

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

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCÉDES**

**Spécialité : génie chimique**

**Option : génie catalytique**

Intitulé du mémoire

**Effet inhibiteur de tensioactif anionique synthétisé à partir de  
gasoil algérien sur la corrosion de l'acier doux**

Présenté par :

HARIK CHOAI B

Encadré par :

M<sup>me</sup>.R. MEHDAOUI

Année universitaire 2016/2017

## REMERCIEMENTS

Au terme de ce mémoire je tiens à remercier, en premier lieu Dieu le toutpuissant qui m'a donné la force, le courage et la patience pour terminer ce travail.

Je tiens à remercier vivement mon promotrice M<sup>me</sup>. R. MAHDAOUI, pour ses encouragements et ses précieux conseils durant le déroulement de ce travail.

Je remercie les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail. Je suis très sensible à leur présence et à l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de mon travail.

Mes remerciements vont aussi à tout le personnel du département de chimie industrielle. Pour tous les gens qui m'ont aidé.

Enfin, je ne saurais que trop remercier ma famille, toujours à mes côtés.

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو معرفة مدى قدرة المادة ذات النشاط السطحي المحضرة من القطفات البترولية الجزائرية من إزالة تآكل معدن الحديد في وسط ملحي لكلور الصوديوم  $3,5\text{NaCl}$ %. وقد تمت هذه الدراسة باستعمال طريقة الوزن وقمنا بدراسة مختلف العوامل منها تأثير تركيز هذه المادة ومدة ادماجها و درجة الحرارة بالإضافة إلى طريقة عمل المركب وأظهرت النتائج المحصل عليها ان هذه المادة المستعملة قابلة لحماية معدن الحديد من التآكل في الوسط الملحي وانها ذات فعالية تصل الى 71%.

## ABSTRACT

The objectif of my is testing of surface active anionic synthesized from the Algerian oil cuts are inhibitor of steel corrosion in saline environment of NaCl and determination of the optimal concentration of this substances which decrease the corrosion, and studying the effect of the concentration and the temperature on corrosion swiftness. The effects of the concentration in inhibitor, the temperature and the time of dumping on the speed of corrosion were examined as well as the mechanism of action. The obtained results show that of the highly-rated of the electrochemical corrosion, our produces significantly the speed of corrosion of the steel used for the tests.

## RESUME

L'objectif principal de cette étude est de tester l'effet inhibiteur de tensioactif anionique synthétisé à partir de coupe pétrolière algérienne (GOS) contre la corrosion de l'acier en milieu salin  $3,5\text{NaCl}$ %. L'étude de la corrosion a été réalisée par la mesure de perte de masse (gravimétrie) et la méthode électrochimique. L'effet de la concentration en inhibiteur, du temps d'immersion et de la température sur la vitesse de la corrosion ont été déterminés ainsi que le mécanisme d'action et les paramètres thermodynamiques d'adsorption.

Les résultats obtenus montrent que le produit utilisé possède un pouvoir inhibiteur remarquable contre la corrosion de l'acier en milieu  $\text{NaCl}$  et la valeur d'efficacité inhibitrice atteint jusqu'à 71%.

# SOMMAIRES

REMERCIEMENTS

RESUME

Liste des illustrations, graphiques et tableaux.

Liste des symboles et abréviations

INTRODUCTION.....1

Chapitre 1 : **Généralités sur la corrosion.....3**

1.1.Introduction.....3

1.2. Définition de corrosion.....3

1.3.Types de corrosion.....3

1.3.1. Corrosion chimique.....3

1.3.2. Corrosion biochimique.....3

1.3.3. Corrosion électrochimique.....4

1.4. Différentes formes de la corrosion.....4

1.4.1. Corrosion uniforme.....4

1.4.2. Corrosion par piqûres.....4

1.4.3. Corrosion inter granulaire.....4

1.4.4. Corrosion sélective.....4

1.4.5. Corrosion galvanique.....4

1.4.6. Corrosion caverneuse.....5

1.4.7. Corrosion par contrainte mécanique.....5

1.5.Les principaux facteurs de corrosion.....5

1.5.1. Effet de la température.....5

1.5.2. Effet de l'acidité.....6

1.5.3. Régime hydrodynamique.....6

1.5.4. La salinité.....6

La corrosion des métaux.....6

Chapitre 2 : **La protection contre la corrosion..... .8**

2.1. Introduction.....	8
2.2. Moyens de lutte contre la corrosion.....	8
2.3. Définition d'un inhibiteur de corrosion.....	9
2.4. Propriété essentiel d'un inhibiteur de corrosion.....	9
2.5. Utilisation des inhibiteurs.....	9
2.6. Les classe d'inhibiteur.....	10
2.6.1. Mécanisme d'inhibition.....	10
2.6.2. Influence sur les réactions électrochimiques partielles.....	11
2.6.3. Par domaine d'application.....	12
2.6.4. Par formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteurs minéraux).....	12
2.7. Type d'adsorption.....	13
2.7.1. Adsorption physique.....	13
2.7.2. Adsorption chimique (Chimisorption).....	13
2.8. Isothermes d'adsorption.....	14
2.8.1. Isotherme de Langmuir.....	14
2.8.2. Isotherme de Temkin.....	15
2.8.3. Isotherme de Frumkin.....	15
2.9. Les méthodes d'évaluation de la corrosion de l'acier.....	15
2.9.1. La gravimétrie (La méthode de la masse perdue.....	15
2.9.2. Techniques électrochimiques.....	16
2.9.2.1. Évaluation du potentiel en fonction de temps ( $e=f(t)$ ).....	17
2.9.2.2. Méthode de courbe de polarisation (tafel).....	16
2.10. Les inhibiteurs sous forme de tensioactifs.....	19
2.10.1. Les différentes classes des tensio-actifs.....	19
2.10.2. Les tensioactifs anioniques.....	20
2.10.2.1. Les sulfates.....	20
2.10.2.2. Les carboxylates.....	20
2.10.2.3. Les phosphates.....	20
2.10.2.4. Les sulfonâtes.....	21
<b>Chapitre 3 : METHODES ET MATERIEL.....</b>	<b>22</b>
3.1. Introduction.....	22
3.2. Matériaux.....	22
3.2.1. Matériau utilisé.....	22

3.2.2. Milieu électrolytique.....	22
3.2.3. Inhibiteur.....	22
3.3. Dispositifs et protocoles expérimentaux.....	23
3.3.1. Méthode par perte de masse.....	23
3.3.1.1. Dispositifs.....	23
3.3.1.2. Protocoles de la mesure gravimétrique.....	23
3.3.1.3. Mesure de la vitesse de corrosion.....	25
3.3.1.4. L'efficacité inhibitrice.....	26
3.3.2. Méthodes électrochimiques.....	26
<b>Chapitre 4 : RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>27</b>
4.1. Introduction.....	27
4.2. L'effet du temps d'immersion.....	27
4.3. Effet de la concentration de l'inhibiteur à 20°C.....	28
4.4. L'effet de la température.....	31
4.5. Isotherme d'adsorption.....	41
4.6. paramètre thermodynamiques... ..	43
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>47</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.

### Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau 1.1	Les principaux facteurs de corrosion	4
Tableau 3.1	Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier doux A37	22
Tableau 4.1	la variation de la perte de masse en fonction de temps d'immersion par unité de surface à 20°C	27
Tableau 4.2	vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de sulfonâtes de gasoil (GOS), pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3,5% pendant 4 heures à 20°C	29
Tableau 4.3	vitesses de corrosion pour différentes concentrations de sulfonâtes de gasoil (GOS), pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3,5% pendant 4 heures à 20°C	32
Tableau 4.4	vitesses de corrosion pour différentes concentrations de sulfonâtes de gasoil (GOS), pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3,5% pendant 4 heures à 30°C	33
Tableau 4.5	vitesses de corrosion pour différentes concentrations de sulfonâtes de gasoil (GOS), pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3,5% pendant 4 heures à 40°C	34
Tableau 4.6	vitesses de corrosion pour différentes concentrations de sulfonâtes de gasoil (GOS), pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3,5% pendant 4 heures à 50°C	35
Tableau 4.7	vitesses de corrosion pour différentes concentrations de sulfonâtes de gasoil (GOS), pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3,5% pendant 4 heures à 60°C	36
Tableau 4.8	Energie d'activation de dissolution de l'acier dans NaCl 3,5 % en absence et présence d'inhibiteur	41
Tableau 4.9	Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur(GOS) à différentes températures	42

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure 1.1	Schéma du processus de corrosion.	7
Figure 1.2	Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal	7
Figure 1.3	Les moyens de protection contre la corrosion	
Figure 2.2	détermination des paramètres électrochimiques a partir des droit de tafel	18
Figure 2.3	Représentation d'une molécule de tensioactif	19
Figure 3.1	Position de la pièce métallique dans le milieu corrosif	24
Figure 3.2	Dispositif expérimental de la gravimétrie	25
Figure 4.1	Evolution de la perte de masse en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3,5% à 20°C	28
Figure 4.2	variation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3,5% à 20°C	30
Figure 4.3	variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3,5% à 20°C	31
Figure 4.4	variation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3,5% pour différente température	37
Figure 4.5	variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3,5% pour différente température	37
Figure 4.6	Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu NaCl 3,5% contenant 0,25 g /l de sulfonâtes de gasoil	38
Figure 4.7	Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier en milieu NaCl 3,5% contenant 0,25 g /l de sulfonâtes de gasoil	38
Figure 4.8	Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu NaCl 3,5% contenant 0,25 g/l du sulfonâtes de gasoil (GOS)	39
Figure 4.9	Variation de Ln (Vcorr) en fonction de l'inverse de la température	40
Figure 4.10	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans NaCl 3,5% en présence du GOS à 20°C	42
Figure 4.11	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans NaCl 3,5% en présence du GOS à 20°C	42

Figure 4.12	Isotherme d'adsorption de framkin de l'acier dans NaCl 3,5% en présence du GOS à 20°C	43
Figure 4.13	Variation de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température pour (GOS	44

## Liste des symboles et abréviations

symboles et abréviations	Titre
GOS	gas-oil sulfoné
$\Delta S^{\circ}a$	l'entropie d'adsorption
$\Delta H^{\circ}a$	l'enthalpie d'adsorption
$\theta$	le taux de recouvrement
$C_{inh}$	la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte
$E_a$	énergie d'activation du processus de dissolution du métal en ( $J.mol^{-1}$ )
$E\%$	efficacité de l'inhibiteur en pourcentage
$V_{cor}$	vitesse de corrosion
$W_{corr}(inhi)$	la vitesse de corrosion par inhibiteur
$S$	la surface exposée en $cm^2$
$M_i$	la masse initiale des pièces métalliques avant démeritions dans NaCl
$m_f$	la masse finale des pièces métalliques après démeritions dans NaCl
$\Delta m$	la différence de masse ( $m_i - m_f$ )
$K$	la constante d'équilibre de processus d'adsorption
$R$	la constante des gaz parfait
$t$	temps (seconde)
$T$	température absolue ( $K^{\circ}$ )
$I_{ox}$	intensité du courant d'oxydation.
$I_{red}$	intensité du courant de réduction
$I$	intensité du courant global correspondant à la surtension $\Delta E$ .
$I_0$	courant d'échange correspondant à l'équilibre.
$\beta$	coefficient de transfert.
$F$	faraday.
$n$	nombre d'électrons mis en jeu.
$\Delta E$	La différence entre le potentiel de l'équilibre ( $E_{eq}$ ) et le potentiel de l'électrode ( $E$ ) lorsqu'un courant de polarisation lui est appliqué est appelée "surtension".

## INTRODUCTION

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. La corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par ans ou encore 5 tonnes par seconde [1]. Elle entraîne parfois des problèmes de santé dus à l'induction de pollution et contamination. Elle affecte souvent les appareils et les installations en service en provoquant des altérations des pièces constitutives telles que la diminution d'épaisseur, la génération de piqures, mais aussi des fissures. Toutes ces considérations justifient l'intérêt manifeste et croissant de lutter contre la corrosion.

Aujourd'hui la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection par revêtements, protection électrochimique cathodique ou anodique ou encore par l'emploi d'inhibiteurs de corrosion, etc. ce dernier est devenu indispensable pour limiter l'attaque des matériaux. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu agressif et pouvant réduire la vitesse de la corrosion du métal exposé. Les nouvelles directives concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles, biodégradables et qui n'pas couteux devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent vers l'emploi des inhibiteurs organiques sous forme des tensioactifs. La structure moléculaire de ces inhibiteurs joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition. D'où l'utilisation des tensioactifs qui sont des molécules composées d'un groupement hydrophile polaire et un groupement hydrophobe non polaire. Ils contiennent des centres actifs tels que les électrons  $\pi$  des cycles benzéniques et les hétéroatomes comme l'azote, l'oxygène et le soufre. Ce qui favorise leur adsorption à la surface des matériaux [2].

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet d'un tensioactif sulfoné synthétisé à base d'une coupe algérienne gasoil vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans un milieu salin NaCl 3,5%.

Pour mener cette étude, nous avons adopté la démarche suivante :

- Le premier chapitre donne un aperçu sur le phénomène de la corrosion, les différents types, formes. et facteurs.

- Le second chapitre présente des généralités sur la protection contre la corrosion, Isothermes d'adsorption, et les méthodes d'évaluation de la corrosion de l'acier.
- Le troisième chapitre traite le matériel et méthodes expérimentaux
- Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le quatrième chapitre.
- La conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra close notre étude.

# CHAPITRE 1

## Généralités sur la corrosion

### 1.1. Introduction

La corrosion est un grand problème mondial qui touche tous les secteurs surtout dans l'industrie pétrolière. Dans ce chapitre on peut présenter quelques notions principaux sur la corrosion, ces types, ces formes et les facteurs qui dues de cette problèmes.

### 1.2. Définition de la corrosion

selon la norme ISO 7539-3 : (1989), la définition officielle de la corrosion, est la suivante :

«Interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs» [3]

### 1.3. Types de corrosion :

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [4] :

- Corrosion chimique
- Corrosion biochimique
- Corrosion électrochimique

#### 1.3.1. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux, il apparaît un phénomène dit la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même.

#### 1.3.2. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des métaux, en particulier dans les canalisations enterrées. Elle est due essentiellement aux sécrétions des microorganismes présents dans le milieu, en contact avec le métal.

### 1.3.3. Corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le milieu environnant. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, un courant électrique circule alors entre anode et cathode et les zones qui constituent les anodes sont le centre attaquées. Elle se manifeste surtout lorsqu'on en présence de deux couples rédox, l'un donneur l'autre accepteur, justifiant l'apparition d'une réaction d'oxydation du métal.

## **1.4. Différentes formes de la corrosion**

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal.

### 1.4.1. Corrosion uniforme

C'est la forme la plus classique de corrosion, elle se caractérise par une attaque de toute la surface du métal en contact avec le milieu corrosif, elle ne modifie que très peu les qualités de résistance du matériau.

### 1.4.2. Corrosion par piqûres

Elles se localisent en certains points de la surfacemétallique. Ce type de corrosion est très dangereux car il se produit en profondeur. Elle est invisible et peut conduire à la perforation rapide de tôles épaisses.

### 1.4.3. Corrosion inter granulaire

Dans les alliages, sous certaines conditions de milieu, les joints de grains, plus actifs que le reste de la matrice, peuvent se corroder préférentiellement, le cristal en perdant sa cohésion finit par se désagréger [5].

### 1.4.4. Corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

### 1.4.5. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique résulte de l'association électrique de deux métaux d'oxydabilité très différente. Le métal le plus facilement oxydable étant l'anode, alors que l'autre est la cathode sur lequel l'oxydant contenu dans le milieu agressif [6].

#### 1.4.6. Corrosion caverneuse

Elle se manifeste souvent dans les cavités est recoins des structures métalliques, qui retiennent et accumulent de l'eau rendue conductrice par le dépôt de sel. La meilleure lutte contre cette forme de corrosion consiste à éliminer les interstices de construction [5]

#### 1.4.7. Corrosion par contrainte mécanique

La corrosion par contrainte mécanique peut se définir comme un processus de développement de fissures importantes, sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif

### **1.5. Les principaux facteurs de corrosion**

Certains facteurs dus à la corrosion des métaux, ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau 1.1).

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

<b>Facteurs du milieu Corrosif</b>	<b>Facteurs Métallurgiques</b>	<b>Facteurs définissant les conditions d'emploi</b>	<b>Facteurs dépendant du temps</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentration duréactif</li> <li>- Teneur en oxygène</li> <li>- pH du milieu</li> <li>- Température</li> <li>- Pression</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Composition de l'alliage</li> <li>- Procédés d'élaboration</li> <li>- Impuretés</li> <li>- Traitement thermique</li> <li>- Traitement mécanique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat de surface</li> <li>- Forme des pièces</li> <li>- Emploi d'inhibiteur</li> <li>- Procédés d'assemblage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vieillessement</li> <li>- Tensions mécaniques</li> <li>- Modification des revêtements protecteurs</li> </ul>

#### 1.5.1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de la corrosion, car elle diminue le domaine de stabilité des métaux et accélère la cinétique des réactions.

### 1.5.2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [7].

### 1.5.3. Régime hydrodynamique

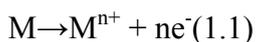
Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [8].

### 1.5.4. La salinité

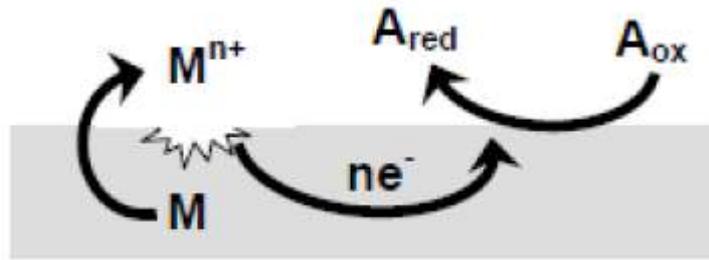
Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [9].

## **1.6. La corrosion des métaux**

La corrosion des métaux est un processus électrochimique caractérisé par la dissolution d'un métal de valence zéro (M). La réaction électrochimique impliquée est une réaction d'oxydation où le métal perd des électrons et passe de son état de valence zéro à une forme ionique  $M^{n+}$  :



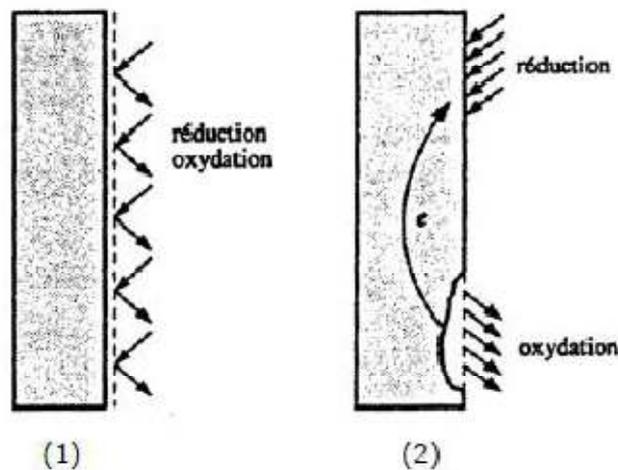
Pour que cette réaction puisse se produire sur le matériau, il faut qu'une réaction de réduction se déroule simultanément : les électrons issus de l'oxydation sont utilisés pour transformer des espèces présentes dans le milieu (figure 1.1).



**Figure 1.1.** Schéma du processus de corrosion.

Le métal  $M$  s'oxyde en perdant des électrons pour former des ions  $M^{n+}$ . Les électrons sont utilisés pour réduire l'espèce  $A_{ox}$  qui se trouve dans le milieu, en contact avec le métal [10].

La corrosion se produit dans un grand nombre de conditions et apparaît dans une variété étonnante de formes. Les deux grandes classes des phénomènes de corrosion sont la corrosion généralisée et localisée. Un éclaircissement uniforme du métal sans attaque localisée appréciable domine la première, des taux élevés de pénétration en métal aux emplacements spécifiques, pour la seconde. En raison de leurs différences intrinsèques de nature et d'évolution, les corrosions généralisée et localisée, ont été toujours considérées et étudiées en tant que deux matières distinctes [11].



**Figure 1.2.** Corrosion uniforme (1) et localisée (2) d'un métal [11]

## CHAPITRE 2

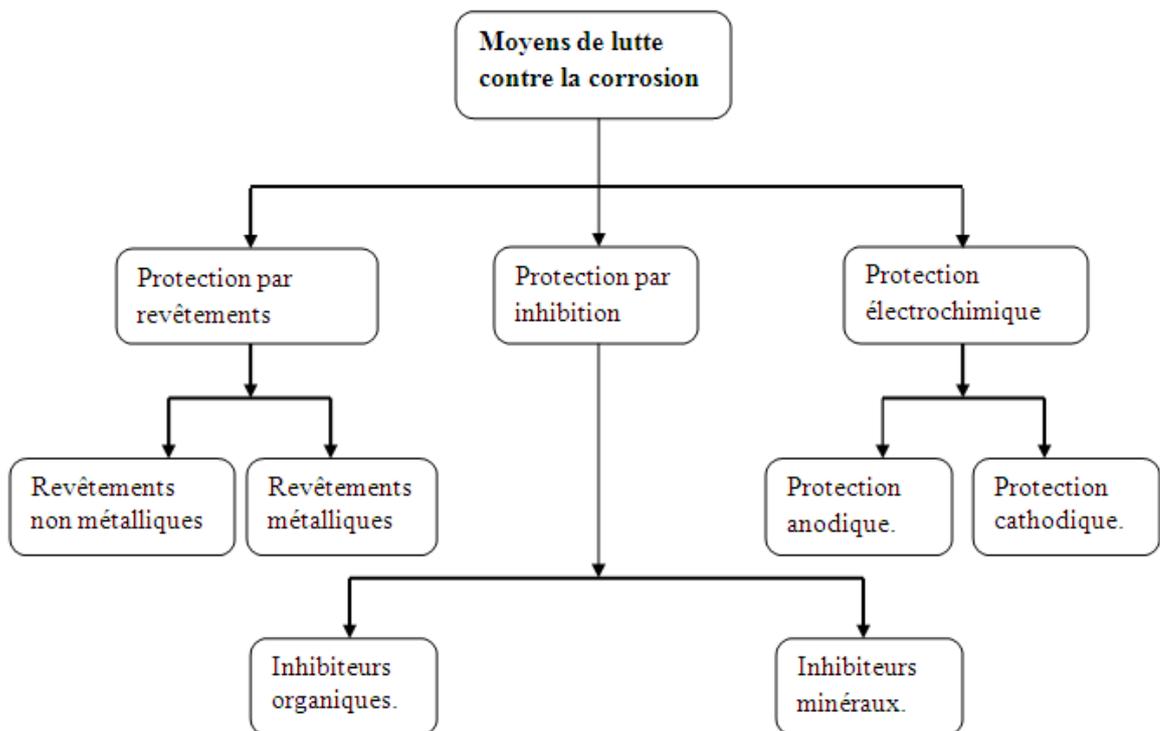
### La protection contre la corrosion

#### 2.1. Introduction

Les processus de corrosion sont responsables de nombreuses pertes, principalement dans le champ d'application industrielle. Il est clair que la meilleure façon de combattre ce problème est la prévention. Parmi les différentes méthodes permettant d'éviter ou de prévenir la destruction et la dégradation de la surface du métal, l'inhibiteur de corrosion est l'une des meilleures méthodes de protection connue contre la corrosion et les plus utiles dans l'industrie.

#### 2.2. Moyens de lutte contre la corrosion

Nous ne citons ici que les principaux procédés applicables à l'anticorrosion.



**Figure 1.3:** Les moyens de protection contre la corrosion.

### **2.3. Définition d'un inhibiteur de corrosion**

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est unique :

un inhibiteur de corrosion« est un substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée, a un environnement agressif, en faible concentration » [12]

« une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu considéré »[13].

### **2.4. Propriété essentielle d'un inhibiteur de corrosion**

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales [14].

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimiques de ce dernier.
- ✓ Etre stable en présence d'autre constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- ✓ Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu;
- ✓ Etre stable à la température d'utilisation.
- ✓ Etre efficace à faible concentration

### **2.5. Utilisation des inhibiteurs**

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- ✓ L'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport) à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils,

incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.

- ✓ L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [15].

## 2.6. Les classe d'inhibiteur

Il existe plusieurs façons des classer les inhibiteur, des classements simples peuvent être proposés :[16].

- Par mécanisme réactionnel
- Par réaction partiel
- Par Domaine d'application
- Par formulation des produits

### 2.6.1. Mécanisme d'inhibition

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs :

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

- L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface.

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

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;

- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion ;

- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale). Il est également clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction des caractéristiques du pH du milieu.

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

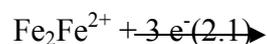
### 2.6.2. Influence sur les réactions électrochimiques partielles

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

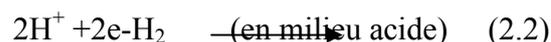
- Les inhibiteurs anodiques,
- Les inhibiteurs cathodiques,
- Les inhibiteurs mixtes.

Cet inhibiteur tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions.

- Une réaction anodique de dissolution du métal, par exemple :



- Une réaction cathodique de réduction d'oxydant de la solution :



Ou :



Le rôle d'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse d'une des deux réactions et dans certains cas des deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction anodique, il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, on distingue des inhibiteurs cathodiques

et desinhibiteurs mixtes, ces derniers agissant à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique.

### 2.6.3. Par domaine d'application

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

➤ Inhibiteur pour milieu acide :

Sont employés, entre autre, pour éviter une attaque chimique de matériau.

➤ Inhibiteur pour milieu neutre :

La corrosion de milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous, servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.

➤ Inhibiteur pour phase gazeuse :

Sont généralement employés pour une protection temporaire des différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composant électronique, machine, etc.

### 2.6.4. Par formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteurs minéraux)

➤ Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de neutralité. Voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits de dissociation assurent le phénomène d'inhibition. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $XO_4^{n-}$  (chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. ....)[17] [18]. Les cations sont essentiellement ( $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) formant des sels insolubles avec certains anions tels que l'anion hydroxyde ( $OH^-$ ). Le nombre de molécule en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

➤ Les inhibiteurs organiques :

Ils ont à l'heure actuelle les faveurs des utilisateurs en raison d'une plus faible écotoxicité que celle des inhibiteurs minéraux. Ils renferment au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal ( azote : amines , ammoniums quaternaires, amides, imidazolines-soufre : sulfonâtes , dérivés de la thiourée , mercaptans , sulfoxydes , thiazoles oxygène , alcools acétylénique , carboxylates\_ phosphore: phosphonates ). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de température, les molécules organiques étant souvent instables à chaud [14].

## 2.7. Type d'adsorption

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

### 2.7.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met enjeu 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 [19]. 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 le composé organique déplace les molécules d'eau adsorbées et les remplacent avec les ions halogènes. En outre, la physisorption est un processus relativement rapide, indépendante de la température et caractérisé par une faible énergie d'adsorption.

### 2.7.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [20]. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons  $\pi$  [20] associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut

alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons  $\pi$ ) ou négativement (cation).

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [21].

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.

## 2.8. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont les plus couramment utilisés, isotherme de Langmuir, isotherme de Temkin et celle de Frumkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes en nous attachant à expliciter les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas.

### 2.8.1. 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 :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = k C \quad (2.4)$$

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [22] :

- 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).

### 2.8.2. Isotherme de Temkin

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

$$\exp(-2a\theta) = KC_{\text{inb}} \quad (2.5)$$

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

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

### 2.8.3. Isotherme de Frumkin

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

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta \quad (2.6)$$

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

## **2.9. Les méthodes d'évaluation de la corrosion de l'acier**

L'utilisation des méthodes électrochimiques est indispensable pour approcher le phénomène de corrosion et reconnaître ses mécanismes. Toutefois, la méthode gravimétrie qui est d'une mise en œuvre facile et qui garde l'avantage de permettre une mesure directe reste une méthode de base. en effet, il est indispensable de compléter les essais gravimétrie par des mesures électrochimique afin de valider des résultats obtenir.

### 2.9.1. La gravimétrie (La méthode de la masse perdue)

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps d'immersion  $t$  dans une solution corrosive maintenue à température constante, en absence et en présence d'un inhibiteur. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante [23] :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \left( \frac{g}{cm^2} \cdot h \right) \quad (2.7)$$

$\Delta m$  : la perte de masse exprimée en g ;

$t$  : le temps de l'immersion en heure ;

$S$  : surface de l'échantillon en  $cm^2$  ;

L'efficacité inhibitrice d'un composé est donnée par la relation suivante [24]:

$$E_w \% = \frac{W_{corr} - W_{corr(inh)}}{W_{corr}} \times 100 \quad (2.8)$$

Où  $W_{corr}$  et  $W_{corr(inh)}$  sont les pertes de masse de l'échantillon après immersion dans la solution

## 2.9.2. Technique électrochimique

### 2.9.2.1. Évaluation du potentiel en fonction de temps ( $e=f(t)$ )

Cette tension exprime la différence de potentiel entre la solution et le métal. Le potentiel

est mesuré par rapport à une électrode de référence. Il est défini par rapport à l'égalité des vitesses des réactions élémentaires d'oxydation et de réduction qui se produisent à la surface

du matériau lorsqu'il est émergé dans la solution.

La détermination de cette tension est indispensable avant chaque mesure électrochimique, son évaluation dans le temps fournit une indication sur les aptitudes de l'échantillon à la réactivité ou à la passivité et traduit la cinétique d'évaluation du matériau vers un état stationnaire, tout dépend des conditions expérimentales.

La mesure de potentiel de corrosion indique le type d'inhibiteur (anodique ou cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si

l'inhibiteur est un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel.

#### 2.9.2.2. Méthode de courbe de polarisation (tafel)

Pour tracer une courbe de polarisation potentiodynamique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. on mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Ces courbes permettent de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimique d'un métal au contact d'un électrolyte savoir : la vitesse instantanée de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ), et les courants limites de diffusion.....ect .

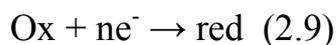
Cette méthode donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation permet de remonter à la cinétique régissant le processus électrochimique interfacial.

On distingue trois principaux types de cinétique : cinétique d'activation pure, cinétique de diffusion pure et cinétique mixte (activation-diffusion).

#### ➤ Cinétique d'activation pure:

Soit une réaction électrochimique:



L'équation fondamentale de Butler-Volmer appliquée à ce système s'écrit:

$$I = I_0 \left[ \exp \frac{((1 - \beta)nF\Delta E)}{RT} - \exp \frac{((- \beta)nF\Delta E)}{RT} \right] = I_{ox} - I_{red} \quad (2.10)$$

$I$ : intensité du courant global correspondant à la surtension  $\Delta E$ .

$I_{ox}$  : intensité du courant d'oxydation.

$I_{red}$  : intensité du courant de réduction.

$I_0$  : courant d'échange correspondant à l'équilibre.

$\beta$  : coefficient de transfert.

$R$  : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

F : faraday.

n : nombre d'électrons mis en jeu.

$\Delta E$  : La différence entre le potentiel de l'équilibre ( $E_{eq}$ ) et le potentiel de l'électrode ( $E$ ) lorsqu'un courant de polarisation lui est appliqué est appelée "surtension".

La courbe intensité-potentiel traduit donc, en fonction de la surtension cathodique ou anodique de l'électrode.

Si l'on prend le logarithme de l'équation, on obtient l'équation bien connue de Tafel:

$$E = b \log I + b' \log I_0 \quad (2.11)$$

Cette relation montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité. Quand la surtension est nulle (c'est -à-dire  $\Delta E = 0$ ), pour  $E = E_{eq}$  on a alors  $I = I_0$ , ainsi l'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel d'équilibre fournit le courant d'échange  $I_0$ . de la même façon a la détermination du courant de corrosion  $i_{corr}$  (figure 1).

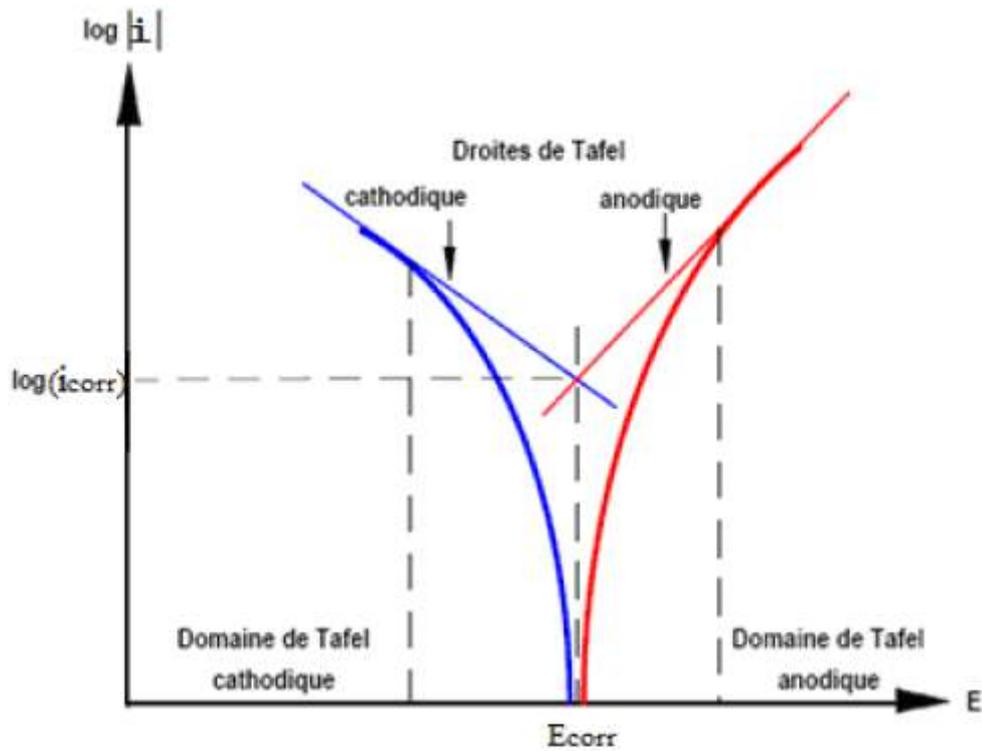
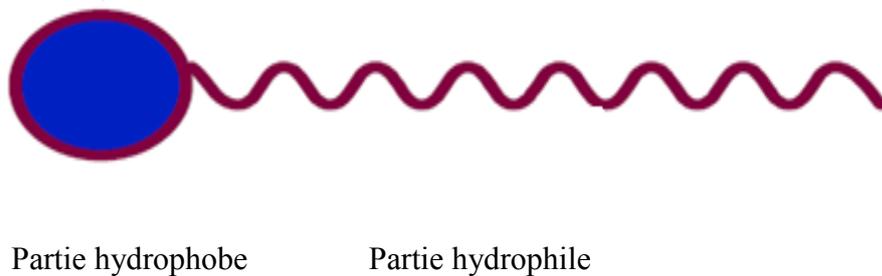


Figure 2.2 : détermination des paramètres électrochimiques a partir des droit de tafel.

L'efficacité d'un inhibiteur peut être évaluée à partir de la connaissance du courant de corrosion du métal dans une solution corrosive sans inhibiteur ( $i_{corr}$ ) et contenant une quantité connue en inhibiteur ( $i_{corr(inb)}$ ), cette efficacité donnée par la relation suivant [24] :

**2.10. Les** 
$$E \% = \frac{i_{corr} - i_{corr(inb)}}{i_{corr}} \times 100 \quad (2.12)$$
 **inhibiteurs sous**  
**forme de** **tensioactifs :**

Les tensioactifs sont définis comme étant des molécules organiques amphiphiles d'origine naturelle ou plus souvent synthétique comprenant deux groupements, un groupement hydrophile et un groupement hydrophobe, comme illustré sur la figure 2.1 :



**Figure 2.3 :** Représentation d'une molécule de tensioactif [25].

Le groupement hydrophile ou tête polaire est constituée d'un seul ou de plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques, contenant des hétéroatomes tels que N, O, S ou P, qui se trouvent dans des groupes amines, alcool, sulfonâtes, phosphate, etc. [21].

Le groupement hydrophobe ou lipophile est constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires, ramifiées ou aromatiques. Ce groupe hydrocarbure peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène [26].

### 2.10.1. Les différentes classes des tensio-actifs

La classification universelle des tensioactifs est fonction de la nature de leur partie hydrophile. En effet, les tensioactifs sont répartis en quatre grandes classes : Les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les tensioactifs cationiques et les tensioactifs amphotères. Quel que soit le groupement hydrophile de la molécule, la queue hydrophobe est constituée par une chaîne alkyle dite chaîne grasse.

Si la tête polaire liée de façon covalente à la queue hydrophobe du tensioactifs port une charge négative ( $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{SO}_4^-$ , etc.) le tensioactif est dit anionique. Les savons, les alkyl-benzènes, les sulfonâtes, les sulfates d'alcool gras, sont anioniques. Si la tête polaire porte une charge positive, l'agent de surface est cationique. Les sels d'ammonium quaternaire constituent un exemple de cette catégorie.

Les tensioactifs non ioniques sont constitués d'une tête polaire non ionisable en solution aqueuse. La formation de liaison hydrogène entre les molécules d'eau et certaines fonctions du groupement hydrophile, les rendent solubles. Dans cette catégorie, se retrouvent principalement les alcools ethoxylés, les esters de sucre et les alcanolamides.

Les amphotères sont des composés ayant une molécule formant un ion dipolaire, c'est le cas des tensioactifs a base d'acides aminés [27].

### 2.10.2. Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont historiquement, les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés. Ils représentent 60 % de la production mondiale. Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être une terminaison carboxylate, sulfate, sulfonâte ou encore phosphate, et se présentent en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium. Le groupe hydrophobe typique est une chaîne hydrocarbonée en  $\text{C}_{12}$  à  $\text{C}_{15}$ , ramifiée ou linéaire [28]. Les principales classes de tensioactifs anioniques sont : [27]

#### 2.10.2.1. Les sulfates ( $\text{R-O-SO}_3^-$ ) :

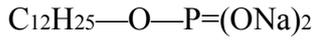
Les sulfates d'alkyle (FAS : « fatty acide sulfate ») sont considérés comme des tensioactifs d'avenir, principalement à cause de l'origine oleochimique de la partie hydrophobe (alcools ras). Ils sont majoritairement utilisés dans la préparation des poudres. Les très bonnes propriétés détergentes de ces composés sont contrebalancées par leur sensibilité à de fortes concentrations en électrolytes et à la température.

#### 2.10.2.2. Les carboxylates

Ils sont obtenus par saponification, à l'aide d'agents alcalins, des huiles ou des graisses naturelles. Un exemple de carboxylate a pour formule :  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COONa}$  [29].

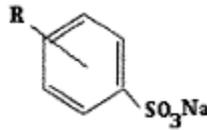
#### 2.10.2.3. Les phosphates :

À titre d'exemple, on peut citer le monolaurylphosphate de sodium de formule :



#### 2.10.2.4. Les sulfonâtes (R-SO<sub>3</sub>-) :

C'est la classe d'agents de surface la plus importante (45% de la production totale), principalement à cause du tonnage d'alkylbenzenesulfonates utilisés dans les applications ménagères. Leur formule chimique est :



Ils sont obtenus par sulfonation d'un alkyl benzène. Cette sulfonation sur le noyau benzénique est très facile ; elle peut se faire à l'acide sulfurique, à l'oléum ou au SO<sub>3</sub> gazeux.

Les autres dérivés tensioactifs sulfonés sont les sulfonâtes de pétrole qui résultent du traitement à l'oléum ou au SO<sub>3</sub> gazeux des coupes pétrolières contenant des dérivés aromatiques. Après séparation des carbures non sulfonés, le produit neutralisé est désigné sous le nom de sulfonâtes de pétrole.

Il s'agit d'un mélange complexe, dont la constitution dépend de la coupe utilisée.

C'est une base tensioactive importante pour la récupération assistée du pétrole [30].

## CHAPITRE 3

### METHODES ET MATERIEL

#### 3.1.Introduction

Ce chapitre est consacré a la description du dispositif de mesures et conditions operatoires utilisées pour l'étude de l'action inhibitrice de (GOS) sur la corrosion de l'acier dans un milieux salin NaCl 3,5%.

#### 3.2. Matériaux

##### 3.2.1. Matériau utilisé

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier doux A37 dont la composition chimique massique est donnée dans le tableau 3.1

**Tableau 3.1 : Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier A37.**

Eléments	C	S	P	N
% massique	≤ 0,21	≤ 0,055	≤ 0,055	≤ 0,011

##### 3.2.2. Milieu électrolytique

L'électrolyte est une solution chlorure de sodium préparée à partir d'une poudre de NaCl commerciale(99-100 %) et de l'eau distillée.

##### 3.2.3. Inhibiteur

Le composé testé comme inhibiteur est un tensioactif sulfoné synthétisé à partir d'une coupe pétrolière algérienne gasoil (GOS) [27].

L'intervalle des concentrations utilisées est entre 0,05g/l à 0,5 g/l.

### **3.3. Dispositifs et protocoles expérimentaux**

#### 3.3.1. Méthode par perte de masse

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

##### 3.3.1.1. Dispositifs

- un bain marie a été utilisé pour le maintien l'électrolyte à la température désirée.
- des béchers de 100mL.
- des pinces en plastique utilisés pour maintenir les échantillons.
- des papiers abrasifs de granulométrie croissante (220 jusqu'au 1200) utilisés pour le polissage des échantillons.
- une balance de précision.

##### 3.3.1.2. Protocoles de la mesure gravimétrique

###### ➤ Préparation de l'échantillon

Les étapes sont préparées comme suit :

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



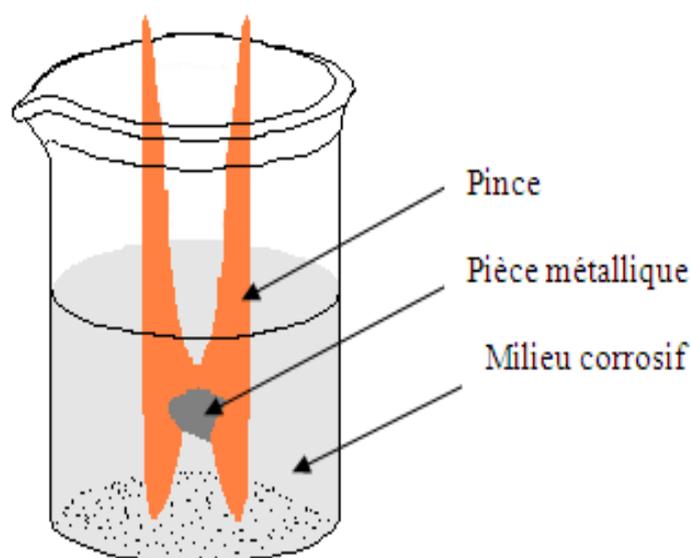
- les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, et séchés par papier filtre.

➤ Protocole

Cette méthode ne nécessite pas un appareillage compliqué. Son principe consiste à mesurer la masse avant et après immersion dans le milieu agressif en présence et en absence de l'inhibiteur (GOS).

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

Les pièces métallique, fixées avec des pinces en plastique, sont introduites dans des béchers de 100 ml contenant une solution de NaCl 3,5%, sans et avec l'inhibiteur (GOS) dans différentes conditions (voir figure 3.1). La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la moyenne de 3 essais effectuées les mêmes conductions. Le schéma du montage utilisé est illustré sur la figure 3.1.



**Figure 3.1** : Position de la pièce métallique dans le milieu corrosif



**Figure 3.2** : Dispositif expérimental de la gravimétrie

### 3.3.1.3. Mesure de la vitesse de corrosion

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

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (g/cm^2 \cdot h) \quad (3.1)$$

Avec

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

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

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

S : la surface exposée en  $\text{cm}^2$ .

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

#### 3.3.1.4. L'efficacité inhibitrice

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

$$E_w \% = \frac{W_{corr} - W_{corr(inh)}}{W_{corr}} \times 100 \quad (3,2)$$

$V_{corr}$  et  $V_{corr(inh)}$  représentent les vitesses de corrosion de matériau étudié respectivement en présence et en l'absence d'inhibiteur.

#### **3.3.2. Méthodes électrochimiques.**

Pour la caractérisation du comportement électrochimique de l'acier vis-à-vis de la corrosion, dans le milieu considéré, nous avons opté pour l'emploi des méthodes électrochimiques, habituellement utilisés pour l'étude des inhibiteurs :

- Evaluation du potentiel de repos en fonction du temps ( $E_{corr}$ )
- Courbes de polarisation (intensité- potentiel) et la détermination des droites de Tafel

Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continu, avec une vitesse de balayage égale à 0,5 mV. sec de -200 mV jusqu'à 200 mV vs.  $E_{corr}$ . Le potentiel de l'électrode de travail (ET) atteint sa stabilité après une attente de 30 min les mesures peuvent alors être effectuées. Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le

potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) pour différentes concentrations en inhibiteurs sont déterminées, l'efficacité inhibitrice est définie comme suit:

$$E \% = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \times 100 \quad (3.4)$$

Où  $i_{corr}$  et  $i_{corr (inh)}$  sont les valeurs de densité du courant de corrosion de l'acier déterminées par exploitation des droites cathodiques de Tafel, après immersion en milieu salin respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

## CHAPITRE 4

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### 4.1. Introduction

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion de l'acier A37, immergé dans une solution NaCl 3,5% en présence et en absence d'inhibiteurs, ont été obtenus par les techniques expérimentales : perte de poids et polarisation électrochimique . Ces résultats sont présentés sous forme de tableaux et de graphes.

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

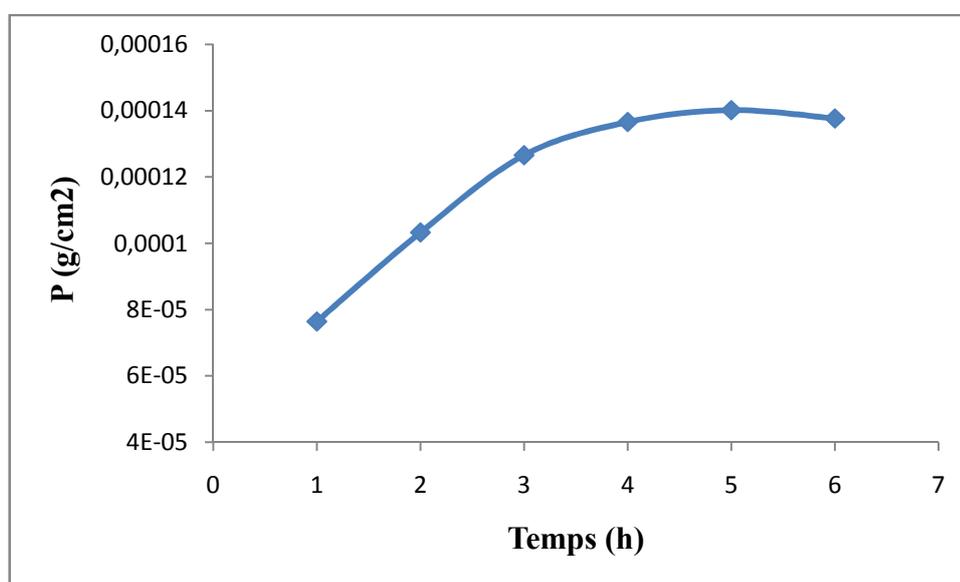
Parmi les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion, nous citons le facteur du temps d'immersion, donc pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier à savoir 1h, 2h, 4h, 5h, et 6h en milieu NaCl 3,5, nous avons tracé la courbe de perte de masse en fonction du temps d'immersion (figure 4.1).

Le tableau 4.1 donne les valeurs de la perte de masse en fonction de temps d'immersion par unité de surface à 20°C

**Tableau 4.1 : la variation de la perte de masse en fonction de temps d'immersion par unité de surface à 20°C**

t (h)	Δm (g)	s (cm <sup>2</sup> )	P=Δm/S (g/cm <sup>2</sup> )

1	0,00065	8,5032	0,0000764
2	0,0009	8,7152	0,000103
3	0,00115	9,1346	0,000126
4	0,00125	9,1623	0,000136
5	0,0012	8,5643	0,000140
6	0,00125	9,1302	0,000137



**Figure 4.1 :** Evolution de la perte de masse en fonction du temps d'immersion dans NaCl 3,5% à 20°C.

L'analyse des résultats de tableau 4.1 et la figure 4.1 montre que la perte de masse (P) de l'acier dans le milieu corrosif augmente avec le temps d'immersion jusqu'à la stabilisation après 4 heures ce qui explique que la réaction de corrosion devient régulière après ce temps d'immersion.

### 4.3. Effet de la concentration de l'inhibiteur

Dans cette partie nous avons étudié l'effet du sulfonate de gasoil sur la corrosion de l'acier en milieu NaCl. Pour cela nous avons étudié l'influence de la concentration sur la corrosion de l'acier.

Les conditions expérimentales utilisées sont :

- concentration de NaCl 3,5% .

- la température de la solution 20°C
- le gamme de concentration du GOS entre 0,015g/l à 0,5 g/l.

L'étude de l'influence de la concentration de sulfonates de gasoil (GOS) sur la vitesse de corrosion est réalisée à la température 20°C durant 4 heures. L'efficacité inhibitrice est calculée par la relation (3.2) suivant;

$$E_w \% = \frac{W_{corr} - W_{corr(inh)}}{W_{corr}} \times 100$$

Letableau 4.2 donne les valeurs de la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) et de l'efficacité inhibitrice (EI%) déterminées par gravimétrie pour différentes concentrations du sulfonates de gasoil en milieu chlorure de sodium 3,5%.

**Tableau4.2: vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de sulfonates de gasoil (GOS), pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3,5% pendant 4 heures à 20°C**

C (g/l)	S (cm <sup>2</sup> )	Δm (g)	Vcorr (g/s .h)	E %
0	8,936	0,0013	3,6358 10 <sup>-5</sup>	0
0,05	8,4474	0,00065	1,9236 10 <sup>-5</sup>	47,09
0,1	8,3817	0,0005	1,4913 10 <sup>-5</sup>	58,98
0,15	8,4226	0,00045	1, 3356 10 <sup>-5</sup>	63,26
0,2	8,3326	0,00035	1,0477 10 <sup>-5</sup>	71,18
0,25	8,4522	0,00035	1,0369 10 <sup>-5</sup>	71,48

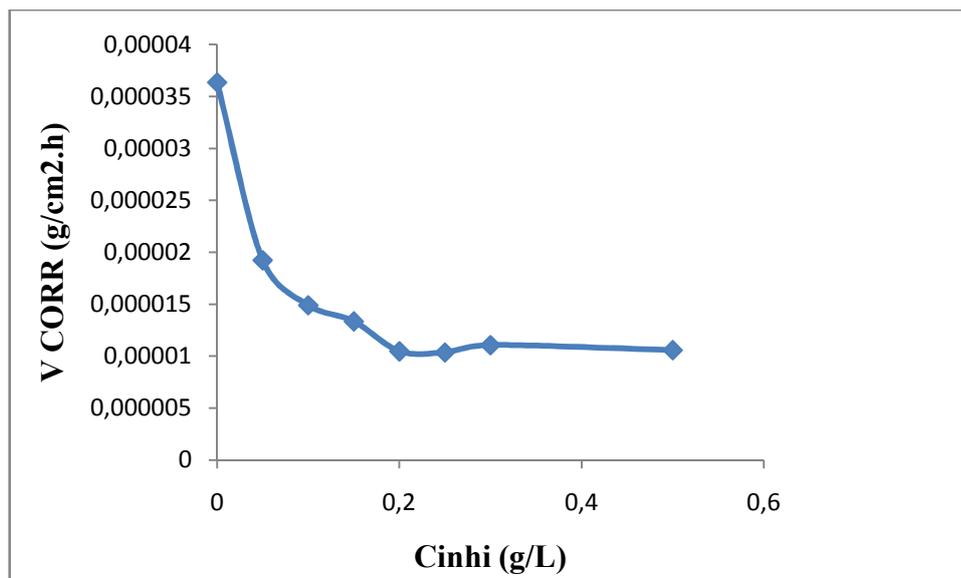
0,3	9,0296	0,00040	$1,1074 \cdot 10^{-5}$	69,53
0,5	8,2645	0,00035	$1,0588 \cdot 10^{-5}$	70,87

Les résultats de l'étude comparative portés dans le tableau 4.2 permettent de remarquer que l'addition de l'inhibiteur testé s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion de l'acier. Et pour une concentration de 0,25g/l, présente une efficacité d'environ 71,48%

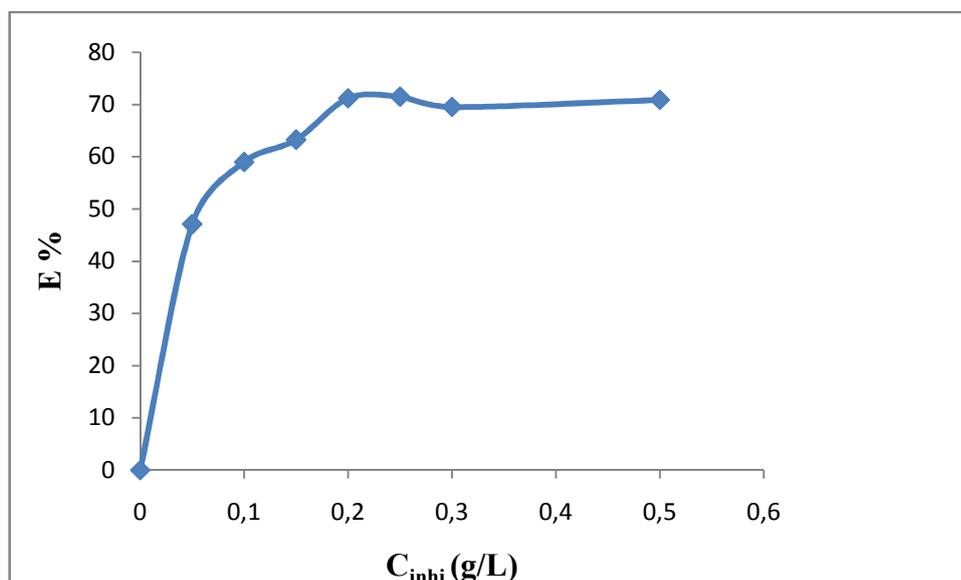
L'analyse des résultats du tableau 4.2 nous montre clairement que l'inhibiteur testé possède une activité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu NaCl 3,5%.

La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en sulfonates de gasoil. Ce comportement pourrait être attribué à l'interaction du sulfonates de gasoil avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal.

Les courbes de l'évolution de la vitesse de corrosion  $V_{corr}$  et l'efficacité inhibitrice  $E\%$  de l'acier doux en milieu NaCl 3,5%, lors de l'ajout de l'inhibiteur synthétisé à différentes concentrations sont représentés dans les figures 4.2, 4.3.



**Figure 4.2** : variation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3,5% à 20°C



**Figure 4.3** : variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3,5% à 20°C

L'examen de ces courbes nous permet de noter que la vitesse de la corrosion de l'acier en milieu NaCl 3,5% diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Et par

conséquent l'efficacité augmente et atteint une valeur maximale en présence de inhibiteur testé GOS.

#### 4.4. L'effet de la température

L'effet de la température est d'une importance puisqu'il est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif, comme, il peut également modifier l'interaction métal- inhibiteur dans un milieu donnée.

Les mesures sont faites à différentes températures, allant de **20** jusqu'à **60°C** et cela pour les concentrations de sulfonates de gasoil (0,015 - 0,5g / l ),

Les valeurs de la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) et de l'efficacité inhibitrice (EI%) déterminées par gravimétrie en fonction de la température, pour différentes concentrations de la sulfonates de gasoil (GOS) en milieu NaCl 3,5% sont regroupés dans les tableaux suivant:

**Tableau 4.3 : vitesses de corrosion pour différentes concentrations de sulfonates de gasoil (GOS), pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3,5% pendant 4 heures à 20°C.**

<b>C (g/l)</b>	<b>S (cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>\Delta m</math> (g)</b>	<b><math>V_{corr}</math> (g/s .h)</b>	<b>E %</b>
0	8,936	0,0013	$3,6358 \cdot 10^{-5}$	0
0,05	8,4474	0,00065	$1,9236 \cdot 10^{-5}$	47,09
0,1	8,3817	0,0005	$1,4913 \cdot 10^{-5}$	58,98
0,15	8,4226	0,00045	$1,3356 \cdot 10^{-5}$	63,26

0,2	8,3326	0,00035	$1,0477 \cdot 10^{-5}$	71,18
0,25	8,4522	0,00035	$1,0369 \cdot 10^{-5}$	71,48
0,3	9,0296	0,00040	$1,1074 \cdot 10^{-5}$	69,53
0,5	8,2645	0,00035	$1,0588 \cdot 10^{-5}$	70,87

**Tableau 4.4 : vitesses de corrosion pour différentes concentrations de sulfonâtes de gasoil (GOS), pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3,5% pendant 4 heures à 30°C.**

<b>C (g/l)</b>	<b>S (cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>\Delta m</math> (g)</b>	<b>Vcorr (g/s .h)</b>	<b>E %</b>
0	9,6358	0,0022	$5,7056 \cdot 10^{-5}$	42,81
0,05	9,5779	0,001	$3,2630 \cdot 10^{-5}$	54,29
0,1	9,5867	0,00085	$2,6076 \cdot 10^{-5}$	59,85
0,15	9,2767	0,00085	$2,2904 \cdot 10^{-5}$	69,00

0,2	9,1899	0,00065	$1,7683 \cdot 10^{-5}$	39,30
0,25	8,5662	0,0006	$1,7510 \cdot 10^{-5}$	68,01
0,3	9,5985	0,00070	$1,8250 \cdot 10^{-5}$	67,88
0,5	8,0996	0,00065	$1,8323 \cdot 10^{-5}$	70,87

**Tableau 4.5 : vitesses de corrosion pour différentes concentrations de sulfonâtes de gasoil (GOS), pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3,5% pendant 4 heures à 40°C.**

C (g/l)	S (cm <sup>2</sup> )	$\Delta m$ (g)	Vcorr (g/s .h)	E %
0	8,5548	0,0046	$1,3443 \cdot 10^{-4}$	0
0,05	8,8659	0,0039	$1,0997 \cdot 10^{-4}$	18,19
0,1	8,8839	0,0033	$9,2864 \cdot 10^{-5}$	30,92

0,15	8,7378	0,0028	$8,0112 \cdot 10^{-5}$	40,40
0,2	8,7224	0,00185	$5,3024 \cdot 10^{-5}$	60,55
0,25	8,5550	0,00185	$5,4057 \cdot 10^{-5}$	59,78
0,3	8,6884	0,0018	$5,1794 \cdot 10^{-5}$	61,47
0,5	8,4501	0,0019	$5,6212 \cdot 10^{-5}$	58,18

**Tableau 4.6 : vitesses de corrosion pour différentes concentrations de sulfonâtes de gasoil (GOS), pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3,5% pendant 4 heures à 50C.**

<b>C (g/l)</b>	<b>S (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Δm (g)</b>	<b>Vcorr (g/s .h)</b>	<b>E %</b>
0	8,4270	0,00695	$2,0621 \cdot 10^{-4}$	0
0,05	7,6893	0,0057	$1,8532 \cdot 10^{-4}$	10,12

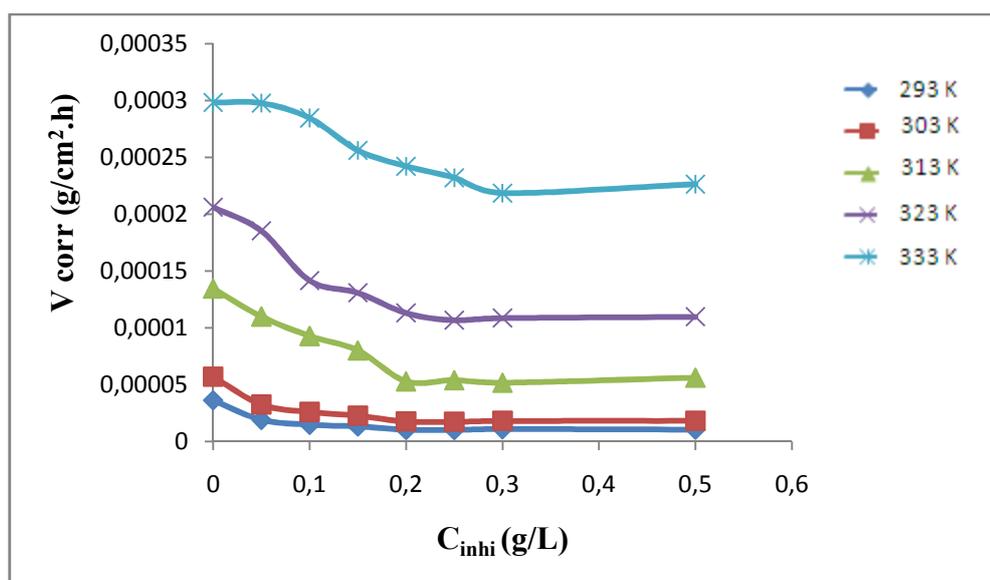
0,1	7,7666	0,0044	$1,4162 \cdot 10^{-4}$	31,32
0,15	8,2118	0,0043	$1,3084 \cdot 10^{-4}$	36,54
0,2	7,973	0,0034	$1,0668 \cdot 10^{-4}$	45,17
0,25	7,8506	0,00355	$1,1304 \cdot 10^{-4}$	48,26
0,3	8,3997	0,00365	$1,0861 \cdot 10^{-4}$	47,32
0,5	7,5229	0,0033	$1,097 \cdot 10^{-4}$	46,79

**Tableau 4.7 : vitesses de corrosion pour différentes concentrations de sulfonates de gasoil (GOS), pour la corrosion de l'acier dans NaCl 3,5% pendant 4 heures à 60°C.**

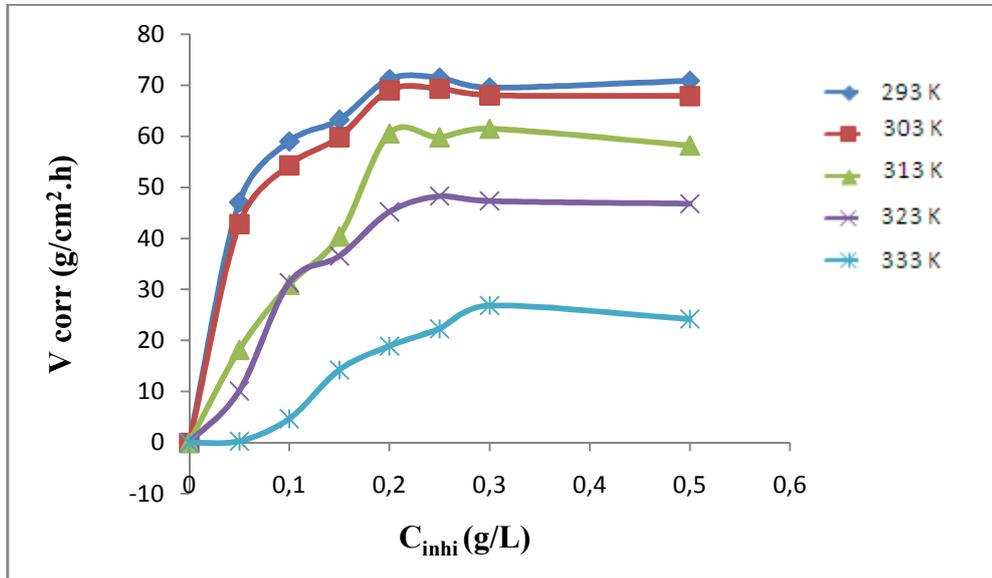
C (g/l)	S (cm <sup>2</sup> )	$\Delta m$ (g)	Vcorr (g/s .h)	E %
0	7,95	0,0095	$2,9869 \cdot 10^{-4}$	0
0,05	8,1443	0,0090	$2,7626 \cdot 10^{-4}$	7,5
0,1	7,9916	0,00855	$2,6746 \cdot 10^{-4}$	10,45

0,15	8,0028	0,0082	$2,5616 \cdot 10^{-4}$	14,23
0,2	7,7930	0,00755	$2,4220 \cdot 10^{-4}$	18,91
0,25	7,5938	0,00705	$2,1857 \cdot 10^{-4}$	26,82
0,3	7,549	0,0066	$2,3210 \cdot 10^{-4}$	22,29
0,5	8,0063	0,00725	$2,2638 \cdot 10^{-4}$	24,20

Les courbes de l'évolution de la vitesse de corrosion  $V_{corr}$  et l'efficacité inhibitrice  $E\%$  de l'acier en milieu NaCl 3,5% en fonction de concentrations de sulfonates de gasoil ,pour différentes température sont représentés dans les figures 4.4, 4.5.

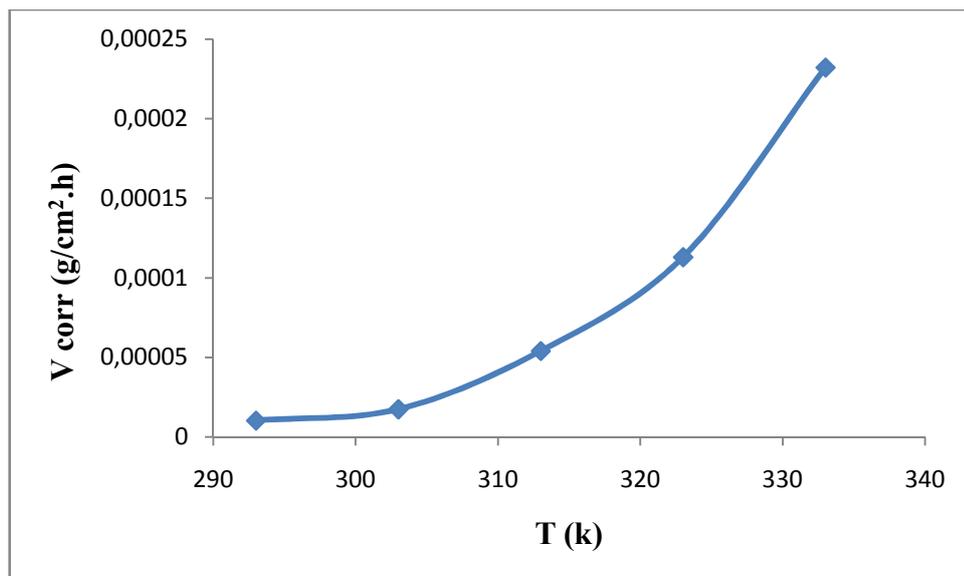


**Figure 4.4:** variation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3,5% pour différente température.

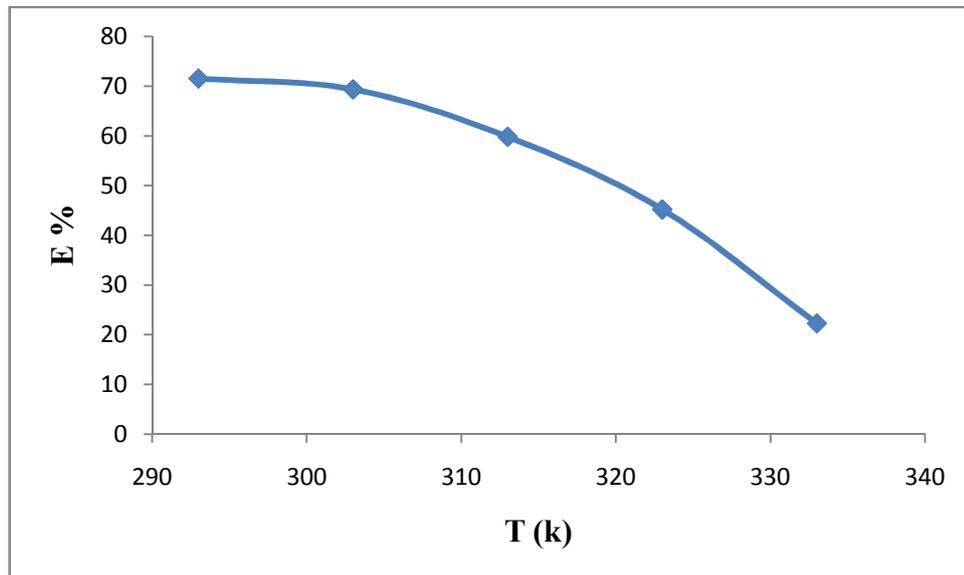


**Figure 4.5 :** variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur dans NaCl 3,5% pour différente température.

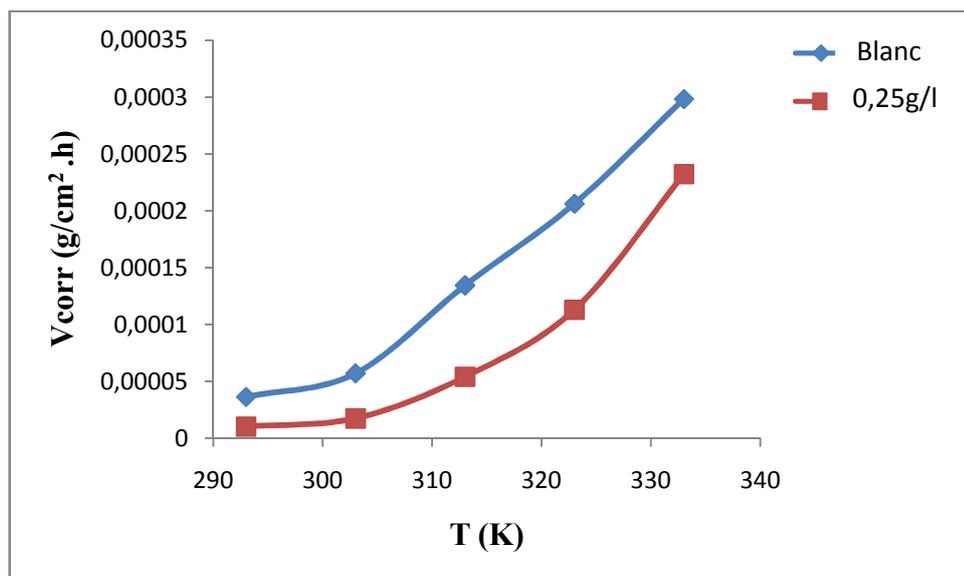
Les résultats obtenus dans les figures 4.4 et 4.5 montrent que quelque soit la concentration de l'inhibiteur utilisé, la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température et l'efficacité inhibitrice diminue montrant un phénomène de désorption.



**Figure 4.6 :** Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu NaCl 3,5% contenant 0,25 g/l de sulfonâtes de gasoil.



**Figure 4.7 :** Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier en milieu NaCl 3,5% contenant 0,25 g/l de sulfonâtes de gasoil.



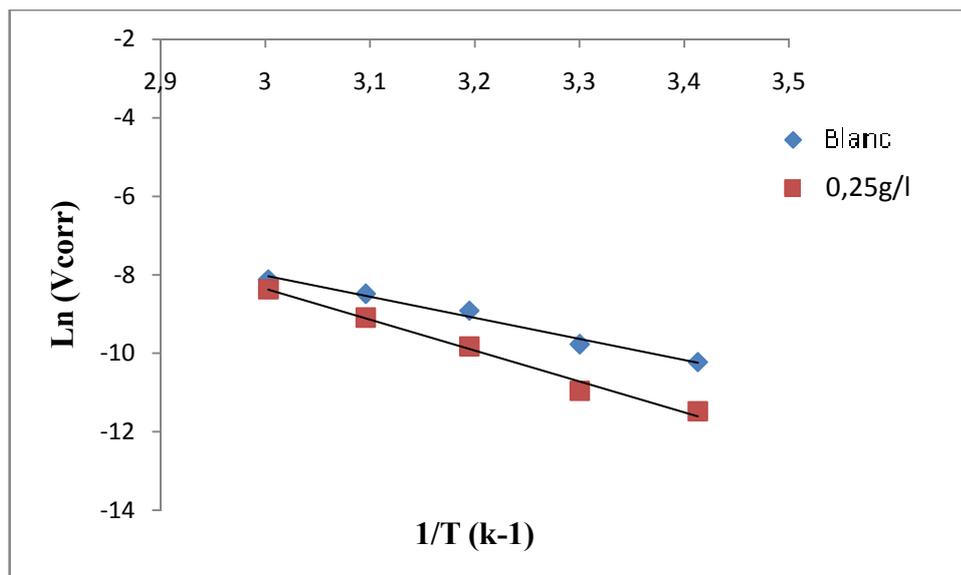
**Figure 4.8 :** Effet de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu NaCl 3,5% contenant 0,25 g/l du sulfonates de gasoil (GOS).

L'étude de l'influence de la température sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier a été effectuée par gravimétrie. Cette étude permet la détermination des énergies d'activation  $E_a$  du processus de corrosion et par conséquent, nous renseigner sur le mécanisme d'inhibition. Nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 20-60 °C à l'aide des mesures gravimétriques. Nous avons choisi la concentration (2,5 g/l) de (GOS) car la valeur de l'efficacité est maximale à cette concentration. La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue est une droite (Figure 4.9). Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation apparentes à partir de la relation d'Arrhenius :

$$V_{\text{corr}} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.1)$$

Radovici propose un classement des inhibiteurs selon l'action de la température, Il distingue trois groupes [31] :

1. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i > E_a$ , qui s'adsorbe sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.
2. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i < E_a$ . Ces inhibiteurs présentent une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).
3. Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^i = E_a$ . Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.



**Figure 4.9** :Variation de Ln (Vcorr) en fonction de l'inverse de la température

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue en absence de l'inhibiteur est une droite de forme  $y = ax + b$

$$\text{Ln}V_{\text{moy}} = -5,3766 \frac{1}{T} + 8,1106$$

La pente:  $-E_a/R = -5,3766$

$$E_a = 5,3766 * R; \quad R = 8,314 \text{ J K mol}^{-1}$$

$$E_a = 44,70 \text{ kJ .mol}^{-1}$$

La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue en présence de l'inhibiteur est une droite de forme  $y = ax + b$

$$\text{Ln}V_{\text{moy}} = -7,8779 \frac{1}{T} + 15,278$$

La pente:  $-E_a/R = -7,8779$

$$E_a = 7,8779 * R; \quad R = 8,314 \text{ J K mol}^{-1}$$

$$E_a = 65,49 \text{ kJ .mol}^{-1}$$

**Tableau 4.8** :Energie d'activation de dissolution de l'acier dans NaCl 3,5 % en absence et présence d'inhibiteur.

Composé	$E_a$ (kJ .mol <sup>-1</sup> )

Sans inhibiteur	44,70
Avec l'inhibiteur	65,49

Le tableau 4.8 rassemble les valeurs de  $E_a$  sans et avec inhibiteur à sa concentration optimale 0,25 g/l. En fait, la valeur d' $E_a$  en présence de l'inhibiteur est supérieure à la valeur d' $E_a$  obtenue pour la solution corrosive seule. Ce qui traduit que l'inhibiteur étudié s'adsorbe sur la surface métallique par des liaisons de nature électrostatiques (physisorbé à la surface métallique).

#### 4.5. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mode d'action de l'inhibiteur. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé ( $\theta$ ) dans le domaine de température étudiée (20-60 °C). est définie par la relation suivante [28]:

$$\theta = \frac{E(\%)}{100} \quad (4.3)$$

( $\theta$ ) est utilisé pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de la substance tensioactive synthétisée. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin, ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable. Selon ces isothermes,  $\theta$  est relié à la concentration en inhibiteur  $C$  par les équations suivantes :

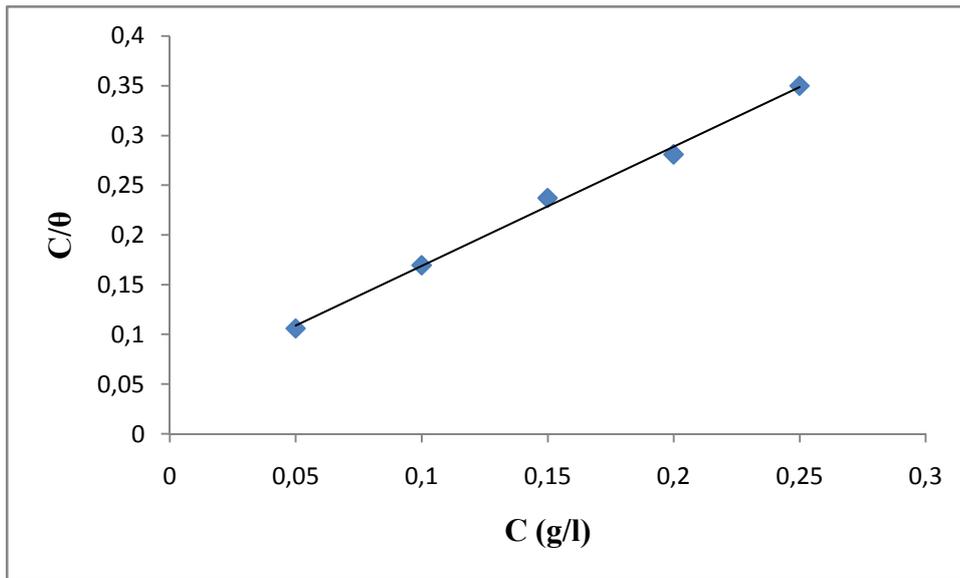
$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{inh} \quad (4.4) \text{ (Isotherme d'adsorption de Langmuir)}$$

$$\exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (4.5) \text{ (Isotherme d'adsorption de Temkin)}$$

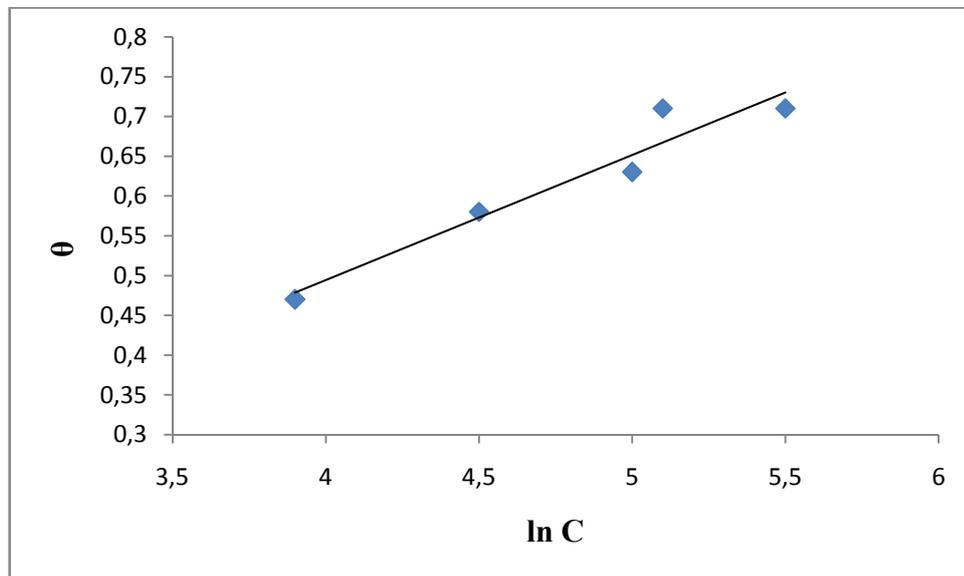
$$\frac{1-\theta}{\theta} \exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (4.6) \text{ (Isotherme d'adsorption de Frumkin)}$$

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

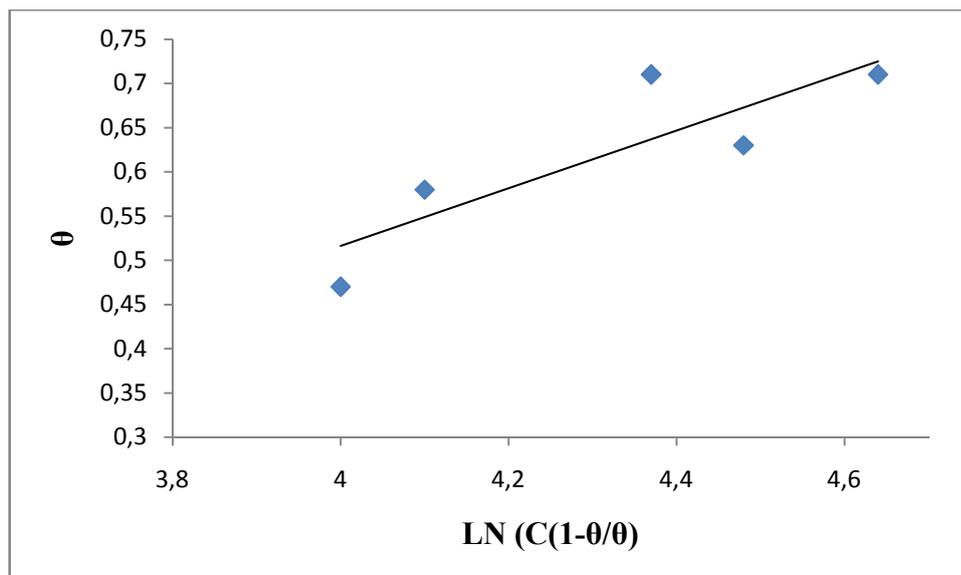
Les courbes d'isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin et Frumkin de l'acier dans NaCl 3,5% en présence du GOS à 20°C sont représentées dans les figures 4.10, 4.11, et 4.12.



**Figure 4.10.** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans NaCl 3,5% en présence du GOS à 20°C



**Figure 4.11.** Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans NaCl 3,5% en présence du GOS à 20°C..



**Figure 4.12.** Isotherme d'adsorption de framkin de l'acier dans NaCl 3,5% en présence du GOS à 20°C.

La courbe  $C_{inh} / \theta$  en fonction de la concentration est linéaire pour le GOS (figure 4.10), cela montre que l'adsorption du GOS sur la surface de l'acier en milieu NaCl obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

#### 4.6. Les paramètres thermodynamiques

L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) peut être calculée en utilisant la relation suivante :

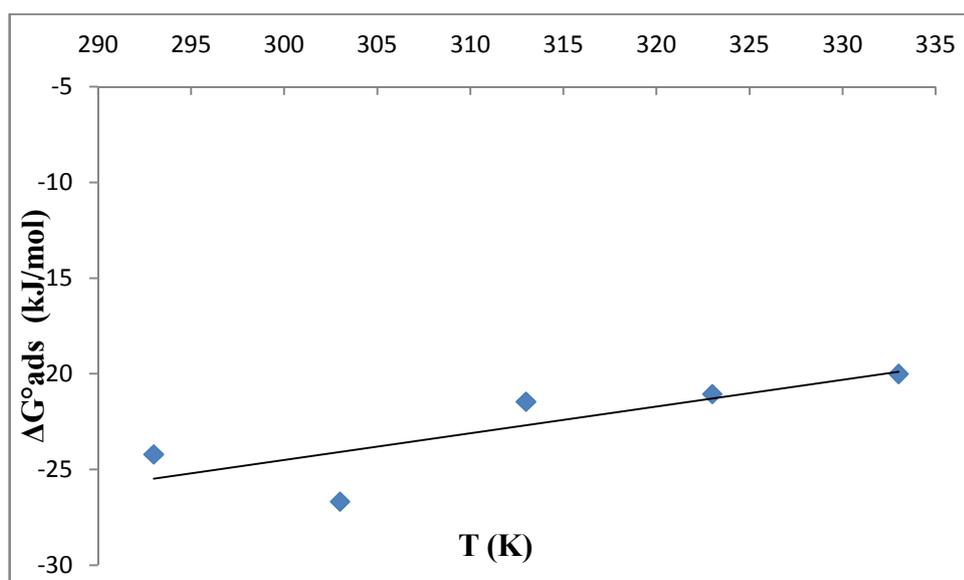
$$\Delta G^{\circ}_{ads} = - RT \ln (55 K)$$

$1/ K$  : la pente de la courbe de langmuir.

La valeur 55 est la concentration de l'eau en solution (mol.L<sup>-1</sup>), et la variation de l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) en fonction de la température (Figure 5.13) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) et l'entropie standard d'adsorption ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) par l'équation de Gibbs suivant :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads}$$

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur testé (GOS) à différentes températures sont rassemblés dans le tableau (4.8).



**Figure 4.13 :** Variation de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  en fonction de la température pour (GOS)

Tableau 4.9 : Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur(GOS) à différentes températures

Température (K)	K (L/g)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J/mol.K)
293	20,83	-24,21	-66,48	-139,9
303	40	-26,68		
313	3,84	-21,46		
323	2,56	-21,06		
333	1,39	-20,02		

Généralement, les valeurs de  $\Delta G^{\circ}$  voisines de -20 KJ/mol ou inférieure, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ mol<sup>-1</sup> ou supérieures impliquent un transfert de

charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption)[32,33], les valeurs de  $\Delta G^\circ$  calculées sont inférieures à  $-20 \text{ KJ mol}^{-1}$  montrant que l'inhibiteur GOS est physisorbé sur la surface métallique

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Un processus endothermique d'adsorption ( $\Delta H^\circ_{\text{ads}} > 0$ ) est attribué à la chimisorption [34], un processus exothermique d'adsorption ( $\Delta H^\circ_{\text{ads}} < 0$ ) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la chimisorption [35], dans notre cas la valeur calculée de  $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$  est négative, indiquant que l'inhibiteur GOS est physisorbé sur la surface métallique.

La valeur de  $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$  est également négative traduisant une diminution du désordre à l'interface métal-solution.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette étude est de déterminer l'efficacité inhibitrice d'un tensioactif anionique synthétisé à partir de coupe pétrolière algérienne (GOS) sur la tenue à la corrosion de l'acier en milieu chlorure de sodium par des méthodes gravimétriques et électrochimiques. nous avons suivi l'effet :

- Du temps d'immersion
- De la concentration
- De la température.
- Les isothermes d'adsorption.
- Des paramètres thermodynamiques.
- Les courbes de polarisations.

À la lumière des résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Le produit synthétisé(GOS), possède un pouvoir inhibiteur intéressant contre la corrosion de l'acier doux en milieu NaCl 3,5% à 20°C, il atteint les valeurs de l'ordre : 71%.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur.
- L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température.
- L'adsorption de ce inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu NaCl suit l'isotherme de Langmuir.
- L'augmentation des valeurs des énergies d'activation en présence d'un inhibiteur, permettent de conclure que notre inhibiteur s'adsorbe physiquement sur la surface de l'acier doux.
- Les données thermodynamiques du processus d'adsorption (les valeurs négatives de l'enthalpie  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  et l'entropie  $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) montrent la physisorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier.

## Perspectives

- Faire une étude approfondie de l'inhibition de ce produit synthétisé contre la corrosion de l'acier (effet de la concentration en inhibiteur, effet de la température, effet du temps d'immersion) en utilisant la méthode électrochimique,

## **Références bibliographiques**

- [1]:R.M. Latanision, Mater. Perform. 26: 9, 1987
- [2]: P.R. Roberge, Corrosion inhibitors, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, New York, 1999.
- [3] :Dabosi, F et Beranger, G, «corrosion localisée », Edition de physique, Paris, (1994).
- [4] :J. Bernard, A .Mechel, J. Philibert, J. Talbot, (1969). Métallurgie général, masson et CIE, Edition, Paris.
- [5] :Jylvain, Audidio, Hanri, Mazille. Jean Pierre Millet et Gerard, Robert. (La corrosion dans l'industrie chimique) U.I.C.- I.N.S.A.- LYON.
- [6] : Jean Louis Crolet et Gerard Beranger, (corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages).
- [7]:R.D.Kane, S.Srinivasan, CLI International, INC, HOUSTON, TX, /InterCorr/96 (1996)
- [8]:C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere, Corrosion et anticorrosion, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [9]:P.Boumersbach, C.Dumont, J.P.Milet, 207 th Meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [10] : S. Nakarin, Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, Thèse de doctorat, Toulouse, 2008.
- [11] : G. Salvago, L. Magagnin, M Bestetti, Approach unified in the localized corrosion and general of stainless of steel, Electrochimica Acta 47 (2002) 1787-1793.
- [12] :Nace Glossary of corrosion Terms. Materiels protection, Vol: 4, N°1, (1965).
- [13] :Beranger.G et Mazille.H, « Corrosion et anticorrosion, pratique industrielle », Lavoisier, Paris, (2002).
- [14] : Gérard Béranger hanrimazille, « corrosion et anti-corrosion », mécanique et ingénierie des matériaux, France ,(2002)
- [15] : G. Kreysa and W. Kochanek, Kinetic Investigations of the Primary Step of Electrochemical Coal Oxidation, Journal of Electrochemical Society 132 (1985) 2084-2089.
- [16] :C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, Techniques de l'ingénieur, COR1005.
- [17] :M.Koudela, J.Senchaz. J.Augustinsky. "On the Nature of Surface Films Fomed on Iron in Aggressive and Ihibiting Polyphosphate Solution" J. Electrochem . Soc.129 (1982) 1186-1192.

- [18] : G.H. Nancollas, "Phosphate Precipitation in Corrosion Protection Reaction Mechanisms" Corrosion. 39 (1983) 77-82.
- [19]: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.
- [20]:N.Hackerman, A.C. Makrides , J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.
- [21] : E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [22] :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).
- [23] :SoheilaJavadian, BehzadDarbasizadeh , Ali Yousefi, FatemehEktefa, Nima Dalir, Jamal Kakemam. «Dye-surfactant aggregates as corrosion inhibitor for mild steel in NaCl medium: Experimental and theoretical studies» Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 0 0 0 (2016) 1–11
- [24] : R. Mehdaoui , A. Khelifa, O. Aaboubi«Inhibiting effect of some synthesized surfactants from petroleum oils on the corrosion of aluminium in hydrochloric acid solution» (2013)
- [25] : Maqsood Ahmad Malik, Mohd Ali Hashim, FirdosaNabi, Shaeel Ahmed AL-Thabaiti,Zaheer Khan. Anti-corrosion Ability of Surfactants: A Review. Int. J. Electrochem. Sci., 6 (2011) 1927 - 1948.
- [26] :C.Larpent, «Tensioactifs», Techniques de l'ingénieur, Traite constantes physico-chimiques, K -342-2.
- [27] : R. Mhdaoui. Etude de l'effet inhibiteur de tensioactifs anioniques synthétisés à partir de coupes pétrolières algériennes : application à la corrosion de l'aluminium thèse de doctorat USDB (2014).
- [28] :Rahim,A. Ahmed Zaid,T. et Chitour,C.E Essais en continu d'une charge commerciale d'Alkyl benzènes dans un réacteur à film à paroi ondulée .Tome II ,Alger, 10-13 1998.
- [29] : B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, Inhibiting effects of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles on the corrosion of mild steel in 1 M HCl medium, Corros. Sci. 40 (1998) 391.
- [30] : E. H. Lucassen-Reynders: Anionic Surfactants – Physical Chemistry of Surfactant Action, Marcel Dekker, New York, 1981. 16 1 Introduction

- [31] : I.G. Murgulescu, O. Radovici, M. Borda, Studies of the mechanism of anodic dissolution of Al-Zn binary alloys in alkaline solutions by potentiodynamic and potentiostatic pulse methods, Corrosion Science 5 (1965) 613–622.
- [32]:G.Schmitt et B. Olbertz, Werkstoffe und Korrosion, 29, 451, (1978).
- [33]:N. S. Rawat, G.Udaybhanu et R. K. Arora, Trans. Seast, 20, 63(1985).
- [34] :IshtianqueAhamad, Rajendra Prasad, M,A, Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions (2010).
- [35] :Hany M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, V. M. Abbasov, T. I. Ismayilov, Corrosion inhibition of low carbon steel in CO<sub>2</sub> -saturated solution using Anionic surfactant . Adv. Appl. Sci. Res., 2012, 3(2):1185-1201