

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE de BLIDA 1
Faculté de technologie
Département de génie des procédés



MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Options : Technologie des Matériaux

Intituler

**Etude de l'activité du chitosane à base de
l'exosquelette de crevette rouge dans l'inhibition
de la corrosion acide de l'acier ordinaire**

Réaliser par :

BENNACER Nour el houa

KEBAILI Mouna

Encadré par :

Dr. H.HAMITOUCHE (Promotrice)

Dr. H.LARIBI (Co-promotrice)

Année universitaire : 2016/2017



Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Ma chère mère

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me porter depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Quisse dieu le très haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mon père

Qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études, pour son grand amour, encouragement et son aide on témoignage de mon profond amour et respect pour son grands sacrifices. Quisse dieu le très haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

Mes chères sœurs Amel et Nesrine

Mon cher frère Soheib

Mon très cher amis Ahmed

Ma binôme Mouna et tout sa famille

Mes chères amis Asma, Thcene, Djaouida, Soumiya

A tout la promotion G R 2017 spécialement technologie des matériaux

Hoor



Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

A mon très cher mari « Walid »

Ses sacrifices, son soutien moral et matériel, sa gentillesse sans égal, son profond attachement m'ont permis de réussir mes études. Sans son aide, ses conseils et ses encouragements ce travail n'aurait vu le jour.

Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

Ma chère mère « Djamila »

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me porter depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Quisse dieu le très haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mon père « Djaafar »

Qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études, pour son grand amour, encouragement et son aide on témoignage de mon profond amour et respect pour son grands sacrifices. Quisse dieu le très haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

*Ma chère sœur « Zheira », son mari Sofiane et ses enfants Abdel wadoud, Abdel
Allah et Abdel Ali*

Mes frères « Abdel Hak » et « Abdel Basset » :

*Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour
vous. Mes anges gardiens et mon fidèles compagnes dans les moments les plus délicats de cette
vie mystérieuse.*

A mes chers beaux-parents Zahra, Ali

A mes chère belles-sœurs Anfel et Hadjer, mon chère bel-frère Abdel Karim

Mes cousines Meriem et Amina

Ma binôme Noor et toutes sa famille

Mes chères amis Thcene, Asma, Fatima, Sarah et Dahbia

A tout la promotion G P 2017 spécialement technologie des matériaux

Mouna

REMERCIEMENTS

Nous remercions en premier lieu Allah qui nous a donné le courage la volenté et la patience sans lesquels ce travail n'aurait jamais vu le jour.

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires du département de génie des procédés de l'université saad dahleb (Blida -1-) sous a direction de madame H.HAMITOUHE maitre de conférence à l'université saad dahleb (USDB -1-) qui a dirigé et guidé notre travail avec beaucoup d'attention nous la remercions pour sa qualité de son encadrement exceptionnel pour sa patience sa générosité nous respectons énormément sa disponibilité et qu'elle a fait tout son possible pour nous aider.

Nos vifs remerciements s'adressent à Dr.H.LARIBI notre Co-promotrice pour ses précieux conseils, ainsi pour son aide.

Nous exprimons nos profonds remerciements à Dr.L.BELHADJI pour leurs aides, encouragement et sa patience.

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

Enfin, nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce Modest travail.

ملخص

في هذا العمل اهتمنا أولاً باستخراج البوليمر الحيوي الشيتوزان بطريقة كيميائية وتوصيفه الفيزيائي، وثانياً درسنا تأثير الشيتوزان على تثبيط تآكل الفولاذ الطري في حمض الهيدروكلوريك 0.5 مولر بواسطة طريقة فقد الوزن. تم دراسة تأثير تركيز الشيتوزان ودرجة الحرارة ووقت الانغماس على قوة المثبطة للشيتوزان. تم تقييم إيسوثرم الامتزاز لشرح آلية التثبيط والتفاعلات معادن-مثبط. أظهرت النتائج أن الشيتوزان له مردود مثبط مثير للاهتمام يصل إلى 73.45٪، ويتأثر هذا المفعول بمختلف المعايير المدروسة.

الكلمات المفتاحية: التآكل، الشيتوزان، المثبط، المردود.

RESUME

Dans ce travail nous nous sommes intéressés premièrement à l'extraction chimique d'un biopolymères le chitosane et leur caractérisation physicochimique, en deuxième lieu on a étudié l'effet du chitosane sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl 0.5 M par la méthode gravimétrique. L'influence de la concentration en chitosane, de la température et la durée d'immersion sur le pouvoir inhibiteur du chitosane a été étudiée. L'isotherme d'adsorption a été évaluée pour expliquer le mécanisme d'inhibition et les interactions métal-inhibiteur.

Les résultats obtenus montrent que le chitosane possède une efficacité inhibitrice intéressante de l'ordre de 73.45%, cette efficacité est influencée par les différents paramètres étudiés.

Mots clés : corrosion, chitosane, inhibiteur, efficacité.

ABSTRACT

In this work we were interested firstly in the chemical extraction of a biopolymers chitosan and their physicochemical characterization, secondly we studied the effect of chitosan on the inhibition of the corrosion of the mild steel in 0.5 HCl M by the gravimetric method. The influence of chitosan concentration, temperature and immersion time on chitosan inhibitory activity was investigated. The adsorption isotherm was evaluated to explain the mechanism of inhibition and metal-inhibitor interactions.

The results obtained show that chitosan has an interesting inhibitory efficiency of the order of 73.45%, this effectiveness is influenced by the various parameters studied.

Keywords : corrosion, chitosan, inhibitor, efficiency.

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

| | | |
|-------------|--|----|
| Tableau 1.1 | Etude de capacité inhibitrice de chitosane et ses dérivées par quelques chercheurs | 16 |
| Tableau 1.2 | Sources potentielles de la chitine | 18 |
| Tableau 1.3 | Principales applications du chitosane | 19 |

CHAPITRE 2

| | | |
|-------------|--|----|
| Tableau 2.1 | Les produits chimiques utilisés, leurs rôles et origines lors de l'extraction du chitosane | 20 |
| Tableau 2.2 | Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier extra doux | 25 |

CHAPITRE 3

| | | |
|-------------|---|----|
| Tableau 3.1 | Les résultats des caractéristiques de chitosane | 31 |
| Tableau 3.2 | Test de solubilité de chitosane commercial et extrait | 31 |
| Tableau 3.3 | Les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 0.5 M à différentes temps d'immersion | 36 |
| Tableau 3.4 | Les valeurs de la vitesse de corrosion à différentes température en milieu HCl 0.5 M | 37 |
| Tableau 3.5 | Condition opératoire appliquée | 38 |
| Tableau 3.6 | Les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans HCl 0.5 M à 25°C à différentes concentration de chitosane | 39 |
| Tableau 3.7 | Les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans HCl 0.5 M à 35°C à différentes concentration de chitosane | 39 |
| Tableau 3.8 | Les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans HCl 0.5 M à 45°C à différentes concentration de chitosane | 40 |

| | | |
|--------------|--|----|
| Tableau 3.9 | Les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans HCl 0.5 M à 55°C à différentes concentration de chitosane | 40 |
| Tableau 3.10 | Les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans HCl 0.5 M à 65°C à différentes concentration de chitosane | 41 |
| Tableau 3.11 | Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5 M avec l'addition de 50 ppm de concentration en inhibiteur | 42 |
| Tableau 3.12 | Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5 M avec l'addition de 100 ppm de concentration en inhibiteur | 43 |
| Tableau 3.13 | Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5 M avec l'addition de 150 ppm de concentration en inhibiteur | 43 |
| Tableau 3.14 | Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5 M avec l'addition de 200 ppm de concentration en inhibiteur | 44 |
| Tableau 3.15 | Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5 M avec l'addition de 250 ppm de concentration en inhibiteur | 44 |
| Tableau 3.16 | Energie d'activation de dissolution de l'acier dans HCl 0.5 M seul et en présence d'inhibiteur | 46 |
| Tableau 3.17 | Paramètres d'activation ΔH°_a et ΔS°_a pour l'acier dans HCl 0.5 M en absence et en présence de différentes concentration de chitosane | 48 |
| Tableau 3.18 | Taux de recouvrement à différentes concentration dans le domaine de température étudié | 50 |
| Tableau 3.19 | Les coefficients de corrélation R^2 pour chaque type d'isotherme en fonction de la température | 52 |
| Tableau 3.20 | Les valeurs K_{ads} et ΔG°_{ads} du chitosane à chaque température | 53 |

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

| | | |
|------------|--|----|
| Figure 1.1 | Les moyens de protection contre la corrosion | 04 |
| Figure 1.2 | Classement des inhibiteurs de corrosion | 06 |
| Figure 1.3 | Structure chimique de la chitine | 16 |
| Figure 1.4 | Structure chimique de chitosane | 18 |

CHAPITRE 2

| | | |
|------------|---|----|
| Figure 2.1 | Etapes de l'extraction chimique de chitosane | 21 |
| Figure 2.2 | Echantillon avant et après polissage | 27 |
| Figure 2.3 | Position de la pièce métallique dans le montage gravimétrique | 28 |
| Figure 2.4 | Dispositif expérimentale de la gravimétrie | 28 |

CHAPITRE 3

| | | |
|------------|--|----|
| Figure 3.1 | Courbe de dosage pH-métrique du chitosane extrait | 32 |
| Figure 3.2 | Spectre IR du chitosane récupéré | 33 |
| Figure 3.3 | Spectre IR du chitosane commercial | 34 |
| Figure 3.4 | Spectre DRX du chitosane | 35 |
| Figure 3.5 | Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction du temps dans HCl 0.5 M à 25°C | 36 |
| Figure 3.6 | Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction du température en milieu HCl 0.5 M | 38 |
| Figure 3.7 | Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de concentration à différentes températures | 41 |
| Figure 3.8 | Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice dans HCl 0.5 M contenant différentes concentration en chitosane | 45 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure 3.9 | Variation de $\ln(V_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de température | 46 |
| Figure 3.10 | Variation de logarithme V_{corr}/T en fonction de l'inverse de température en absence et en présence de différentes concentrations de chitosane | 48 |
| Figure 3.11 | Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du chitosane à différente température | 50 |
| Figure 3.12 | Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du chitosane à différente température | 51 |
| Figure 3.13 | Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du chitosane à différente température | 51 |

ABREVIATIONS

| Symbole | Signification | Unité |
|-------------------------|--|----------------------|
| pH | Potentiel d'hydrogène | / |
| ASTM | American Society of Testing and Matériel | / |
| API | Acide polyitaconique | / |
| ppm | Partie par million | / |
| Rm | Rendement massique | % |
| ds | Degré de substitution | % |
| DA | Degré d'acétylation | % |
| DDA | Degré de désacétylation | % |
| IR | Spectroscopie infrarouge | / |
| DRX | Diffraction rayon x | / |
| T | Température | °K |
| t | Temps | h ou min |
| R | Constant de gaz parfait | J/mol.K |
| N | Nombre d'Avogadro | mol ⁻¹ |
| K | Le coefficient d'adsorption | / |
| a | Le paramètre d'interaction entre particules adsorbés | / |
| Δm | La perte de masse | g |
| S | La surface de l'échantillon | cm ² |
| I | L'intensité de courant | Ampère |
| E | Potentiel de corrosion | Volt |
| V_{corr} | La vitesse de corrosion | g/cm ² .h |
| C_{inh} | La concentration d'inhibiteur dans l'électrolyte | ppm ou mg/l |
| θ | Le taux de recouvrement | / |
| ΔH | L'enthalpie | KJ/mol |
| ΔS | L'entropie d'activation | J/mol.K |
| ΔG | L'enthalpie libre ou l'énergie libre d'adsorption | J/mol |
| Ea | L'énergie d'activation | KJ/mol |

LISTE DES MATIERES

Résumé

Liste des tableaux

Liste des figures

Abréviations

INTRODUCTION01

CHAPITRE 1 : INHIBITION DE LA CORROSION ACIDE DES ACIERS

| | |
|---|----|
| 1.1. Les moyens de protection contre la corrosion | 03 |
| 1.2. Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion | 04 |
| 1.2.1. Définition | 04 |
| 1.2.2. Propriétés des inhibiteurs | 05 |
| 1.2.3. Utilisations | 05 |
| 1.2.4. Les classes d'inhibiteurs | 05 |
| a) Par domaine d'application | 06 |
| b) Par la nature de l'inhibiteur | 06 |
| b.1) Les inhibiteurs organiques | 06 |
| b.2) Les inhibiteurs minéraux | 07 |
| c) Par réaction partielle | 07 |
| c.1) Les inhibiteurs anodiques..... | 07 |
| c.2) Les inhibiteurs cathodiques | 07 |
| c.3) Les inhibiteurs mixtes | 08 |
| d) Par mécanisme réactionnel | 08 |
| 1.3. Inhibiteur de corrosion par les composés organiques en milieu acide | 09 |
| 1.3.1. Types d'adsorption | 09 |

| | |
|---|----|
| a) Adsorption physique | 09 |
| b) Adsorption chimique | 10 |
| 1.4. Isothermes d'adsorption | 10 |
| a) Isotherme de Langmuir | 11 |
| b) Isotherme de Temkin | 11 |
| c) Isotherme de Frumkin | 11 |
| d) Isotherme de Freundlich | 12 |
| 1.5. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion | 12 |
| a) Méthode par perte de masse | 12 |
| b) Méthode électrochimique | 12 |
| b.1) Mesure de potentiel de corrosion | 13 |
| b.2) Tracé des courbes transitoires Intensité-Potentiel | 13 |
| b.3) Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion | 13 |
| b.4) La spectroscopie d'impédance électrochimique | 14 |
| 1.6. Intérêt du chitosane dans la problématique de corrosion | 14 |
| 1.7. Chitosane | 16 |
| 1.8. Principales applications du chitosane | 18 |

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

| | |
|---|----|
| 2. Matériels et méthodes | 20 |
| 2.1. L'obtention de chitosane | 20 |
| 2.1.1. L'extraction de chitosane | 20 |
| 2.1.2. Caractérisation physico-chimiques du chitosane | 23 |
| 2.1.2.1. Teneur en eau | 23 |
| 2.1.2.2. Teneur en cendre | 23 |
| 2.1.2.3. Test de solubilité | 24 |
| 2.1.2.4. Mesure du degré de désacétylation | 24 |
| 2.2. Etude de la corrosion | 25 |

| | |
|--|----|
| 2.2.1. Matériaux utilisés | 25 |
| 2.2.2. Milieu agressif | 25 |
| 2.2.3. Inhibiteur utilisé | 26 |
| 2.2.4. Dispositifs et protocoles expérimentaux | 26 |
| 2.2.4.1.Méthode par perte de masse (gravimétrie) | 26 |
| 2.2.4.2.Matériels employés dans les tests gravimétriques | 26 |
| 2.2.4.3.Préparation de la surface d'échantillon | 25 |
| 2.2.4.4.Calcul de la vitesse de corrosion | 29 |
| 2.2.4.5.L'efficacité inhibitrice | 29 |

CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISSCUSIONS

| | |
|--|----|
| 3.1. Chitosane : extraction et caractérisation | 30 |
| 3.1.1. Préparation de la matière première | 30 |
| a) Préparation de carapaces | 30 |
| b) Préparation de la chitine | 30 |
| 3.1.2. Préparation du chitosane « désacétylation de la chitine » | 30 |
| 3.1.3. Caractérisation physico-chimiques de chitosane | 30 |
| 3.1.3.1. Détermination de teneur en eau et en cendre | 31 |
| 3.1.3.2. Détermination de la solubilité | 31 |
| 3.1.3.3. Détermination du DDA et du pKa par titrage pH-métrique | 32 |
| 3.1.3.4. Analyse de chitosane extrait par spectroscopie IR | 33 |
| 3.1.3.5. Analyse de chitosane par diffraction rayon X | 34 |
| 3.2. Etude de pouvoir inhibiteur du chitosane extrait | 35 |
| 3.2.1. Etude en absence de chitosane | 35 |
| 3.2.1.1. L'effet du temps d'immersion | 35 |
| 3.2.1.2. L'effet de la température | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.2. Etude en présence d'inhibiteur | 38 |
| 3.2.2.1. L'influence de la concentration de chitosane | 38 |
| 3.2.2.2. L'influence de la température | 42 |
| a) Paramètre d'activation | 43 |
| 3.2.2.3. Isotherme d'adsorption | 49 |
| a) Détermination des paramètres thermodynamiques | 52 |
| | |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 54 |
| | |
| REFERENCES BEBLIOGRAPHIQUES | |

REFERANCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] : «Stephan Simar « ÉTUDE DES MÉCANISMES DE CORROSION DE L'ACIER DOUX 1024 EN MILIEU LÉGÈREMENT ALCALIN » Sherbrooke, Québec, Canada, (avril 1997).
- [2] : H. Hamani; Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, (2015).
- [3] : P.R Roberge corrosion ; inhibitors handbook of corrosion engineering McGraw-Hill New York (1999).
- [4] : P.B raja M.G Sethuraman, Mater. Lett 62 (2008) 113.
- [5] : A.FIALA ; « Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acides » thèse de doctorat, Université de MENTOURI Constantine (2007).
- [6] : D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1, Edition, Alden Press, Oxford (1993).
- [7] : J.Christopher Scully, Corrosion Protection, Principes Fondamentaux, Edition Masson, Paris, (1995).
- [8] : 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, (2006).
- [9] : R.M. Latanision, Mater. Perform. 26: 9, 1987.
- [10] : J. P. Baïlon, J. M. Dorlot., "Des matériaux", 3ème édition, Presses internationales polytechniques, Canada, (2002)
- [11] : L. Ghilani, mémoire de magister, Université de Batna, (2008).
- [12] : K. Youcef, R. Ali, mémoire fin d'étude, Université de Jijel, (2005).
- [13] : C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).

- [14] : K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [15] : C.FIAUD, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillissement, Vol. Cor 1005, pp. 1-14 (2006).
- [16] : D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [17] : S. Bradford, Corrosion and Protection, Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [18] : G. TrabANELLI, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York (1970).
- [19] : E. Schaschl, Methods for evaluation and Testing of corrosion inhibitors. In : Ed. by C.C. Nahan, NACE, Houston, P.28 (1973).
- [20] : M. BOUNOUGHAZ, « les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CALCOR, pp. 34-38, 17 mai (1995).
- [21] : 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).
- [22] : 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.
- [23] : 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.
- [24] : N.Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.
- [25] : E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [26] : 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).

[27] : CHRISTIAN FIAUD, «Protection des tuyauteries contre la corrosion»
www.techniques-ingénieur.com –, CORR 660 (2006).

[28] : M.R. GREGG, “Review of corrosion inhibitor developments and Testing for offshore oil and gas production systems”, Backer Petrolite corporation, Newfoundland, Corrosion, Paper n° 04422 (2004).

[29] : S. PAPAVINASAM, “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).

[30] : Corrosion and Corrosion Protection Handbook, Edited by Philip A. Schweitzer, New York, pp. 469-495 (1983).

[31] : Papavinasam S., Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd Ed, New York : John Wiley & Sons Inc., 2000. Chap. 59

[32] : Quraishi M.A., Sardar R., Corrosion **58**, 748-755 (2002)

[33] : Muralidharan S., Phani K.L.N., Pitchumani S., Ravichandran S., Iyer S.V.K., Journal of the Electrochemical Society **142**, 1478-1483 (1995).

[34] : Auinat M., Ein-Eli Y., Journal of the Electrochemical Society **152**, A1 158-A1164 (2005).

[35] : Tuken T., Surface and Coatings Technology 200, 4713-4719 (2006).

[36] : Tüiken T., Dûdukçu M., Yazici B., Erbil M., Progress in Organic Coatings 50, 273- 282 (2004).

[37] : Waanders F.B., Vorster S.W., Geldenhuys J., Hyperfine Interactions **139/140**, 133- 139(2002).

[38] : Sugama T., Cook M., Progress in Organic Coatings 38, 79-87 (2000).

[39] : Cheng S., Chen S., Liu T., Chang X., Yin Y., Materials Letters 61, 3276-3280 (2007).

[40] : El-Sawy S.M., Abu-Ayana Y.M., Abdel-Mohdy F.A., Anti-corrosion Methods and Materials 48, 227-234 (2001).

[41] : Mohamed H. M. Hussein, Mohamed F. El-Hady, Hassan A. H. Shehata • Mohammad A. Hegazy, Hassan H. H. Hefni « Preparation of Some Eco-friendly Corrosion Inhibitors Having Antibacterial Activity from Sea Food Waste » (April 2012).

[42] : Tolaimate A, J. Desbrieres, M. Rhazi and A. Alagui 2003. « Contribution to the preparation of chitins and chitosan with controlled physico-chemical proprieties » polym, 44. 7939.7952

[43] : Tolaimate A, J. Desbrieres, M. Rhazi and A. Alagui, M. Vincendon et P. Vottero (1999) « On chitosan from squid chitin » polymer vol 41 p 24632469.

[44] : Muzzarelli, R.A.A Chitin pergamom : oxford 1977.

[45] : Mohamed H. M. Hussein • Mohamed F. El-Hady, Hassan A. H. Shehata, Mohammad A. Hegazy, Hassan H. H. Hefni « Preparation of Some Eco-friendly Corrosion Inhibitors Having Antibacterial Activity from Sea Food Waste», J Surfact Deterg (2013) 16:233–242.

[46]: [M. H. M. Hussein, M. F. El_Hady, W. M. Sayed and H. Hefni, « Preparation of Some Chitosan Heavy Metal Complexes and Study of Its Properties » Polymer Science, Ser. A, 2012, Vol. 54, No. 2, pp. 113–124].

[47] :O.Radovici, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, P330 (1990)

[48] : Espenson, J.H. Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms (2nd ed, McGraw-Hill 2002), p.156-160

INTRODUCTION

CHAPITRE 1

INHIBITION DE LA CORROSION

ACIDE DES ACIERS

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

CONCLUSION

INTRODUCTION

Dans le monde industrialisé, l'utilisation de l'acier comme matériau de construction est grandement répandu. Un large domaine d'alliages disponibles permet d'obtenir des matériaux adaptés à chacun des usages. De plus, le coût compétitif de l'acier est aussi un facteur important qui encourage son utilisation mais, l'acier doux est un alliage qui est plus susceptible d'être dégradé par des phénomènes de corrosion. Il arrive donc fréquemment que des infrastructures en acier subissent des pertes de leurs propriétés mécaniques initiales, ce qui peut avoir des conséquences catastrophiques [1].

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, L'agressivité de ces solutions acides est la principale raison dans le phénomène de corrosion. Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé [1].

En raison de l'importance des dommages causés par la corrosion, de nouveaux défis se présentent aujourd'hui, à savoir le développement de technologie de protection plus sûre non nuisible à l'environnement et économiquement rentable [2].

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Différents composés chimiques de synthèse organique ou inorganique sont utilisés comme inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice est essentiellement imputée à la présence en leurs structure de fonctions polaires des hétéroatomes comme O, N et S, d'hétérocycles et/ou des électrons π . Considérés comme responsables du processus d'adsorption de ces inhibiteurs conduisant au blocage des sites actifs de corrosion à la surface métallique [3].

Néanmoins en dépit de leur efficacité remarquable la plupart des inhibiteurs présentent l'inconvénient d'être fortement toxiques 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.

En fait les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise en 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 [4].

Sa biodégradabilité, sa disponibilité et sa non toxicité vont rendre le chitosane un candidat optimisé dans la protection d'acier en milieu acide ainsi que l'inhibiteur respectueux des normes environnementales [5].

Dans le cadre de ce mémoire nous nous sommes intéressés à l'utilisation du chitosane comme inhibiteur de la corrosion de l'acier ordinaire dans un milieu HCl 0.5 M par la technique gravimétrique.

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

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'inhibition de la corrosion.
- 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

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 [6].

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 [7]. 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 [8].

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 [9]. 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.

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 [10].

1.1. 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 [11].

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

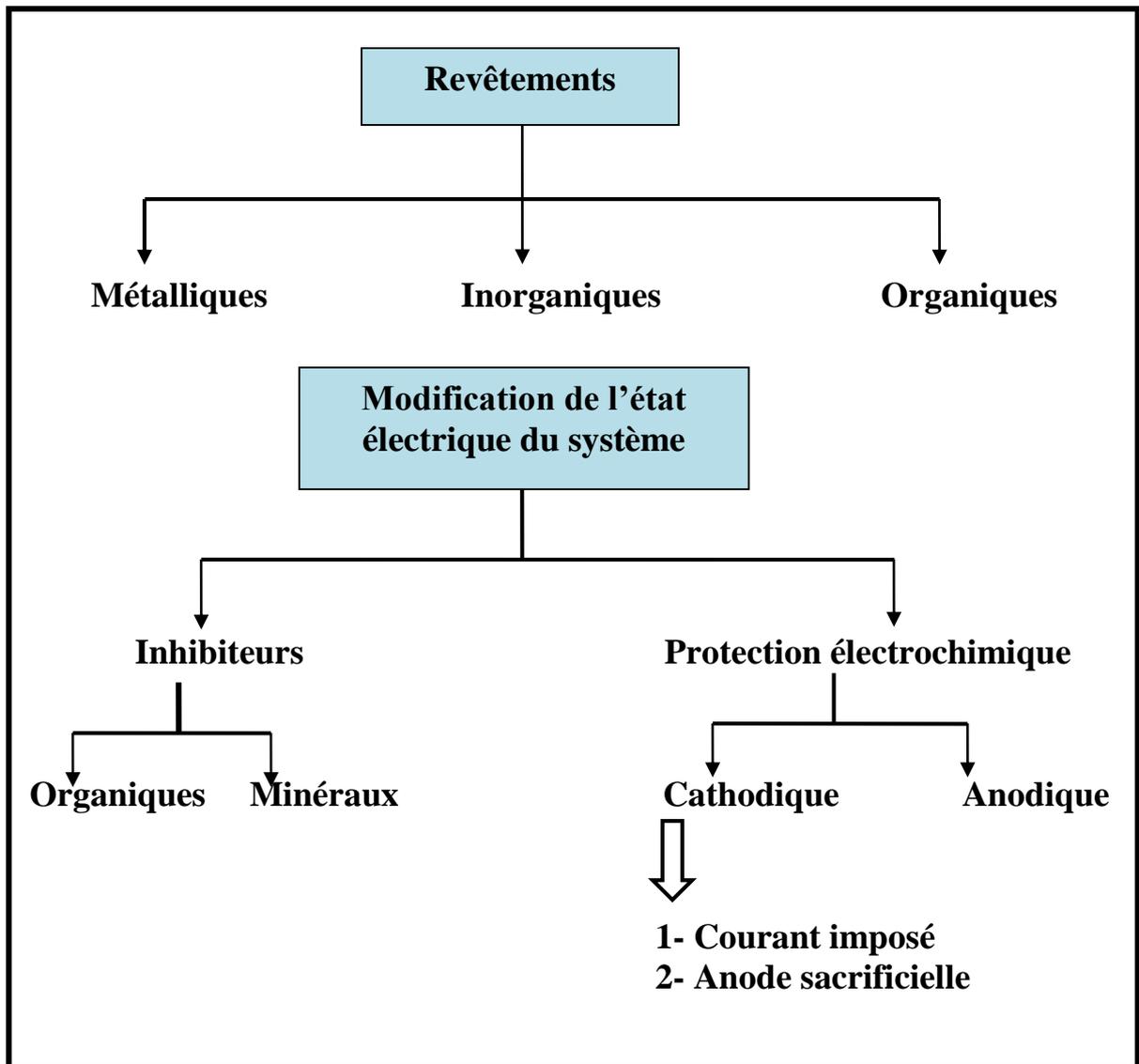


Figure 1.1 : Les moyens de protection contre la corrosion [12].

1.2. Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

1.2.1. 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” [13].

1.2.2. 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 [14].

1.2.3. 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 [15].

1.2.4. 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) [13, 16, 16,17]. 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.

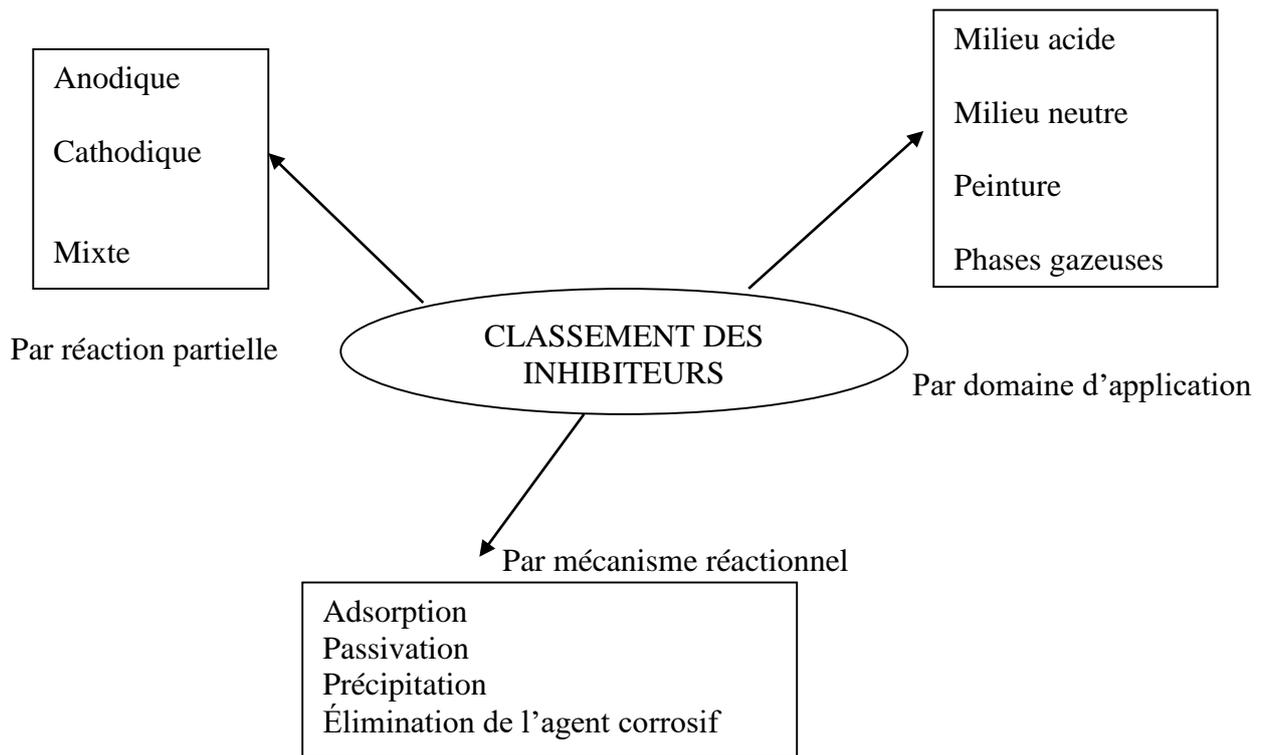


Figure 1.2 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

a) 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 [16].

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

b) Par la nature de l'inhibiteurs

b-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 (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

b-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 Ca²⁺ et Zn²⁺. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [14, 16,18].

c) 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⁺ en milieu acide) [19].

c-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.

c-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.

c-3) Les Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [16].

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 [20,21].

d) 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 [13, 16, 18].

1.3. 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 [22].
- 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.

1.3.1. Types d'adsorption

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

a) 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 [23]. 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.

b) 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 [24]. 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 π [24] 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 π) 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 [25].

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.

1.4. 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 :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k C \quad (1.1)$$

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [26] :

- 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 :

$$\exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (1.2)$$

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

Les constantes chimiques de vitesse sont fonction de Θ , il y a 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_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

c) Isotherme de Frumkin

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

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta \quad (1.3)$$

Le paramètre a possède les dimensions suivantes : J/mol ou mol/cm³, 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 : $\Theta = KC^{1/n}$ (1.4)

Après réarrangement donne l'expression suivante :

$$\ln \Theta = \ln K + 1/n \ln C_{inh} \quad (1.5)$$

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

1.5. 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. [27, 28,29].

a) 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 [30], 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.

b) 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

vitesse 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,...).

b-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 a un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel.

b-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 θ).

b-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.

b-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.

1.6. Intérêt du chitosane dans la problématique de corrosion

L'emploi de composés organiques contenant des groupements polaires comme inhibiteurs de corrosion est déjà largement reconnu en raison de leur capacité d'adsorption aux substrats métalliques [31-32]. Les substances organiques polymériques présentent aussi un intérêt majeur, puisque leur caractère à la fois hydrophobe et hydrophile leur permet de former une barrière d'inhibition compacte à l'interface métal/solution [33-34]. Des composés ayant la capacité de se polymériser à la surface même du métal ont également été investigués [35, 36].

Le chitosane est un polymère polaire et plusieurs de ses caractéristiques exposées plus haut, le rendent aussi particulièrement intéressant vis-à-vis des solutions de protection contre la corrosion.

D'abord, sa grande affinité pour les métaux constitue un argument de poids quant à ses possibilités d'interactions avec les structures métalliques à protéger. De plus, sa grande souplesse pour les transformations chimiques rend possible sa modification selon les propriétés recherchées pour diverses applications. Ainsi, puisque le chitosane est un polymère organique non toxique contenant des groupements polaires, quelques chercheurs ont déjà étudié sa capacité et celle de certains de ses dérivés à inhiber la corrosion [37-38].

De façons générales les différents travaux relatifs à l'inhibition de la corrosion par le chitosane ont mis l'accent principalement sur l'influence des certains paramètres comme la concentration, la température et le temps d'immersion

Le travail réalisé par Waanders et al [37] ont montré que le chitosane et le triméthylchitosane utilisés comme inhibiteurs de corrosion (16-200 ppm) réduisent effectivement de 20 à 90 % la corrosion de l'acier doux dans des solutions aqueuses acides contenant des sulfates et des chlorures. Récemment, Cheng et ses collaborateurs [39] ont aussi démontré l'efficacité d'un dérivé de CS (50-250 ppm), soit le carboxyméthylchitosane, à diminuer le taux des réactions d'oxydation de l'acier doux de 66 à 93 % dans un milieu d'acide chlorhydrique 1 M.

Mohammad A. Hegazy et al [41] ont montré que le chitosane modifier en 2-N, chlorure de N-diéthylbenzène ammonium N-oxoéthylchitosane (10^{-8} - 10^{-4} M) et 12-ammonium chlorure de chitosane N-oxododécane (10^{-8} - 10^{-4} M) possède respectivement une efficacité inhibitrice de l'ordre 88.5 % et 79.45% dans un milieu acide chlorhydrique 1 M.

Pour leur part, El-Sawy et al. [40] ont étudié les performances de différentes formulations de peintures contenant du chitosane et des dérivés de chitosane de type polymère greffé. Leurs résultats montrent que les poudres incorporées aux formulations de peintures confèrent des propriétés souhaitables à leur application dans les revêtements organiques et que leur protection contre la corrosion, déterminée par une série de tests ASTM (American Society for Testing and Materials), semble très satisfaisante.

Enfin, Sugama & Cook [38] ont étudié un polymère de chitosane modifié comme revêtement protecteur pour des substrats en aluminium. Ils ont développé un copolymère de chitosane et d'acide polyitaconique (API) qui, déposé sur des surfaces d'Al, a une faible sensibilité à l'humidité et montre une bonne résistance à la pulvérisation de sels, deux caractéristiques intéressantes pour la protection des métaux contre la corrosion.

L'insolubilité du chitosane dans l'eau de mer limite toutefois son utilisation en tant qu'inhibiteur de corrosion dans les environnements fermés. Néanmoins, la réactivité du chitosane rend possible la synthèse d'un dérivé hydrosoluble en 19 milieu aqueux alcalin. Dans cette perspective, le groupe du Professeur Jonathan Gagnon de l'Université du Québec à Rimouski a récemment synthétisé un nouveau dérivé de chitosane soluble dans une large gamme de pH ($4 < \text{pH} < 14$). Le N-(2-carboxylate) benzoylchitosane de sodium est un composé

propice à présenter un bon pouvoir coordonnant en raison de ses nombreux hétéroatomes et du cycle benzénique qui constituent une importante densité de charge électronique.

La solubilité du nouveau dérivé est évidemment attribuable à sa nature ionique, mais aussi à la diminution des liaisons hydrogène entre les aminés du chitosane. Il est possible de contrôler le degré de substitution (ds) de ce dérivé afin de modifier son pouvoir de coordination.

Le tableau 1.1 regroupe l'étude de quelques chercheurs sur la capacité d'inhibitrice de chitosane et ses dérivées.

Tableau 1.1 : L'étude de capacité inhibitrice de chitosane par quelques chercheurs

| Chitosane et ses dérivées | Résultats d'inhibition | Chercheurs | Année d'étude |
|--|---|-----------------------------|----------------------|
| Chitosane modifié comme revêtement protecteur sur substrat en Aluminium (copolymère de Cs et d'acide polyitaconique) | Bonne résistance à la pulvérisation de sels | Sugama et Cook | 2000 |
| Formulation de peinture contenant du Cs et des dérivées de type polymère greffé | Des propriétés souhaitables | El-Sawy et al | 2001 |
| Chitosane et triméthylchitosane (16-200 ppm) | 20 - 90 % | Waanders et al | 2002 |
| Carboxyméthylchitosane (50-250 ppm) | 66 – 93 % | Cheng et ses collaborateurs | 2007 |
| <ul style="list-style-type: none"> • 2-N, chlorure de N-diéthylbenzène ammonium • N-oxoéthylchitosane • 12-ammonium chlorure de chitosane N-oxododécane | <ul style="list-style-type: none"> • 88.5 % • 79.45 % | Mohammed A. Hegazy et al | 2012 |

1.7. Chitosane

Le chitosane, dérivé désacétylé de la chitine, est un copolymère linéaire $\beta(1\rightarrow4)$ de N-Acétyl D-Glucosamine. Il se trouve plus rarement dans la terre : il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière de champignons et chez quelques insectes. La chitine est ainsi la source la plus intéressante du chitosane.

La chitine est un polymère de glucose composé du monomère N-Acétyl-D-Glucosamine. Plus précisément, ce sont des molécules de glucoses dont un groupement N-Acétyle est attaché au carbone 2 du sucre. Les monomères sont reliés entre eux par des liens β 1, 4 (voir la figure 1.3). La chitine se retrouve rarement à l'état pur dans la nature. La plupart de temps, elle forme des liens faibles non-covalents avec des protéines des organismes qui l'ont produite. La chitine est un polymère insoluble dans les solvants organiques. Elle ne peut être dissoute que dans des solutions acides très concentrées. [18]

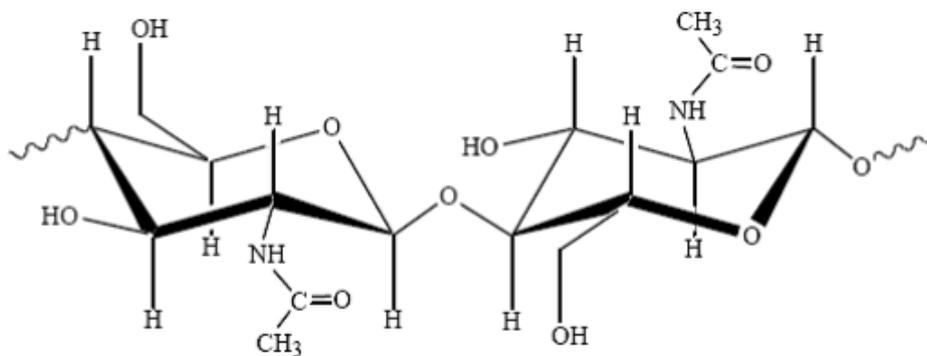


Figure 1.3 : Structure chimique de la chitine.

La chitine est le polymère de structure des exosquelettes de tous les arthropodes (crustacés et insectes) et des endosquelettes des céphalopodes (seiches, calamars,...). Elle provient principalement de la carapace de la crevette. Le tableau 1.1 résume différences sources de la chitine.

Ces deux biopolymères (Chitine et chitosane) se distinguent par le degré d'acétylation. En générale, on parle de chitosane lorsque plus de 50 % des fonctions glucosamines sont désacétylé.

Le chitosane et la chitine se distinguent par leur différence de solubilité. Le chitosane est soluble dans des solutions aqueuses acides diluées ($pK_a \sim 6.3$) alors que la chitine demeure pratiquement insoluble dans les milieux aqueux et la plupart des solvants courants. Cette propriété de solubilité accrue du chitosane le rend exploitable dans divers domaines d'application.

Tableau 1.2 : Sources potentielles de chitine (Tolaimate et al, 2003) [42]

| Sources de chitine | Teneur en chitine (%) |
|--------------------|-----------------------|
| Bernacle | 7 |
| Crabe marbré | 10 |
| Crabe rouge | 10 |
| Crabe araignée | 16 |
| Homard | 17 |
| Homard sauterelle | 25 |
| Langouste | 32 |
| Ecrevisse | 36 |
| Crevette | 22 |
| Seiche | 20 |
| Calamar | 40 |

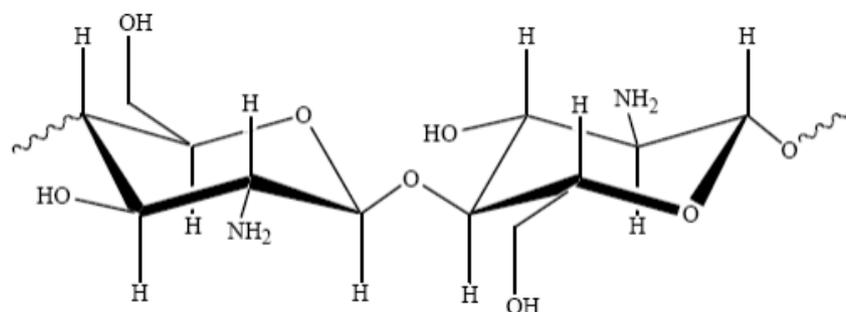


Figure 1.4 : Structure chimique de chitosane.

1.8. Principales applications du chitosane

La chitine et le chitosane possèdent de nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes (Biocompatibilité, bioactivité et biodégradabilité) qui ont permis d'entrevoir de nombreuses applications potentielles. Le chitosane a suscité un intérêt plus vif que la chitine. Les premières applications ont été développées en pharmacologie, cosmétologie, et surtout en médecine (Tableau 1.3).

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre a pour but de présenter comme première étape les différentes étapes de l'extraction du chitosane ainsi que la caractérisation physico-chimiques de notre biopolymères. Comme deuxième étape, nous décrivons la méthode de lutte contre la corrosion à partir de notre biopolymères comme un inhibiteur ainsi. Enfin, nous citons les études expérimentales employés.

2. Matériels et méthodes

2.1. Obtention de chitosane

Le chitosane a été extrait à partir de l'un des crustacés qui est la carapace de crevettes rouge. Le tableau 2.1 regroupe les produits chimiques utilisés lors de l'extraction de chitosane.

Tableau 2.1 : Les produits chimiques utilisés, leurs rôles et origines lors de l'extraction du chitosane.

| Produits utilisés | Rôle | Origine |
|---|--|---------|
| Solution de l'acide chlorhydrique (HCl) | Déminéralisation de la chitine. | Panreac |
| Solution de la soude (NaOH) | Déprotéinisation et la désacétylation de la chitine. | Panreac |
| Acide acétique | Solubilisation du chitosane. | Panreac |
| L'eau oxygénée | Blanchiment du chitosane. | Panreac |
| Acétone | Blanchiment. | Panreac |

2.1.1. Extraction de chitosane

Pour cette étude, la matière première utilisée est l'exosquelette de crevettes rouge qui nous ont été fournies fraîches.

Les carapaces sont décortiquées à température ambiante, ensuite lavées puis séchées à l'air libre. Les fragments obtenus sont séchés à 100 °C pendant 24 h puis broyées. A la fin nous avons récupérés notre poudre.

La chitine a été extraite en utilisant plusieurs opérations (déminéralisation, déprotéinisation, blanchiment). Par désacétylation de la chitine, on obtient le « chitosane ».

Les étapes de l'extraction chimique de chitosane sont représentées dans la figure 2.1

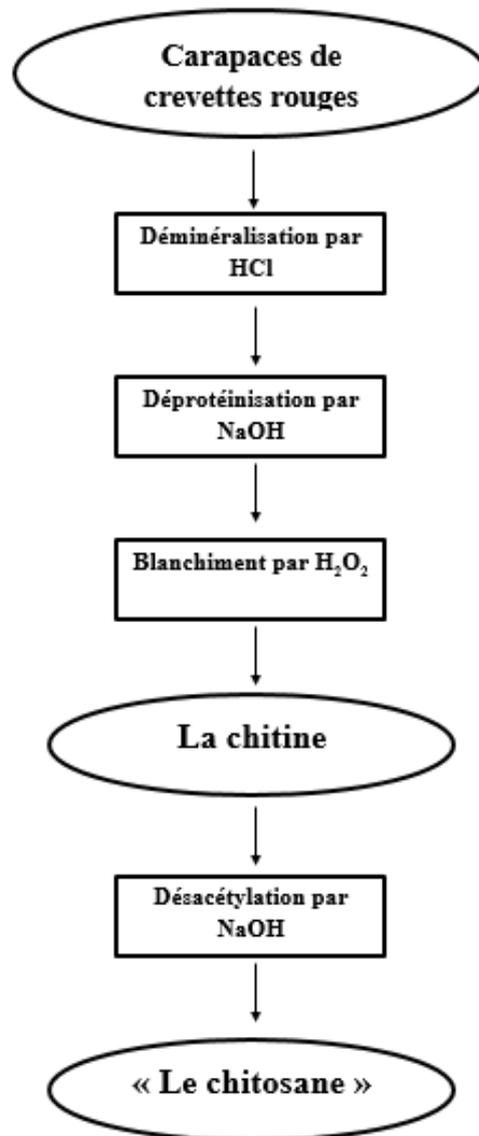


Figure 2.1 : Etapes de l'extraction chimique de chitosane.

1^{er} étape : Extraction de la chitine

A. Déminéralisation

La déminéralisation s'effectue en dispersant la matière première obtenue dans une solution d'acide chlorhydrique 5M (1 :10) (m : v) sous agitation constante pendant 1 h à température ambiante. La réaction produit un dégagement de gaz carbonique qui doit être maîtrisé en ajoutant graduellement la matière première, le système doit être ouvert.

Théoriquement la réaction (2.1) se termine lorsqu'il n'y a plus de dégagement de gaz. Le contenu est ensuite filtré sur un tamis et rincé avec l'eau distillé jusqu'à la neutralité.



B. Déprotéinisation

Le retentât est introduit dans un flacon dans lequel est ajouté de NaOH 1.25 M (1 :10) (m : v) dans l'étuve à température 90°C pendant 18 h. le contenu du flacon est à nouveau filtré est rincé avec l'eau distillé jusqu'à la neutralité.

C. Blanchiment

Lorsque l'eau de rinçage n'est pas colorée, l'eau distillée est remplacée par un volume de 20 ml de l'eau oxygéné (H₂O₂) pour blanchir le produit, un ultime rinçage à l'acétone permet d'entraîner les impuretés lipidiques résiduelles. Le contenu de flacon est à nouveau rincé à l'eau distillé jusqu'à la neutralité, le filtrat est alors transféré dans une coupelle préalablement pesée qui sera par la suite placée dans l'étuve à 30 °C pendant 20 heures et en suite à 90°C pendant 12 heures.

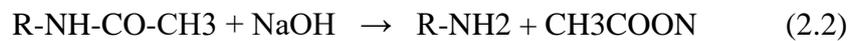
Le nouveau poids de la coupelle contenant le produit permet de déduire le rendement massique d'après la formule suivante :

$$R_m = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (2.1)$$

2^{ème} étape : Préparation de chitosane

Le chitosane a été obtenu par désacétylation de la chitine extraite par une solution de soude selon le mode opératoire suivant :

- Traitement de la chitine par solution de la soude à 50 % (m : v) (1 :10) ;
- Agitation de la solution à 100 °C pendant 24 heures sans oublier de fermer le bécher par un papier film pour bien réussir cette étape ;
- Filtration de la solution dans un tamis et récupération de chitosane ;
- Lavage de chitosane en continu pour éliminer la soude résiduelle selon la réaction (2.2), et jusqu'à ce que le pH atteigne la neutralité ;
- Rinçage avec l'eau distillée puis séchage dans l'étuve à 80 °C ;



Chitine

Chitosane

2.1.2. Caractérisation physico-chimiques du chitosane

2.1.2.1. Teneur en eau

Pour estimer le pourcentage d'eau dans ce produit, 1 à 2 g d'échantillon sont prélevés et pesés dans une coupelle de poids connu, la coupelle est placée dans l'étuve à 105°C pendant 24 heures ; puis pesée après 30 minutes de refroidissement.

Le teneur en eau est calculé selon la formule suivante :

$$\% \text{ Humidité} = \frac{\text{Poids humide (g)} - \text{Poids sèche (g)}}{\text{Poids humide de l'échantillon (g)}} \times 100 \quad (2.2)$$

2.1.2.2. Teneur en cendres

Le principe de la détermination de la teneur en minéraux repose sur leur résistance à la chaleur ; environ 1 g d'échantillon est pesé et placée à température de 500 °C pendant 5 heures au minimum. Après refroidissement, elle est pesée de nouveau ; chaque mesure est répétée trois fois.

Le teneur en cendres est évalué selon la formule suivante :

$$\% \text{ Cendre} = \frac{\text{Poids du l'échantillon calciné (g)}}{\text{Poids de l'échantillonsec (g)}} \times 100 \quad (2.3)$$

2.1.2.3. Test de solubilité

Le chitosane commerciale et extrait sont testés pour leur solubilité dans les milieux acide, basique et neutre.

Selon Ngah et Fathithanle, le test de solubilité a été réalisé dans 5 % (v : v) de l'acide acétique, 0.5 M de NaOH, et de l'eau distillée.

On pèse environ 0.05g de l'échantillon ajouté à 50 ml de ses trois solutions séparément, et les laisser sous agitation pendant 24 heure.

2.1.2.4. Mesure du degré désacétylation

Le degré d'acétylation (DA) de la chitine correspond à la fraction molaire moyenne des unités de N acétyl D-glucosamine par rapport au nombre totale d'unités.

Nombreux méthodes ont été développées pour déterminer ce DA, dans notre travail on a utilisé le dosage pH- métrique.

La détermination pHmétrique du degré de désacétylation était suivant un titrage acido-basique comme décrit par Tolaimate et al (1999) [43], avec pH mètre muni d'une électrode sensible. Cela consiste à :

- Dissoudre 0.2 g de chitosane dans un mélange de 20 ml 'HCl (0.1M) et 25 ml d'eau distillée sous agitation 30 minutes ;
- Ajouter encore 25 ml d'eau distillée et sous agitation 30 minutes jusqu'à la dissolution totale de chitosane ;
- Titrer avec la solution NaOH (0.1M) tout en introduisant la sonde du pH mètre dans la solution ;
- Tracer la courbe obtenue par ce titrage ;

- Déterminer le DA de chitosane par la formule de Czechowska-Biskup :

$$\% DA = 2.03 \times \frac{V_2 - V_1}{m + 0.0042 (V_2 - V_1)} \quad (2.4)$$

Avec :

m : Masse de chitosane (g).

V₁ et V₂ : Volume de NaOH ajouté correspondants aux deux points d'inflexion (ml).

2.03 : Coefficient résultant du poids moléculaire de l'unité monomère de chitosane.

0.0042 : Coefficient résultant de la différence entre le poids moléculaire de monomère acétylé et la masse moléculaire désacétylé.

Pour déterminer le degré de désacétylation (DDA), on a :

$$\% DDA = 100 - \% DA \quad (2.5)$$

2.2. Étude de la corrosion

2.2.1. Matériaux utilisé

Le matériau utilisé pour étudier le phénomène de corrosion dans ce travail est un acier doux, dont la composition chimique et massique est représentée dans le tableau 3.2.

Tableau 2.2 : Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier extra doux.

| Eléments | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Al | Cu | Fe |
|------------|-------|-------|------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| % massique | 0.186 | 0.031 | 0.68 | 0.013 | 0.052 | 0.0074 | 0.029 | 0.066 | 0.032 | <98.7 |

2.2.2. Milieu agressif

L'électrolyte (milieu agressif) est une solution d'acide chlorhydrique HCl d'une concentration 0.5 M, préparé à partir d'une solution commerciale 37% et de l'eau distillé.

2.2.3. Inhibiteur utilisé

Le composé testé comme inhibiteur dans cette étude est le chitosane extrait et caractérisé au niveau des laboratoires de département génie des procédés. L'intervalle des concentrations utilisées pour le chitosane est entre 50 à 250 ppm.

2.2.4. Dispositif et protocoles expérimentaux

2.2.4.1. Méthode par perte de masse (gravimétrie)

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

2.2.4.2. Matériels employés dans les tests gravimétriques

Les tests gravimétriques nécessitent :

- Un bain marie (memmert) a été utilisé pour le maintien de l'électrolyte à la température désiré ;
- Des béchers de 100 ml ;
- Des pinces en plastique utilisées pour maintenir les échantillons d'une façon toute la surface de l'échantillon doit être en contact avec l'électrolyte ;
- Des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (80 220 280 400 600 1200 mesh) utilisé pour le polissage des échantillons ;
- Une balance de précision.

2.2.4.3. Préparation de surface de l'échantillon

La préparation des échantillons se fait selon les étapes de préparation suivantes :

- Polissage : les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante (80 à 1200 mesh) jusqu'à atteindre une surface miroir ;

- Les échantillons sont ensuite rincés avec l'eau distillée et dégraissés avec de l'acétone et enfin séchés ;



Figure 2.2 : Echantillon avant et après polissage.

Afin de déterminer l'efficacité inhibitrice du chitosane contre la corrosion acide de notre acier extra doux la gravimétrie a été employer .cette méthode ne nécessite pas un appareillage important. Son principe consiste à mesuré la masse avant et après immersion dans le milieu corrosif pendant un temps bien précis en présence et en absence de chitosane.

Les échantillons sont des pièces en acier de forme parallélépipèdes de dimensions (x ; y ; z) cette dernier est mesurées à l'aide d'un pied à coulisse digital.

Les pièces métallique fixées avec des pinces en plastique sont introduites dans des béchers de 100 ml contenant un volume de 50 ml de solution HCl 0.5 M sans et avec le chitosane dans différentes conditions opératoires (voir la figure 2.3).

La valeur de l'efficacité donnée est la moyenne des essais plus proches effectué dans les mêmes conditions. Le schéma du montage utilisé est représenté dans la figure 2.3.

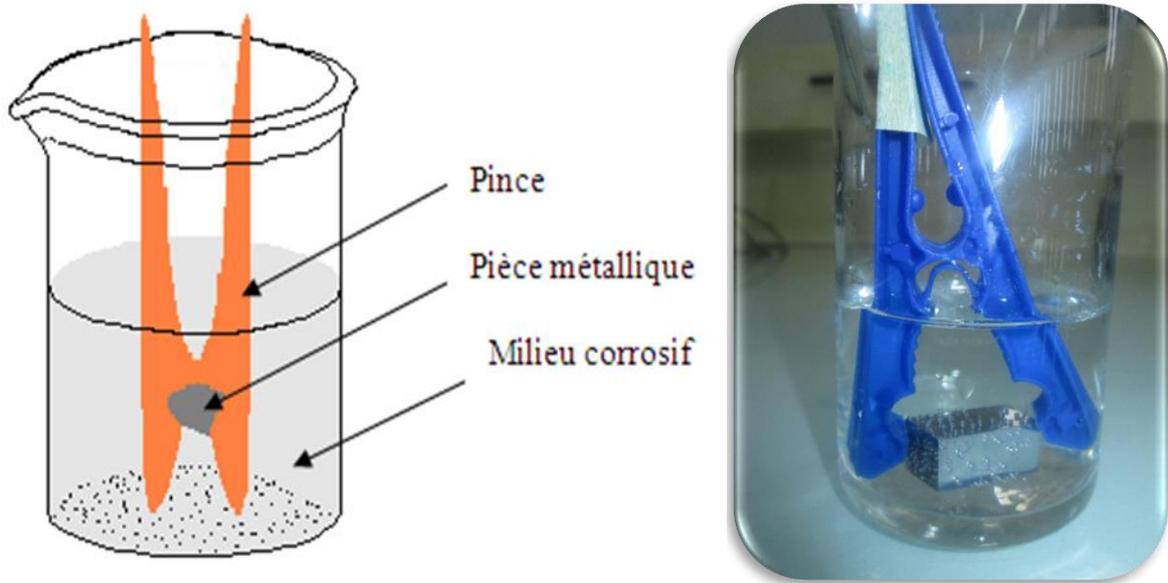


Figure 2.3 : Position de la pièce métallique dans le montage gravimétrique.



Figure 2.4 : Dispositif expérimentale de la gravimétrie.

2.2.4.4. Calcul de la vitesse de corrosion

Dans la méthode de la perte de masse La vitesse de corrosion ($\text{g/cm}^2\cdot\text{h}$) est déterminée par la formule suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (2.6)$$

Tel que :

$\Delta m = m_i - m_f$: la perte de masse en g.

m_i : masse de l'échantillon avant l'essai.

m_f : masse de l'échantillon après l'essai.

S : surface totale exposée en cm^2 .

t : temps d'immersion dans le milieu agressif en heure.

2.2.4.5. Calcul de l'efficacité inhibitrice

L'efficacité de l'inhibiteur étudié noté par (E%) est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E(\%) = \left[1 - \frac{V_{corr}}{V_{corr \text{ à blanc}}} \right] \times 100 \quad (2.7)$$

Tel que :

E (%) : l'efficacité inhibitrice.

V_{corr} : la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

$V_{corr \text{ à blanc}}$: la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, nous présentons comme 1^{er} étape les résultats de l'extraction du chitosane qui ont été effectués au niveau du laboratoire ainsi que leurs caractérisations physico-chimiques. La 2^{ème} étape consiste à présenter les résultats obtenus lors de l'étude expérimentale de l'activité de chitosane à base de l'exosquelette de crevettes rouges dans l'inhibition de la corrosion d'acide sur acier ordinaire en utilisant la technique de la perte de masse.

3.1. Chitosane : extraction et caractérisation

3.1.1. Préparation de la matière première

a) Préparation de carapaces

Pour cette étude, la matière première utilisée est l'exosquelette de crevettes rouges, après le séchage de carapaces, le teneur en eau est 8% quelque soit la granulométrie des fragments.

b) Préparation de la chitine

L'extraction chimique de la chitine a été effectuée en 3 opérations principales : déminéralisation, Déprotéinisation et blanchiment. Le rendement massique après l'extraction de la chitine est égal à 22.88 %.

3.1.2. Préparation du chitosane « désacétylation de la chitine »

Le chitosane a été obtenu par désacétylation de la chitine extraite, cette dernière est traitée avec solution de soude (50%), le chitosane obtenu est de couleur blanchâtre. le rendement massique après la désacétylation de la chitine a été trouvé 84.46%

3.1.3. Caractérisation physico-chimiques de chitosane

Après l'extraction du chitosane, il est important de le caractériser par la détermination de quelques paramètres physico-chimiques.

3.1.3.1. Détermination de teneur en eau et en cendre

Parmi les analyses physico-chimiques du chitosane effectuées, la détermination de la teneur en eau et la teneur en minéraux (cendre). Les résultats de ces caractérisations sont regroupés dans le tableau 3.1

Tableau 3.1 : Les résultats des caractéristiques de chitosane.

| Caractéristiques | Chitosane extrait |
|-------------------------|--------------------------|
| Teneur en eau (%) | 10 |
| Teneur en cendre (%) | 2.75 |

Notre carapace est caractérisée par un faible pourcentage d'humidité liée à la rigidité de sa structure ; ainsi qu'une faible teneur en cendres dues aux différences de la période saisonnière, de l'environnement extérieur dans lequel le crustacé est exposé et de leur habitat de reproduction.

3.1.3.2. Détermination de la solubilité

L'intérêt de la solubilité du chitosane est justifié par la nécessité de dissoudre la substance dans une phase aqueuse afin d'assurer la multitude de leur application.

Le tableau 3.2 présente la solubilité de chitosane commercial et extrait au laboratoire.

Tableau 3.2 : Test de solubilité de chitosane commercial et extrait.

| Solutions | Chitosane commercial | Chitosane extrait |
|------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Acide acétique | Soluble | Soluble |
| NaOH | Insoluble | Insoluble |
| L'eau distillée | Insoluble | Insoluble |

Le chitosane est soluble en milieu aqueux acide grâce à la protonation de ses fonctions amine, son meilleur solvant est l'acide acétique ; par contre il est insoluble dans l'eau distillée et les solvants alcalins concentrée ou diluée à cause de la grande masse moléculaire de chacune des chaînes de polymères.

3.1.3.3. Détermination du degré de désacétylation et du pKa par titrage pH-métrique

La détermination du DDA par dosage pH-métrique s'effectue selon la méthode de Tolaimate *et al* 1999 [43]. Dans cette méthode, le chitosane a été solubilisé dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) (0.1M) et ensuite dosé par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) (0.1M) ; la mesure de changement de pH permet de tracer la courbe présentée dans la figure 3.1.

La figure 3.1 présente une courbe avec deux points d'inflexions correspondant à V_1 et V_2 , la différence de volume de NaOH entre ces deux points liée à la quantité de HCl nécessaire pour protoner les groupements amine (NH_2) du chitosane.

Ainsi deux zones sont distinguées sur cette courbe, la première correspond au dosage l'excès de HCl et le deuxième correspond au dosage des fonctions amine de chitosane ($-\text{NH}_3^+$) qui se déprotonent au fur et à mesure de l'ajout de titrant (NaOH).

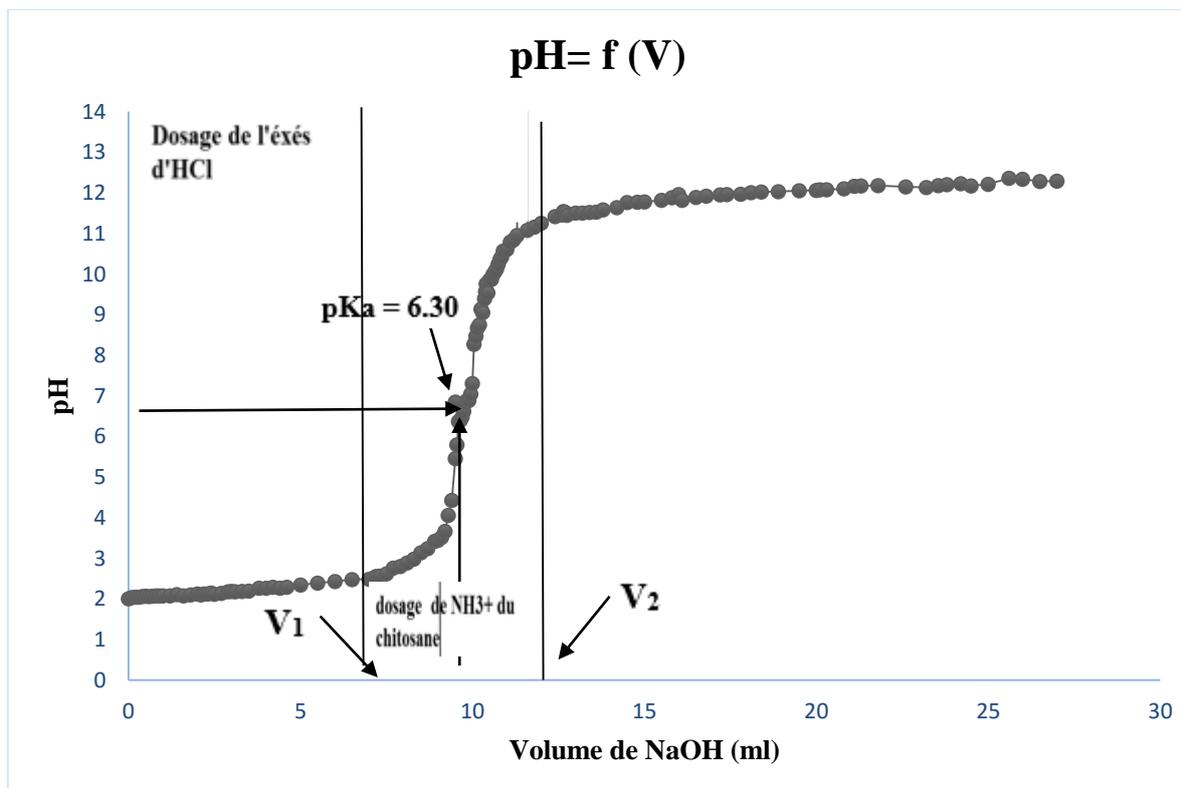


Figure 3.1 : Courbe de dosage pH-métrique du chitosane extrait.

Après la détermination du DA par la formule (2.4) Le calcul du DDA du chitosane se fait selon la formule (2.5) est de l'ordre de 73.45%. Tandis que le pKa est égale au pH correspond au point de demi neutralisation ou la concentration des groupements (-NH₃) est égale à la concentration des groupements (NH₂) du chitosane, ce qui nous permet de déterminer graphiquement le pKa (Muzzarelli 1977) [44] à partir du premier point d'inflexion (situé entre V₁ et V₂). Dans notre cas, le pKa est égale 6.30 ± 0.01 (Figure 3.1).

3.1.3.4. Analyse de chitosane extrait par spectroscopie IR

Les figures 3.2 et 3.3 illustrent les spectres IR des chitosane extrait et commercial. L'analyse de spectre du chitosane récupéré (figure 3.2) montre la présence des bandes caractéristiques des groupements de carbonyle (RC = O) à 1654 cm⁻¹ et d'amine (-NH₂) et 1556 cm⁻¹, identifiant ainsi le chitosane. Les différentes bandes de vibration enregistrées sur les figures 3.2 et 3.3 permettent de constaté une ressemblance entre les bandes d'absorption des deux chitosane ; extrait et commercial [45].

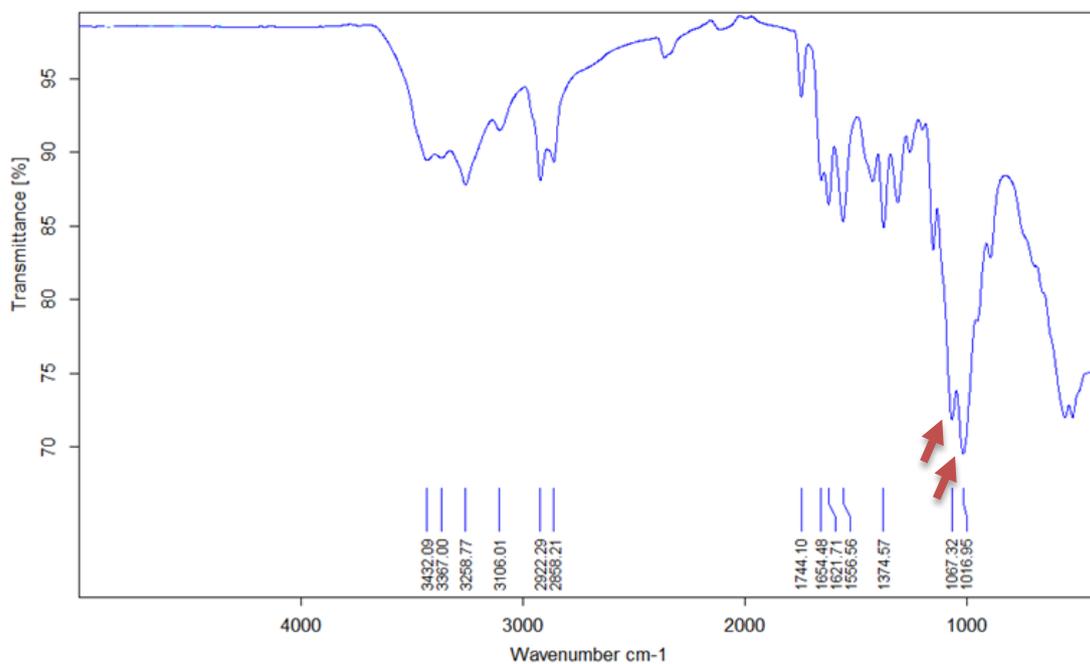


Figure 3.2 : Spectre IR du chitosane récupéré.

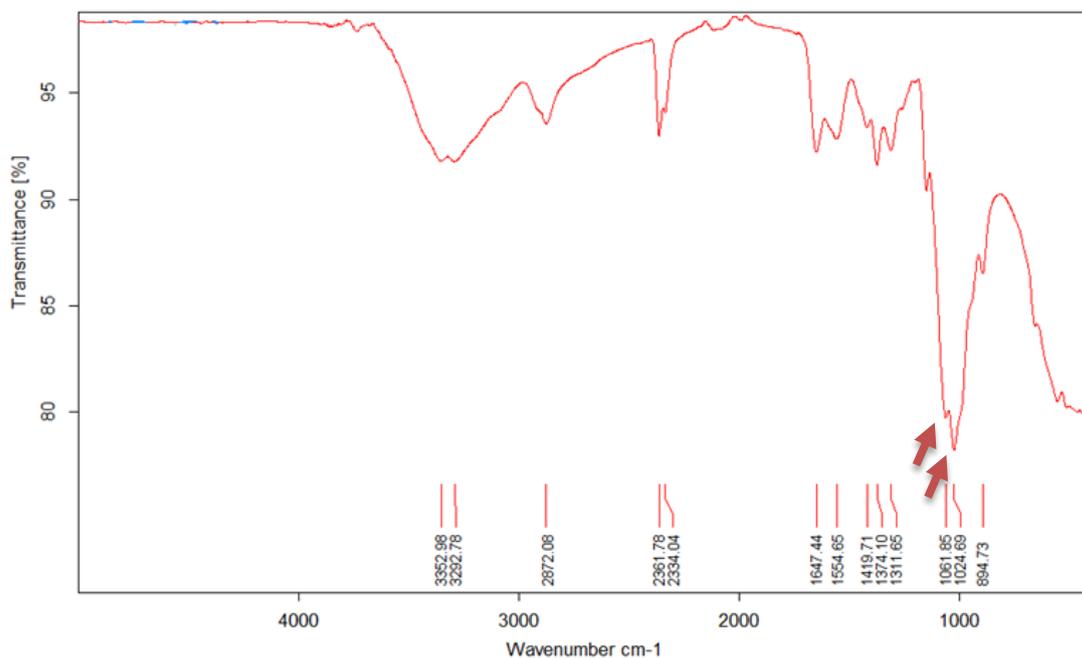


Figure 3.3 : Spectre IR du chitosane commercial.

3.1.3.5. Analyse de chitosane par diffraction rayon X

La figure 3.4 montre le DRX du chitosane obtenu, l'analyse de ce diffractogramme montre l'apparition d'un pic caractéristique du chitosane à la diffraction d'environ 20°, qui traduit la structure cristalline du produit obtenue [46]. Le même résultat a été trouvé par Hussein et al [46].

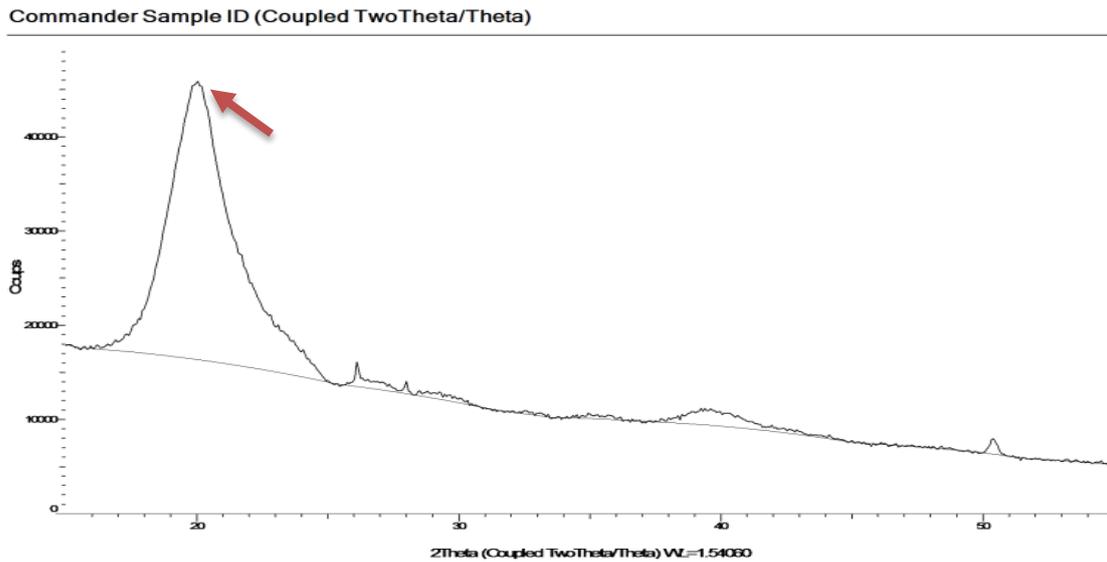


Figure 3.4 : Spectre DRX du chitosane.

3.2. Etude de pouvoir inhibiteur du chitosane extrait

3.2.1. Étude en absence de chitosane

3.2.1.1. Effet du temps d'immersion

Dans cette partie nous avons étudiée l'influence du temps d'immersion sur la corrosion de l'acier, pour cela nous avons testé différents temps d'immersion à savoir 1h, 2h, 4h, 6h et 24h en milieu HCl 0.5 M à une température de 25 C°, selon les résultats obtenus et représentés dans le tableau 3.3 et la figure 3.5 nous déduisons que la vitesse de corrosion augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale dans 4h puis elle commence à diminuer jusqu'à 24h.

Tableau 3.3 : Les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 0.5 M à différents temps d'immersion.

| t (h) | Δm (g) $\times 10^{-3}$ | S (cm ²) | V_{corr} (g/cm ² .h) $\times 10^{-6}$ | $V_{\text{corr moy}}$ (g/cm ² .h) $\times 10^{-6}$ |
|-------|------------------------------------|----------------------|--|--|
| 1 | 0.9 | 7,8682 | 114.38 | 115.54 |
| | 1 | 8,5698 | 116.69 | |
| 2 | 1.9 | 7,3147 | 129.88 | 130.66 |
| | 2 | 7,608 | 131.44 | |
| 4 | 5 | 8,9377 | 139.86 | 141.57 |
| | 4.8 | 8,3754 | 143.28 | |
| 6 | 5.7 | 7,8624 | 120.83 | 121.04 |
| | 6.3 | 8,6602 | 121.24 | |
| 24 | 16.5 | 8.3742 | 82.097 | 82.2055 |
| | 17.2 | 8.7055 | 82.314 | |

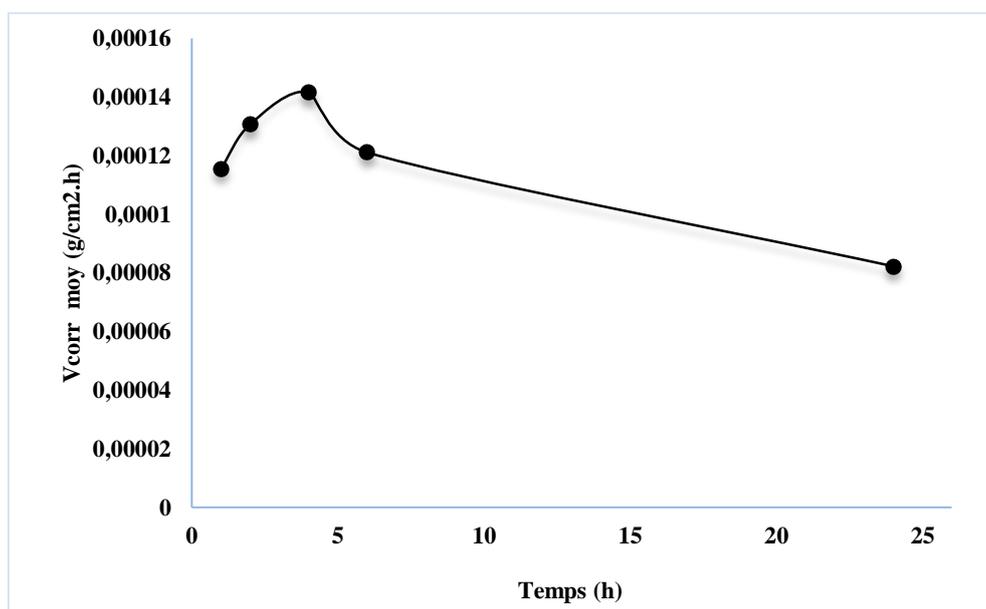


Figure 3.5 : Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction du temps dans HCl 0.5 M à 25 °C.

3.2.1.2. L'effet de la température

En générale la température a un effet remarquable sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augment lorsque la température augment. Afin de connaitre l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion. Nous avons réalisé un ensemble des essais dans un intervalle de température comprise entre [25 à 65 C°]. Les résultats obtenus sont représenté dans le tableau 3.4.

L'analyse des résultats de tableau 3.4, nous montre clairement que la vitesse de corrosion augment avec l'augmentation de température car la cinétique des réactions de la corrosion est accélérer par l'augmentation de la température ce qui confirme une dissolution métallique croissante.

Tableau 3.4 : Les valeurs de la vitesse de corrosion à différentes température en milieu HCl 0.5M.

| T° (K) | Δm (g) $\times 10^{-3}$ | S (cm²) $\times 10^{-3}$ | V_{corr} (g/cm².h) $\times 10^{-6}$ | V_{corr} moy (g/cm².h) $\times 10^{-6}$ |
|---------------|--|---|--|--|
| 298 | 5 | 8937.7 | 139.86 | 141.57 |
| | 4.8 | 8375.4 | 143.28 | |
| 308 | 10.8 | 8385.972 | 321.966 | 320.48 |
| | 10.7 | 8385.572 | 319 | |
| 318 | 43.1 | 7713.562 | 1396.89 | 1438.606 |
| | 43.9 | 7413.93 | 1480.322 | |
| 328 | 235 | 8289.152 | 7087.577 | 7045.356 |
| | 202.2 | 7218.196 | 7003.135 | |
| 338 | 322.7 | 7300.072 | 11051.261 | 11387.916 |
| | 341.4 | 7279.584 | 11724.571 | |

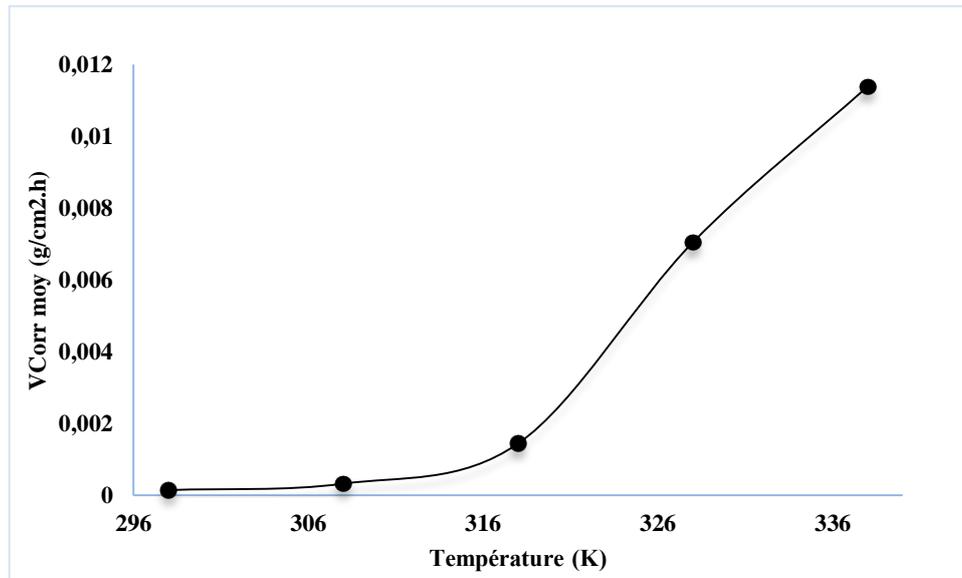


Figure 3.6 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la température en milieu HCl 0.5 M.

3.2.2. Étude en présence d'inhibiteur

Dans cette partie nous avons étudié l'effet du chitosane sur la corrosion de l'acier extra doux (A60) en milieu acide. Pour cela nous avons étudié l'influence de la concentration de chitosane ainsi que la température sur la corrosion.

Les conditions opératoires utilisées sont regroupées dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Condition opératoire appliquée.

| | |
|----------------------------------|----------|
| Concentration de l'acide HCl (M) | 0.5 |
| Température (°C) | 25 - 65 |
| Concentration de chitosane (ppm) | 50 - 250 |
| Temps (h) | 4 |

3.2.2.1. L'influence de la concentration de chitosane

La concentration de l'inhibiteur a une influence directe sur l'efficacité inhibitrice. Cette dernière est déterminée après 4 h d'immersion à des différentes températures [25 à 65] C°.

L'ensemble des tableaux suivants représente les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et le pourcentage de l'efficacité inhibitrice (E%).

Tableau 3.6 : Les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans HCl 0.5 M à 25 °C à différentes concentrations du chitosane.

| C_{inh} (ppm) | Δm (g) × 10⁻³ | S (cm²) × 10⁻³ | V_{corr} (g/cm².h) × 10⁻⁶ | V_{corr} moy (g/cm².h) × 10⁻⁶ | E% |
|------------------------------|-------------------------------------|---|--|--|-----------|
| 50 | 2.12 | 7544 | 70.32 | 70.765 | 50.01 |
| | 2.08 | 7299.8 | 71.22 | | |
| 100 | 2.19 | 7909.2 | 69.51 | 69.2385 | 51.09 |
| | 2.12 | 7689.5 | 68.97 | | |
| 150 | 2.07 | 7611.1 | 68.10 | 66.78 | 52.83 |
| | 2.03 | 7734.2 | 65.46 | | |
| 200 | 1.96 | 7678.1 | 63.87 | 64.88 | 54.17 |
| | 1.94 | 7364.2 | 65.89 | | |
| 250 | 1.76 | 6940.9 | 63.52 | 61.549 | 56.52 |
| | 1.74 | 7294.2 | 59.58 | | |

Tableau 3.7 : Les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans HCl 0.5 M à 35 °C à différentes concentrations du chitosane.

| C_{inh} (ppm) | Δm (g) × 10⁻³ | S (cm²) × 10⁻³ | V_{corr} (g/cm².h) × 10⁻⁶ | V_{corr} moy (g/cm².h) × 10⁻⁶ | E% |
|------------------------------|-------------------------------------|---|--|--|-----------|
| 50 | 4.5 | 8132.03 | 138.342 | 138.995 | 56.63 |
| | 4.1 | 7339.86 | 139.648 | | |
| 100 | 4.7 | 7330.89 | 160.281 | 149.703 | 53.28 |
| | 4.2 | 7547.116 | 139.126 | | |
| 150 | 4.3 | 8141.44 | 132.041 | 132.19 | 58.75 |
| | 3.9 | 7367.398 | 132.34 | | |
| 200 | 3.9 | 8108.572 | 120.243 | 123.926 | 61.33 |
| | 4.2 | 8228.322 | 127.608 | | |
| 250 | 3.4 | 7929.436 | 107.196 | 104.723 | 67.32 |
| | 3 | 7334.934 | 102.25 | | |

Tableau 3.8 : Les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans HCl 0.5 M à 45 °C à différentes concentrations du chitosane.

| C_{inh} (ppm) | Δm (g) × 10⁻³ | S (cm²) × 10⁻³ | V_{corr} (g/cm².h) × 10⁻⁶ | V_{corr moy} (g/cm².h) × 10⁻⁶ | E% |
|------------------------------|-------------------------------------|---|--|--|-----------|
| 50 | 13.8 | 6683.688 | 516.18 | 520.35 | 63.83 |
| | 14.7 | 7006.45 | 524.5 | | |
| 100 | 17.6 | 7284.862 | 603.99 | 612.97 | 57.4 |
| | 19.1 | 7677.47 | 621.95 | | |
| 150 | 15.5 | 8114.254 | 477.55 | 471.89 | 67.2 |
| | 13.9 | 7453.336 | 466.23 | | |
| 200 | 7443.012 | 13.2 | 443.37 | 427.44 | 70.3 |
| | 6743.43 | 11.1 | 411.51 | | |
| 250 | 12.3 | 7946.398 | 386.97 | 393.3 | 72.66 |
| | 11.5 | 7193.94 | 399.64 | | |

Tableau 3.9 : Les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans HCl 0.5 M à 55 °C à différentes concentrations du chitosane.

| C_{inh} (ppm) | Δm (g) × 10⁻³ | S (cm²) × 10⁻³ | V_{corr} (g/cm².h) × 10⁻⁶ | V_{corr moy} (g/cm².h) × 10⁻⁶ | E% |
|------------------------------|-------------------------------------|---|--|--|-----------|
| 50 | 87 | 8413.776 | 2585.05 | 2523.18 | 64.19 |
| | 61.6 | 8034.838 | 2461.31 | | |
| 100 | 68.6 | 7437.958 | 2305.74 | 2354.78 | 66.58 |
| | 76.6 | 7966.496 | 2403.82 | | |
| 150 | 73.3 | 7742.59 | 2366.78 | 2324.37 | 67.01 |
| | 73.6 | 8063.21 | 2281.97 | | |
| 200 | 60.8 | 8041.036 | 1890.3 | 1870.31 | 73.45 |
| | 59.9 | 8093.222 | 1850.31 | | |
| 250 | 63.1 | 8233.388 | 1915.98 | 1896.23 | 73.08 |
| | 55.8 | 8395.33 | 1876.48 | | |

Tableau 3.10 : Les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans HCl 0.5 M à 65 C° à différentes concentrations du chitosane.

| C_{inh} (ppm) | Δm (g) $\times 10^{-3}$ | S (cm ²) $\times 10^{-3}$ | V_{corr} (g/cm ² .h) $\times 10^{-6}$ | $V_{corr\ moy}$ (g/cm ² .h) $\times 10^{-6}$ | E% |
|-----------------|------------------------------------|--|---|--|-------|
| 50 | 7399.732 | 186 | 6047.54 | 6165.78 | 45.86 |
| | 7399.698 | 179 | 6284.01 | | |
| 100 | 8305.862 | 205.9 | 6197.43 | 6158.55 | 45.92 |
| | 8325.612 | 203.8 | 6119.67 | | |
| 150 | 7039.748 | 181.2 | 6434.89 | 6338.3 | 44.34 |
| | 7533.984 | 188.1 | 6241.72 | | |
| 200 | 7314.654 | 192.8 | 6589.51 | 6417.31 | 43.65 |
| | 7778.096 | 194.3 | 6245.1 | | |
| 250 | 8252.072 | 208 | 6301.45 | 6412.48 | 43.69 |
| | 8201.11 | 214 | 6523.51 | | |

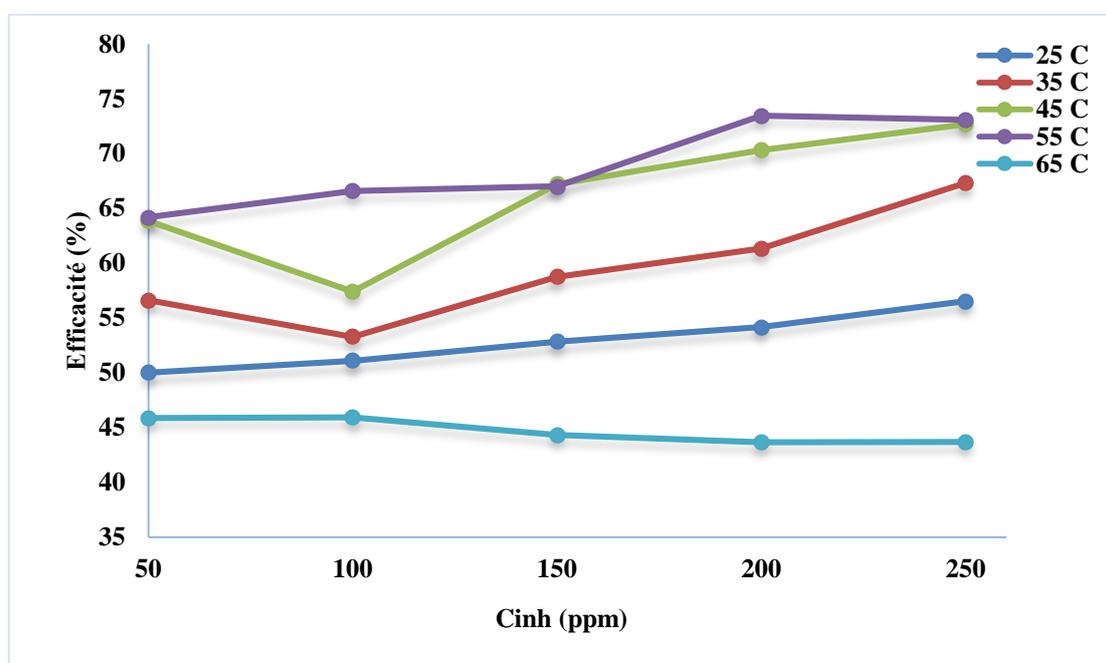


Figure 3.7 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration à différentes températures.

D'après les résultats obtenue dans les tableaux 3.10 nous pouvons déduire que :

La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de concentration de chitosane dans le milieu agressif. Cette diminution de (V_{corr}) est probablement due à l'adsorption du chitosane sur la surface métallique.

La diminution de la vitesse de corrosion prouvez-nous que le chitosane possède une activité inhibitrice remarquable de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5 M.

3.2.2.2. L'influence de la température

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs. Pour déterminer l'effet de ce facteur sur l'évolution de la vitesse de corrosion et le pouvoir inhibiteur du chitosane nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 25-65°C pour différente concentration d'inhibiteur (50 à 250 ppm) à l'aide des mesures gravimétriques.

Les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}), l'efficacité inhibitrice (E %) en fonction de la température sont donné dans les tableaux 3.11-3.15.

Tableau 3.11 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5 M avec l'addition de 50 ppm de concentration en inhibiteur.

| T° (K) | Δm (g) $\times 10^{-3}$ | S (cm^2) $\times 10^{-3}$ | V_{corr} ($g/cm^2.h$) $\times 10^{-6}$ | $V_{corr\ moy}$ ($g/cm^2.h$) $\times 10^{-6}$ | E% |
|-----------------|------------------------------------|----------------------------------|---|--|-------|
| 298 | 2.12 | 7544 | 70.32 | 707.65 | 50.01 |
| | 2.08 | 7299.8 | 71.22 | | |
| 308 | 4.5 | 8132.03 | 138.342 | 138.995 | 56.63 |
| | 4.1 | 7339.86 | 139.648 | | |
| 318 | 13.8 | 6683.688 | 516.18 | 520.35 | 63.83 |
| | 14.7 | 7006.45 | 524.52 | | |
| 328 | 68.6 | 7437.958 | 2305.74 | 2523.18 | 64.19 |
| | 76.6 | 7966.496 | 2403.82 | | |
| 338 | 7399.732 | 186 | 6047.54 | 6165.78 | 45.86 |
| | 7399.698 | 179 | 6284.01 | | |

Tableau 3.12 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5 M avec l'addition de 100 ppm de concentration en inhibiteur.

| T° (K) | Δm (g) $\times 10^{-3}$ | S (cm ²) $\times 10^{-3}$ | V _{corr} (g/cm ² .h) $\times 10^{-6}$ | V _{corr moy} (g/cm ² .h) $\times 10^{-6}$ | E% |
|--------|------------------------------------|--|--|--|-------|
| 298 | 2.19 | 7909.2 | 69.51 | 69.238 | 51.09 |
| | 2.12 | 7689.5 | 68.97 | | |
| 308 | 4.7 | 7330.89 | 160.281 | 149.703 | 53.28 |
| | 4.2 | 7547.116 | 139.126 | | |
| 38 | 17.6 | 7284.862 | 603.99 | 612.97 | 57.4 |
| | 19.1 | 7677.47 | 621.95 | | |
| 328 | 68.6 | 7437.958 | 2305.74 | 2354.78 | 66.58 |
| | 76.6 | 7966.496 | 2403.82 | | |
| 338 | 8305.862 | 205.9 | 6197.43 | 6158.55 | 45.92 |
| | 8325.612 | 203.8 | 6119.6 | | |

Tableau 3.13 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5 M avec l'addition de 150 ppm de concentration en inhibiteur.

| T° (K) | Δm (g) $\times 10^{-3}$ | S (cm ²) $\times 10^{-3}$ | V _{corr} (g/cm ² .h) $\times 10^{-6}$ | V _{corr moy} (g/cm ² .h) $\times 10^{-6}$ | E% |
|--------|------------------------------------|--|--|--|-------|
| 298 | 2.07 | 7611.1 | 68.10 | 66.78 | 52.83 |
| | 2.03 | 7734.2 | 65.46 | | |
| 308 | 4.3 | 8141.44 | 132.041 | 132.19 | 58.75 |
| | 3.9 | 7367.398 | 132.34 | | |
| 318 | 15.5 | 8114.254 | 477.55 | 471.89 | 67.2 |
| | 13.9 | 7453.336 | 466.23 | | |
| 328 | 73.3 | 7742.59 | 2366.78 | 2324.37 | 67.01 |
| | 73.6 | 8063.21 | 2281.97 | | |
| 338 | 7039.748 | 0181.2 | 6434.89 | 6338.3 | 44.34 |
| | 7533.984 | 188.1 | 6241.72 | | |

Tableau 3.14 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5 M avec l'addition de 200 ppm de concentration en inhibiteur.

| T° (K) | Δm (g) $\times 10^{-3}$ | S (cm ²) $\times 10^{-3}$ | V _{corr} (g/cm ² .h) $\times 10^{-6}$ | V _{corr moy} (g/cm ² .h) $\times 10^{-6}$ | E% |
|--------|------------------------------------|--|--|--|-------|
| 298 | 1.96 | 7678.1 | 63.87 | 64.88 | 54.17 |
| | 1.94 | 7364.2 | 65.89 | | |
| 308 | 3.9 | 8108.572 | 120.243 | 123.926 | 61.33 |
| | 4.2 | 8228.322 | 127.608 | | |
| 318 | 7443.012 | 13.2 | 443.37 | 427.44 | 70.3 |
| | 6743.43 | 11.1 | 411.51 | | |
| 328 | 60.8 | 8041.036 | 1890.3 | 1870.31 | 73.45 |
| | 59.9 | 8093.222 | 1850.31 | | |
| 338 | 7314.654 | 192.8 | 6589.51 | 6417.31 | 43.65 |
| | 7778.096 | 0194.3 | 6245.1 | | |

Tableau 3.15 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5 M avec l'addition de 250 ppm de concentration en inhibiteur.

| T° (K) | Δm (g) $\times 10^{-3}$ | S (cm ²) $\times 10^{-3}$ | V _{corr} (g/cm ² .h) $\times 10^{-6}$ | V _{corr moy} (g/cm ² .h) $\times 10^{-6}$ | E% |
|--------|------------------------------------|--|--|--|-------|
| 298 | 1.76 | 6940.9 | 63.52 | 61.549 | 56.52 |
| | 1.74 | 7294.2 | 59.58 | | |
| 308 | 3.4 | 7929.436 | 107.196 | 104.723 | 67.32 |
| | 3 | 7334.934 | 102.25 | | |
| 318 | 12.3 | 7946.398 | 386.97 | 393.3 | 72.66 |
| | 11.5 | 7193.94 | 399.64 | | |
| 328 | 63.1 | 8233.388 | 1915.98 | 1896.23 | 73.08 |
| | 55.8 | 8395.33 | 1876.48 | | |
| 338 | 8252.072 | 208 | 6301.45 | 6412.48 | 43.69 |
| | 8201.11 | 214 | 6523.51 | | |

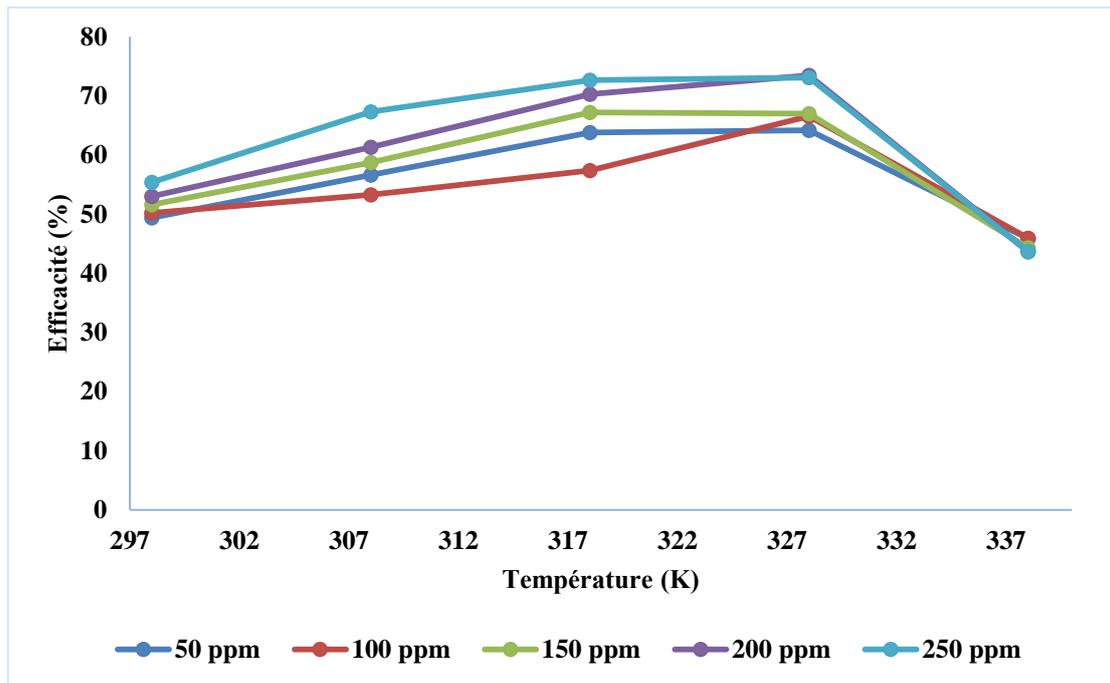


Figure 3.8 : Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice dans HCl 0.5 contenant différentes concentration en chitosane.

A partir de résultats obtenus nous constatons que :

Même avec l'augmentation de la température l'efficacité inhibitrice de chitosane augmente, ainsi que le taux de recouvrement (tableau 3.18) montrant un phénomène d'adsorption de chitosane sur la surface métallique. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale à la température de 55 °C à une concentration de 200 ppm au-delà elle commence à diminuer remarquablement ce qui interprété la désorption de l'inhibiteur déjà adsorbé.

a) paramètres d'activation

L'énergie d'activation est déterminée à partir de loi d'Arrhenius :

$$V_{corr} = K e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (3.1)$$

Donc :

$$\ln V_{corr} = \ln K - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3.2)$$

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

La figure illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température selon l'équation (3.2). Les droites obtenus pour les différentes concentrations sans et avec chitosane, nous permettent de calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius. Les valeurs d' E_a sont données dans le tableau 3.16.

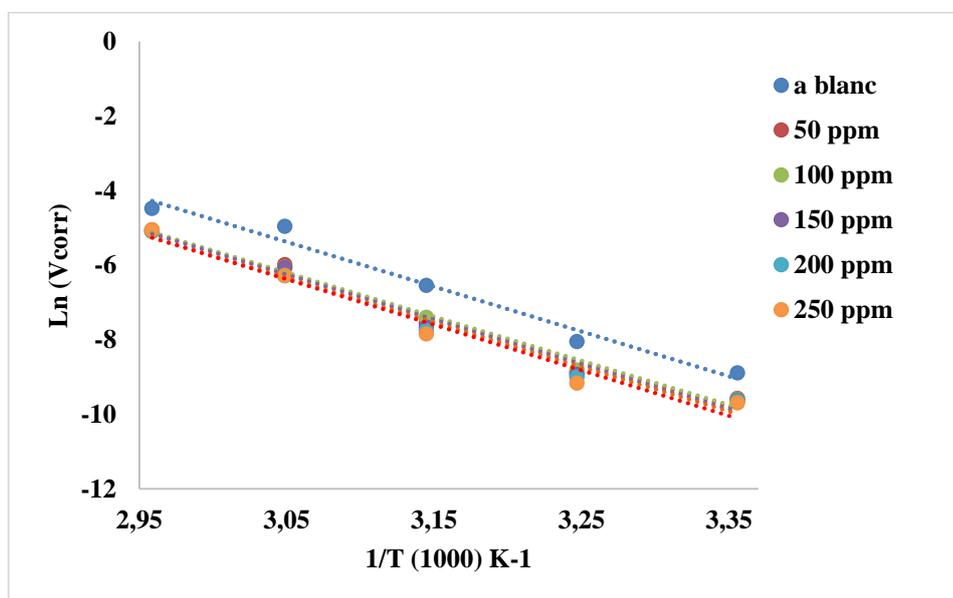


Figure 3.9 : Variation de $\ln(V_{corr})$ en fonction de l'inverse de la température.

Tableau 3.16 : Energie d'activation de dissolution de l'acier dans HCl 0.5 M seul et en présence d'inhibiteur.

| Concentration d'inhibiteur (ppm) | E_a (KJ.mol ⁻¹) |
|----------------------------------|-------------------------------|
| A blanc (HCl 0.5 M) | 99.93152 |
| 50 | 99.11616 |
| 100 | 98.26752 |
| 150 | 99.98976 |
| 200 | 99.29088 |
| 250 | 101.52896 |

En 1965, Radovici propose un classement des inhibiteurs reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en leur présence (E_a^{inh}) ou non (E_a) [47]. Il distingue :

- **Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} > E_a$** qui s'adsorbe sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaison faible). Ce type de liaison sensible à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
- **Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} < E_a$** : 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 liaison forte (chimisorption).
- **Les inhibiteurs pour lesquels $E_a^{inh} = E_a$** : Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température, très peu de composé appartiennent à cette dernière catégorie.

Les valeurs de E_a sans et avec inhibiteur à sa différentes concentration regroupées dans le tableau 3.16 nous permet de déduire que :

Pour les concentrations 50 ; 100 ; 200 ppm l'énergie d'activation est légèrement inférieur à l'énergie d'activation à blanc ce comportement est attribué à la chimisorption de l'inhibiteurs sur la surface de l'acier. Riggs et Hurd ont attribué la diminution d' E_a à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie découverte à la partie couverte de la surface métallique.

Pour les concentrations 150 et 250 ppm l'énergie d'activation est légèrement supérieur à l'énergie d'activation a blanc ce qui traduit que l'inhibiteur s'adsorbe sur la surface métallique par des liaisons de nature électrostatique (physisorption).

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante :

$$V_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^{\circ}a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}a}{RT}\right) \quad (3.3)$$

Donc :

$$\frac{\ln V_{corr}}{T} = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \ln \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3.4)$$

D'où : T : Température absolue, R : La constante du gaz parfait, h : La constante de Planck et N : Le nombre d'Avogadro.

La variation de $(\ln V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour différentes concentration est une droite représenté dans la figure 3.9 avec une pente de $(\Delta H^{\circ}_a/R)$ et une

ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S^{\circ}_a/R)$. Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH°_a et ΔS°_a .

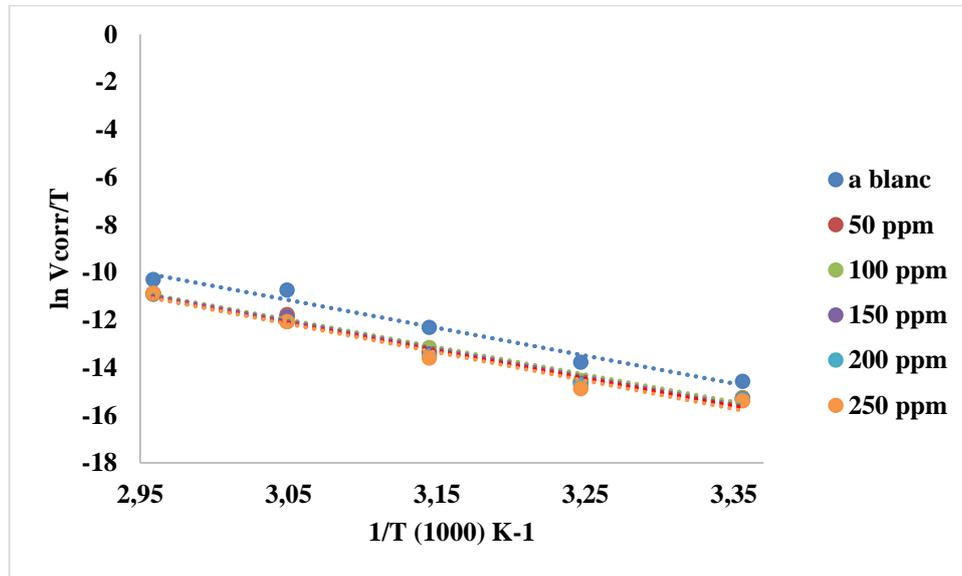


Figure 3.10 : Variation de logarithme V_{corr}/T en fonction de l'inverse de température en absence et en présence de différentes concentrations de chitosane.

Les valeurs de ΔH°_a et ΔS°_a calculées sont représenté dans le tableau 3.17.

Tableau 3.17 : Paramètres d'activation, ΔH°_a et ΔS°_a pour l'acier dans HCl 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations de chitosane.

| Concentration en ppm | ΔH°_a (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | ΔS°_a (J mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|----------------------|---|---|
| à blanc (HCl 0.5M) | 97.29408 | 5.712810184 |
| 50 | 96.47872 | -3.796949816 |
| 100 | 95.63008 | -6.218069816 |
| 150 | 97.35232 | -1.459029816 |
| 200 | 96.65344 | -4.337749816 |
| 250 | 98.89152 | 2.235050184 |

D'après les résultats obtenus on déduire que :

Les signes positifs des enthalpies (ΔH°_a) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

Les valeurs négatives de ΔS° indiquent que l'entropie diminue en arrivant à l'état de transition, ce qui indique souvent un mécanisme associatif auquel deux partenaires en réaction forment un seul complexe activé [48] (diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé).

Les valeurs positives de l'entropie (ΔS°) suggèrent que l'entropie augmente lorsque l'état de transition est atteint, ce qui indique souvent un mécanisme dissociatif auquel le complexe activé est faiblement lié et sur le point de dissocier.

3.2.2.3. Isotherme d'adsorption

Les inhibiteurs organiques agissent généralement par adsorption sur la surface du métal, pour cela les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme de la réaction électrochimique.

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations d'inhibiteur obtenues à partir des mesures gravimétrique dans le domaine de température étudiée [25 ; 65] C° (tableau 3.18), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption d'inhibiteur. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (figures 3.11 ; 3.13).

Le taux de recouvrement est déterminé par : $\theta = \frac{E(\%)}{100}$ (3.5)

Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration en inhibiteur C par les équations suivantes :

Isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{\text{inh}} \quad (3.6)$$

Isotherme d'adsorption de Temkin :

$$e^{(-2 a \theta)} = K C_{\text{inh}} \quad (3.7)$$

Isotherme d'adsorption de Frumkin :

$$\frac{1-\theta}{\theta} e^{(-2 a \theta)} = K C \quad (3.8)$$

Tel que :

a : une constante d'interaction entre particules adsorbées.

K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Tableau 3.18 : Taux de recouvrement à différentes concentration dans le domaine de température étudié.

| θ \ T | 25 C | 35 C | 45 C | 55 C | 65 C |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| θ (50 ppm) | 0.5001 | 0.5663 | 0.6383 | 0.6419 | 0.4586 |
| θ (100 ppm) | 0.5109 | 0.5328 | 0.574 | 0.6658 | 0.4592 |
| θ (150 ppm) | 0.5283 | 0.5875 | 0.672 | 0.6701 | 0.4434 |
| θ (200 ppm) | 0.5417 | 0.6133 | 0.703 | 0.7345 | 0.4365 |
| θ (250 ppm) | 0.5652 | 0.6732 | 0.7266 | 0.7308 | 0.4369 |

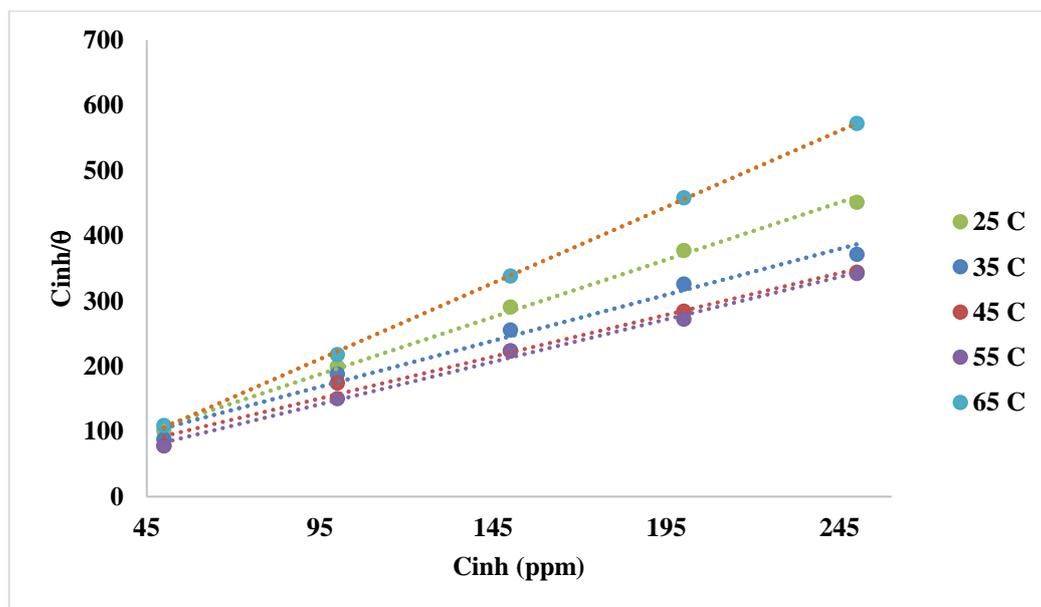


Figure 3.11 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du chitosane à différentes température.

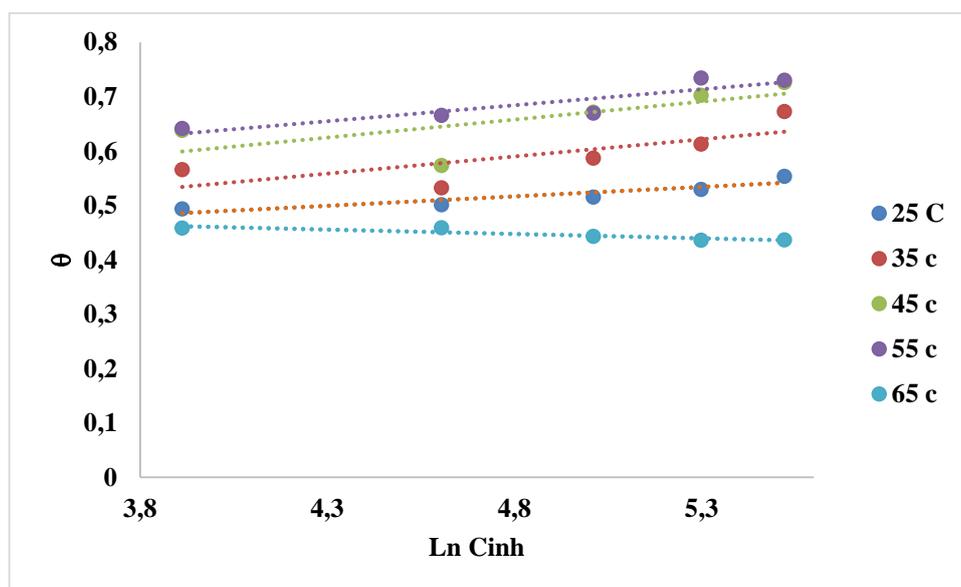


Figure 3.12 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du chitosane à différentes température.

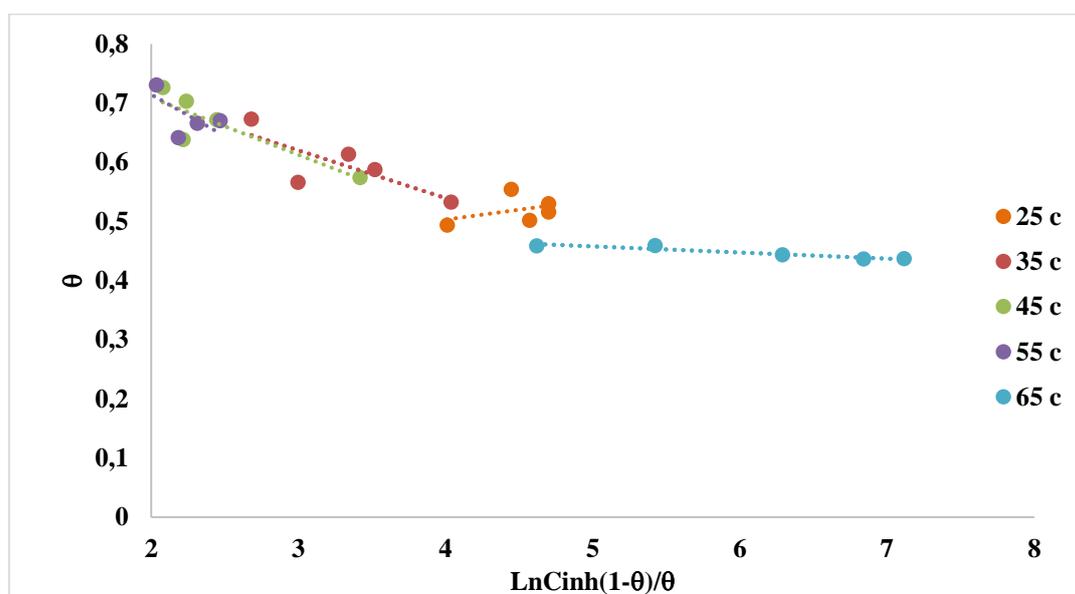


Figure 3.13 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du chitosane à différentes température.

Tableau 3.19 : Les coefficients de corrélation R^2 pour chaque type d'isotherme en fonction de la température.

| Isotherme d'ads T (C°) | R ² | | |
|---------------------------|----------------|--------|---------|
| | Langmuir | Temkin | Frumkin |
| 25 | 0.997 | 0.8428 | 0.1568 |
| 35 | 0.9831 | 0.5717 | 0.6249 |
| 45 | 0.987 | 0.4977 | 0.759 |
| 55 | 0.9957 | 0.8116 | 0.54 |
| 65 | 0.9997 | 0.8182 | 0.9006 |

Les valeurs de θ sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable.

Selon le tableau 3.19 et les figures 3.10 - 3.12, seule la courbe C/θ en fonction de la concentration est linéaire pour le chitosane car on constate que les coefficients de corrélation linéaire sont proches de 1, cela montre que l'adsorption du chitosane sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

a) détermination des paramètres thermodynamiques

En utilisant l'isotherme d'adsorptions adéquates représentées sur la figure afin de déterminer les paramètres thermodynamiques.

A partir de l'isotherme de Langmuir, on peut calculer la constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} à chaque température.

K est lié à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_{ads}}{RT}\right) \quad (3.9)$$

À partir de la relation précédente on obtient la relation suivante qui nous permet de calculer ΔG°_{ads} pour chaque température :

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \quad (3.10)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol l^{-1}). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.20.

Tableau 3.20 : Les valeurs K_{ads} , $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ du chitosane à chaque température.

| T (K) | K_{ads} | $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (J mol^{-1}) |
|-------|------------------|---|
| 298 | 0,04874007 | -2467,28356 |
| 308 | 0,02908076 | -1226,70884 |
| 318 | 0,03528457 | -1778,14519 |
| 328 | 0,05519982 | -3055,30949 |
| 338 | 0,09142439 | -4567,3417 |

Les valeurs négatives de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [8].

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif principal du présent travail est l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier extra doux (A60) dans l'acide chlorhydrique 0.5 M en utilisant un biopolymère le chitosane. Sa biodégradabilité, son faible coût et sa non toxicité rend le chitosane un candidat potentiel dans la protection des aciers en milieu acide.

Tout d'abord nous avons réalisé une extraction de chitosane à base de l'exosquelette de la crevette rouge en utilisant une méthode chimique. Ainsi, que la caractérisation physicochimique de chitosane afin de déterminer leurs propriétés, les résultats de la caractérisation montre que le chitosane extrait ressemble au chitosane commercial.

Nous avons étudié également le comportement de l'acier dans le milieu acide chlorhydrique seul ainsi que les facteurs qui influencent la vitesse de corrosion de l'acier notamment la température et le temps d'immersion pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode gravimétrique.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température et l'augmentation du temps d'immersion.

Enfin, nous avons étudié le phénomène de la corrosion de l'acier en présence de chitosane comme inhibiteur ainsi l'influence de leur concentration et la température de milieu agressif sur la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de notre biopolymère.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et l'augmentation de la température, tandis que l'efficacité augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale après elle diminue, ce qui prouve que le chitosane possède une activité inhibitrice très intéressante.

Nous avons comparé Les énergies d'activation obtenues en absence et en présence de chitosane à ces différentes concentrations nous montre que le chitosane s'adsorbe physiquement (quand $E_a^i > E_a$) et chimiquement (quand $E_a^i < E_a$) sur la surface de l'acier.

L'adsorption du chitosane sur la surface de l'acier en milieu HCl 0.5 M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Finalement ce travail nous a permis de mettre en valeurs le chitosane comme un biomatériau par leurs propriétés anticorrosives.

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail telles que : l'amélioration de la solubilité de chitosane dans les milieux d'étude de la corrosion, l'utilisation d'autres méthodes comme la méthode électrochimique pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu ,et l'analyse de la surface de l'acier par le microscope électronique à balayage (MEB) en présence de notre inhibiteur .