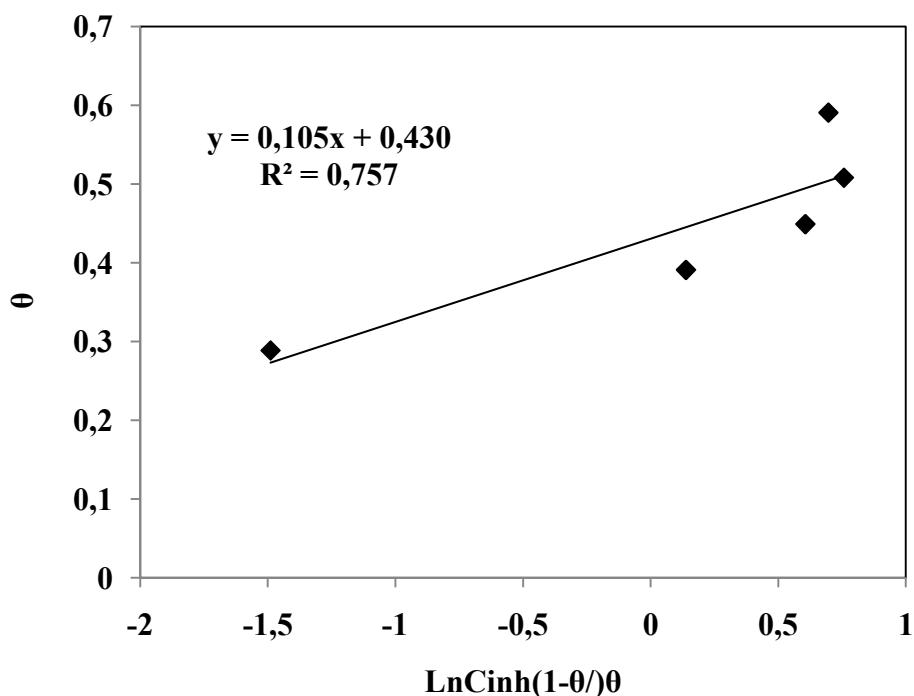
Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $K$  est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et ( $C_{inh}$ ) la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.



**Figure 3.9 :** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans  $H_2SO_4$  15% en présence du glycérol à  $25^\circ C$ .



**Figure 3.10 :** Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans  $H_2SO_4$  15% en présence du glycérol à  $25^\circ C$ .



**Figure 3.11** : Isotherme d'adsorption de Frimkin de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% en présence du glycérol à 25°C.

Les valeurs de  $\theta$  sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Pour choisir l'isotherme d'adsorption convenablement nous avons utilisé le coefficient de corrélation ( $R^2$ ).

La courbe Cinh /  $\theta$  en fonction de la concentration est linéaire pour le glycérol (figure 3.9), cela montre que l'adsorption du glycérol sur la surface de l'acier en milieu sulfurique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

## 2.6. L'effet des halogénures sur le pouvoir inhibiteur du glycérol

### 2.6.1. Étude du pouvoir inhibiteur des halogénures

L'étude de l'action inhibitrice des KBr et KCl sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu sulfurique 15% à 25°C, est réalisée par gravimétrie pour une durée d'immersion de 1 heure. Le tableau 3.9 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) et de l'efficacité inhibitrice (E%) pour une concentration de KBr et KCl (0,1M).

**Tableau 3.9 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% avec addition de 0,1mol/L de KBr et KCl à 25°C.**

Composé	mi (g)	mf (g)	$\Delta m$ (g)	S (cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (g/cm <sup>2</sup> .h)	V <sub>corr</sub> moy (g/cm <sup>2</sup> .h)	E(%)
Blanc	17,4748	17,4224	0,0524	10,2922	0,0050	0,0050	0
	17,7098	17,6587	0,0511	10,3998	0,0049		
KCl	12,1021	12,0842	0,0179	7,9224	0,0022	0,0022	55,75
	11,0758	11,0602	0,0156	7,1982	0,0021		
KBr	14,1278	14,1129	0,0149	8,4384	0,0017	0,0017	64,56
	10,6535	10,6403	0,0132	7,4176	0,0017		

D'après les résultats obtenus nous pouvons faire les remarques suivantes

L'addition de KBr et KCl en milieu corrosif s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion. En effet, l'efficacité du KBr atteint une valeur de 64,56% en présence de 0.1mol/L du KBr. En revanche, en présence de la même concentration en KCl ne dépasse pas 55,75%. Cette différence d'efficacité est généralement attribuée à la forte tendance d'adsorption des ions bromure (Br<sup>-</sup>) comparé aux ions chlorure (Cl<sup>-</sup>) [53,54].

#### 2.6.2. Etude de l'effet de synergie

L'addition des ions halogénures à la solution corrosive est une méthode pratique et courante pour améliorer les propriétés inhibitrices d'un composé organique, particulièrement en milieu sulfurique [54,55]. Dans cette optique, l'étude de la résistance à la corrosion de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% par le glycérol en présence de sels d'halogénure, notamment le bromure de potassium (KBr) et le chlorure de potassium (KCl), a été réalisé à l'aide de la technique de gravimétrie.

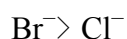
L'étude de l'action inhibitrice du glycérol, en présence de différents halogénures tels que KBr, KCl, sur la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique est effectuée à 25°C pour une durée d'immersion de 1 heure. Les résultats obtenus sont données dans le tableau 3.10

**Tableau 3.10 : Valeurs de la vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% avec addition de 2,733 mol/L de glycérol et 0,1mol/L de KBr et KCl à 25°C.**

Composé	mi (g)	mf (g)	Δm (g)	S (cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (g/cm <sup>2</sup> .h)	V <sub>corr</sub> moy (g/cm <sup>2</sup> .h)	E(%)
Glycérol	17,0083	16,9874	0,0209	10,0926	0,0020	0,0020	59,07
	18,381	18,3595	0,0215	10,6208	0,0020		
KCl	10,6958	10,6879	0,0079	7,4772	0,0010	0,0010	78,76
	10,6328	10,6246	0,0082	7,675	0,0010		
KBr	14,315	14,3086	0,0064	9,001	0,0007	0,0007	85,83
	15,852	15,8452	0,0068	9,6232	0,0007		

Au vu des résultats obtenus nous remarquons que :

L'efficacité inhibitrice augmente avec la combinaison (inhibiteurs+halogénures). Cette augmentation est traduite par l'effet synergétique des halogénures. L'effet synergétique entre les inhibiteurs et KBr ou KCl, peut être expliqué par le fait que l'addition de KBr et KCl stabilisent l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier, cette stabilisation résulte des interactions entre les molécules des inhibiteurs et les ions Br<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>, en particulier en présence des Br<sup>-</sup>. L'efficacité inhibitrice évolue dans l'ordre suivant :



Ceci est en bon accord avec les résultats trouvés par Hackerman et coll. [55] et Feng et Coll. [54]. Ce résultat peut être attribué à la différence de degré d'adsorption des anions à la surface métallique en créant des dipôles orientés et augmentent par conséquent l'adsorption des cations organiques sur ces dipôles [56].

## Références bibliographiques

- [1]:E.E., oguzie, “Adsorption and corrosion inhibitive properties of azadirachaindica in acid solutions”, *Pigments and ResinTechnology* , 35 (2006) 334-340.
- [2] : Y-W. Kim, K. Chung,S-H. Yoo, S-Y. Baik, J-S. Kim, Syntesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based vegetable oil, *Corros. Sci.* 59 (2012) 42-54.
- [3] :M.A. Quraishi, D. Djamal, inibition of mildsteel corrosion in the presence of fatty acid triazoles, *J. Appl. Electrochem.*32 (2002) 425.
- [4]: P.R. Roberge, *Corrosion inhibitors, handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1999.
- [5] :S.A. Umoren, O. Ogbobe, E.E. Ebenso and U.J. Ekpe, « Effect of halide ions on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium using polyvinyl alcohol » *Pigment & Resin Technol.* 35 (2006) 284-292.
- [6]: I.B. Obot, N.O.Obi-egbedi,“ Ginseng root: a new efficient and effective eco-friendly corrosion inhibitor for aluminium alloy of type AA 1060 in hydrochloric acid solution”, *Int. J.Electrochem.Sci.* 4 (2009) 1277-1288.
- [7]: Myrvold BO, Sandersen GK, Stylo T, Buvarp R, Seljebakken KB, Fredheim GE. Corrosion inhibitor containing diols and and/or triols for metals in organic and inorganic acids. WO patent 035341, 2009
- [8]: P.B Raja, M.G. Sethuraman, *Mater. Lett.* 62 (2008) 113
- [9] : D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1, Edition, Alden Press, Oxford (1993).
- [10] : J.Christopher Scully, *Corrosion Protection, Principes Fondamentaux*, Eddition Masson, Paris, (1995).
- [11] : M. Lebrini. «Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l’acier en milieu acide», Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de LILLE, (2005).
- [12]:R.M. Latanision, *Mater. Perform.* 26: 9, 1987
- [13]:H.UHLIG, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris, pp 87-102, pp 231- 240. ISBN2-100-04191-6 (1970)
- [14]: P.OLAV GARTLAND, “Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines”, *Corr Ocean USA*, Paper n° 83, Nace, Houston, pp. 83 (1998).
- [15] :J. P. Bâilon, J. M. Dorlot., "*Des matériaux*", 3ème édition, Presses internationales polytechniques, Canada, (2002)

- [16] : D. Landolt., "*Corrosion et chimie de surface des métaux*", traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romande, 12, (2003).
- [17] : L. Ghilani, mémoire de magister, Université de Batna, (2008).
- [18] :K. Youcef, R. Ali, mémoire fin d'étude, Université de Jijel, (2005).
- [19] :C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [20]: NACE Glossary of corrosion Terms. Materials Protection, 4, 79 (1965).
- [21] :K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [22] : C.FIAUD, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor 1005, pp. 1-14 (2006).
- [23] : D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [24]: G. TrabANELLI, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York (1970).
- [25]: S. Bradford, Corrosion and Protection, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [26]: E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In: Ed. by C.C. Nahan, NACE, Houston, P.28 (1973).
- [27] : M. BOUNOUGHAZ, « les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CALCOR, pp. 34-38, 17 mai (1995)
- [28] : D. LANDOLT, « Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux », Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, pp188-200. ISBN2- 88074-245-5 (1993).
- [29]: Z.A. Iofa, V. Batrkov, C. Ngokba, "Influence of anion adsorption on the action of inhibitors on the acid corrosion of iron and cobalt", Electrochim. Acta.09 (1964) 1645-1653.
- [30]:R. Driver, R. J. Meakins, "Tafel Slopes and Chemical Structure of Inhibitors of the Acid Corrosion of Steel", J. Brit. Corros.Sci. 9 (1974) 233-243.
- [31]:N.Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.
- [32] :E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [33] :H.Hamitouche «étude de l'efficacité inhibitrice de quelque tensioactifs, synthétisés à partir de coupe pétrolières algériennes, dans la lutte contre la corrosion interne des pipelines», mémoire de magistère, USDB(2005).



- [34]: I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill (1981).
- [35]: J.I. Bregman, Corrosion Inhibitors, Macmillan, New York (1963).
- [36]: G. Gardner, Corrosion Inhibitors, Ed. By C.C. Nahan, NACE, Houston, p. 156 (1973).
- [37]: Schmitt, Brit. Corr. J, 19, 165 (1984).
- [38]: C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, COR 1 005.
- [39]: B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, Ochr. Prized Koroz., 55, 231 (1986).
- [40]: S.L. Granese, B. M. Rosales, Proc. 10th International congress on Metallic Corrosion, Madras, India, 3, p. 2733 (1987).
- [41]: CHRISTIAN FIAUD, «Protection des tuyauteries contre la corrosion» [www.techniques-ingenieur.com](http://www.techniques-ingenieur.com) –, CORR 660 (2006).
- [42]: M.R. GREGG, “Review of corrosion inhibitor developments and testing for off shore oil and gas production systems”, Backer Petrolite corporation, Newfoundland, Corrosion, Paper n° 04422 (2004).
- [43]: S. PAPA VINASAM, “Advances in the evaluation of corrosion inhibitors in the laboratory and in the prediction of field performance based on laboratory evaluation (TEG253X)” Journal of science and engineering, corrosion, Vol 62, n°1, Nace International, Houston, TX, January (2006).
- [44]: Corrosion and Corrosion Protection Handbook, Edited by Philip A. Schweitzer, New York, pp. 469-495 (1983).
- [45]: P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Mater. Lett 62 (2008) 113.
- [46]: Myrvold BO, Sandersen GK, Stylo T, Buvarp R, Seljebakken KB, Fredheim GE. Corrosion inhibitor containing diols and and/or triols for metals in organic and inorganic acids. WO patent 035341, 2009.
- [47]: Santos Lorenzo Chi-Ucán, Andrea Castillo-Atoche, Pedro Castro Borges, et al., “Inhibition Effect of Glycerol on the Corrosion of Copper in NaCl Solutions at Different pH Values,” Journal of Chemistry, vol. 2014, Article ID 396405, 10 pages, 2014. doi:10.1155/2014/396405
- [48]: R. Franke, I. Briesen, T. Wojciechowski, A. Faust, A. Yephremov, C. Nawrath, L. Schreiber, *Phytochemistry*, 66, (2005) 2643.
- [49]: P. Gaudin, Université de Poitiers 2010.
- [50]: O. Radovico, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, p.330 (1990).
- [51]: G.K. Gomma, Mat. Chem. Phys., 55, 131 (1998).

**[52]:**L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New-York, p. 196 (1960).

**[53]:** T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, 4, 387 (1964).

**[54]:** Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, *Corros. Sci.*, 41, 829 (1999).

**[55]** :F. Bentiss, M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, *J. Appl. Electrochem.*, 32, 671 (2002).

**[55]:**N. Hackerman, E.S. Snavely, J.S. Payen, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 677 (1966).

**[56]** : W.J. Lorenz, *Z. Phys. Chim.*, 65, 244 (1970).