

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de la Technologie

Département de Chimie Industrielle

THESE DE DOCTORAT

En Chimie Industrielle

ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE TENSIOACTIFS ANIONIQUES SYNTHETISES A
PARTIR DE COUPES PETROLIERES ALGERIENNES : APPLICATION A LA
CORROSION DE L'ALUMINIUM

Par

Razika MEHDAOUI

Devant le jury composé de:

Mr. H. KHALAF	Professeur, USD-Blida1	Président
Mme. A. HADJ ZIANE	Professeur, USD-Blida1	Examinatrice
Mr. N. CHELALI	Professeur, CU- Bordj Bouareridj	Examineur
Mr. B. NESSARK	Professeur, UFA- Sétif	Examineur
Mr. A. BENCHETTARA	Professeur, USTHB- Alger	Examineur
Mr. A. KHELIFA	Professeur, USD-Blida1	Rapporteur

Soutenue publiquement le 07 septembre 2014

RESUME

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse, à partir de produits pétroliers locaux, de tensioactifs anioniques en vue de leur application comme inhibiteurs de corrosion. Cette étude a été réalisée en deux étapes, dans un premier temps synthétiser des tensioactifs anioniques, par sulfonation directe de coupes pétrolières algériennes à savoir : Gasoil (GO), Kérosène (KE), solvant lourd (SL) et essence totale (ET) ; leurs produits sulfonés sont respectivement : Gasoil sulfoné (GOS), Kérosène sulfoné (KES), solvant lourd sulfoné (SLS) et essence totale sulfoné (ETS). Les coupes pétrolières et les produits de synthèse ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques : UV et FTIR.

Dans la deuxième étape l'étude de l'efficacité des tensioactifs synthétisés sur la tenue à la corrosion de l'alliage d'aluminium 2017 en milieu acide 1M a été déterminée, par les méthodes gravimétriques et électrochimiques à la fois stationnaire (courbes de polarisation potentiodynamique) et transitoire (mesure de l'impédance électrochimique). L'addition des tensioactifs au milieu corrosif, montre que les quatre produits synthétisés possèdent un pouvoir inhibiteur remarquable dans le milieu considéré. Une comparaison de l'action de ces inhibiteurs permet de classer leur pouvoir dans le sens $GOS > KES > SLS > ETS$.

Les études électrochimiques stationnaires montrent que les courbes de polarisation présentent un large domaine de linéarité indiquant que la loi de Tafel est bien vérifiée dans ce domaine. La réduction du proton se fait alors selon une cinétique d'activation pure. Les courbes d'impédances montrent que les diagrammes de Nyquist obtenus présentent deux boucles, une capacitive à la haute fréquence et l'autre inductive à la basse fréquence.

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption et ceux d'activation ont été calculés et discutés, des modèles des isothermes d'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique ont été proposés. L'adsorption des quatre tensioactifs étudiés dans ce travail suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.

L'analyse de la surface par microscopie optique, microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse dispersive en énergie (EDX), montrent que la présence de l'inhibiteur limite l'accès de l'électrolyte à la surface, en donnant une efficacité inhibitrice importante vis-à-vis la corrosion de l'alliage d'aluminium.

ABSTRACT

In the present work four types of commercial petroleum fractions: gasoline (ET), heavy solvent (SL), kerosene (KE) and gasoil (GO) were obtained by distillation method from Algerian crude oil. They were used as reactant in sulfonation reaction. Oleum was used as sulfonating agent. Theirs surfactants are: gasoil sulfonate (GOS), kerosene sulfonate (KES), heavy solvent sulfonate (SLS) and total gasoline sulfonate (ETS), have been synthesized from petroleum fractions and tested during corrosion of aluminium in 1 M HCl solution. The choice of these surfactants as corrosion inhibitors is based on the following reasons: these molecules can be synthesised easily, they contain sulfonate groups as active centres, they have high solubility in acidic media and are not expensive. The study was conducted using weight loss measurements, potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy methods.

The results obtained from different techniques are in good agreement and show that surfactants act predominately as cathodic inhibitors. The inhibition efficiency increases with rising of the inhibitor concentration and decreases in the order: GOS > KES > SLS > ETS. Adsorption process was also studied in different temperature and reveals that the inhibitor adsorption onto Al is a physisorption type, spontaneous and exothermic one.

The cathodic branch of polarization curves give rise to parallel Tafel lines, which indicate that hydrogen evolution reaction (HER) is under activation control and that the addition of the surfactants does not modify the HER mechanism. The Nyquist plots of EIS diagrams obtained for the various inhibitors show that the impedance spectra are composed of a large capacitive loop at high frequency (HF) followed by inductive semicircle part in the low frequency (LF) domain.

In addition, the thermodynamic parameters of adsorption and those of activation were calculated and discussed. The adsorption of the four surfactants follows the model of Langmuir's isotherm. The analysis of surface by optical microscopy, electronic scan microscopy (MEB) and the dispersive analysis in energy (EDX), show that the presence of the inhibitor limits the access of the electrolyte to surface, demonstrated the inhibiting capacity of the petroleum surfactants.

ملخص

تم تحضير سلفنات النفط باستعمال سبع قطفات بترولية كمواد أولية، تتميز هذه الأخيرة بتفاوت في طول السلسلة الهيدروكربونية ونسبة المواد العطرية التي تدخل في تكوين القطفة النفطية.

المواد ذات النشاط السطحي التي تم تحضيرها (سلفنات النفط) طبعت بالطرق الطيفية مثل الأشعة فوق البنفسجية و تحت الحمراء و بتحديد العوامل الفيزيوكيميائية مثل التركيز الغروي الحرج و النسبة المئوية للمادة النشطة. تم تحضير سلفنات النفط بسلفنة مباشرة باستعمال قطفات بترولية جزئية، لاستخدامها كمزيلة للتآكل .

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire d'Electrochimie -Corrosion, au Département de Génie des Procédés, Faculté de la Technologie, Université de Blida1, sous la direction scientifique de Monsieur Abdellah KHELIFA, Professeur à l'Université de Blida-1, à qui j'exprime ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour m'avoir accueillie au sein de son équipe au laboratoire d'Electrochimie et dirigé ce travail avec beaucoup d'efficacité. Ses commentaires et suggestions ainsi que les différents échanges que nous avons eu m'ont été d'une grande aide dans la réalisation de ce travail.

J'exprime mes remerciements au Professeur Hussein KHALAF, Directeur du Laboratoire de Génie Chimique à l'université de Blida-1, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je tiens tous particulièrement à remercier, Madame Amel HADJ ZIANE, Professeur à l'Université de Blida-1, pour son implication dans ce travail, pour les efforts qu'elle a fait pour nous aider et pour avoir accepté d'être membre de jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur NacerEddine CHELALI, Professeur au Centre Universitaire de Bordj Bouareridj, Monsieur Abdelkader BENCHETTARA Professeur à l'USTHB, Monsieur Belkacem NESSARK Professeur à l'Université de Sétif, Je leur exprime aussi toute ma gratitude d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Omar AABOUBI, du laboratoire LISM, UFR Sciences Exactes et Naturelles, Reims, pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de mon séjour en France, pour l'énergie qu'il a dépensé afin que je puisse réaliser ce travail. Je le remercie pour ses qualités humaines et scientifiques qui ont permis la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Dr NourEddine BOUAYED, Ex-Doyen de la Faculté des Sciences, Université de Blida-1. Je le remercie pour ses qualités humaines et scientifiques, pour son aide, pour sa gentillesse et sa modestie.

Merci également au Dr Hussein Boutoumi, du département de Génie Chimique pour sa contribution à la réalisation de la partie synthèse des tensioactifs, ses conseils et orientations m'ont beaucoup aidée.

Merci également à mon collègue Abdelkader KHADRAOUI, Doctorant au laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, pour sa contribution à la réalisation de ce travail, pour son aide et son soutien inconditionnel.

Je remercie également Dr Souad KACIMI, du Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Blida-1, pour ses conseils et son soutien inconditionnel.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je dédie cette thèse à : mes chers parents, mes chers enfants Aya et Abdelmoumen, toute ma famille, mes enseignants et tous mes amis.

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERES	5
LISTE DES GRAPHIQUES ET TABLEAUX	7
INTRODUCTION	8
1. GENERALITES SUR LA CORROSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM DE LA SERIE 2000	
1.1. Introduction	12
1.2. Corrosion aqueuse	14
1.3. L'alliage d'aluminium 2017	14
1.4. Comportement en corrosion	15
1.5. Les principaux moyens de protection contre la corrosion	17
2. INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE ET METHODES D'EVALUATION DU POUVOIR INHIBITEUR	
2.1. Introduction	26
2.2. Protection par inhibition	26
2.3. Les méthodes d'évaluation de la corrosion	38
3. TROISIEME CHAPITRE : LES TENSIOACTIFS ANIONIQUES PROPRIETES ET SYNTHESE	
3.1. Historique	51
3.2. Définition	51
3.3. Propriétés des tensioactifs	52
3.4. Les tensioactifs anioniques	55
3.5. Tensioactifs utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide	61
3.6. Conclusion et position du problème	61
4. SYNTHESE ET CARACTERISATION DES SULFONATES DE PETROLE	
4.1. Introduction	66
4.2. Matière première et réactifs	66
4.3. Synthèse des sulfonates de pétrole	67
4.4. Caractérisation des tensioactifs synthétisés	71

**5. ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ALUMINIUM 2017 EN MILIEU ACIDE HCl
1M PAR LES SULFONATES SYNTHETISES**

5.1. Introduction	77
5.2. Inhibiteurs	77
5.3. Echantillons et solutions utilisés	78
5.4. Techniques expérimentales	78

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 114

REFERENCES 115

TRAVAUX SCIENTIFIQUES 121

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

- Figure 1.1 : Diagramme d'équilibre potentiel – pH du système aluminium – eau à 25 °C [2]
- Figure 1.2. : Benzotriazole
- Figure 2.1 : Schéma représentant le classement des inhibiteurs de corrosion
- Figure 2.2 : a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.
- Figure 2.3 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.
- Figure 2.4 : Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorbés
- Figure 2.5 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel
- Figure 2.6 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiodynamique.
- Figure 2.7 : Courbe $i = f(E)$ Caractéristique d'une cinétique de diffusion pure
- Figure 2.8 : Courbe $i = f(E)$ Caractéristique d'une cinétique mixte
- Figure 2.9 : Application d'une tension de faible amplitude en un point M de la courbe intensité- potentiel stationnaire.
- Figure 2.10 : Exemple d'un système électrochimique simple : diagramme d'impédance ;
- Figure 2.11 : Déphasage n observé au niveau du repère du spectre.
- Figure 2.12 : Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.
- Figure 2.13 : Schéma du circuit équivalent du système électrochimique précédent.
- Figure 3.1 : Représentation d'une molécule de tensioactif.
- Figure 3.2 : Une micelle
- Figure 3.3 : Evolution de la structure d'une solution eau-tensioactif lorsque
- Figure 3.4 : Origine de la tension superficielle
- Figure 3.5 : Mécanisme générale de la réaction de sulfonation
- Figure 3.6. Structure moléculaire de quelques tensioactifs anioniques
- Figure 3.7. Schémas représentant d'adsorption des tensioactifs anioniques
- Figure 3.8. Structure moléculaire de (alkyl)-2-hydroxy benzène sulfonate (A) et (B)

INTRODUCTION GENERALE

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc....). Egalement, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle chimique, pétrolière, nucléaire ou minière, où de nombreuses installations en alliages d'aluminium subissent des endommagements causés par la corrosion. Du fait de l'agressivité de solutions acides et afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques, on a recours très souvent aux inhibiteurs de corrosion ; cette méthode consiste à utiliser des substances chimiques qui sont ajoutées en faibles quantités au milieu agressif, et pouvant réduire la vitesse de la corrosion du métal exposé. Le coût de ces inhibiteurs étant relativement élevé, des recherches sont entreprises dans le but de mettre au point de nouveaux produits efficaces moins toxiques, biocompatible et peu coûteux. La synthèse par des méthodes simples à partir de produits localement disponibles paraît comme une voie prometteuse.

Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions. Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide, de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

Les inhibiteurs, qui réduisent la corrosion sur les matériaux métalliques, peuvent être divisés en deux types : inhibiteurs inorganiques et inhibiteurs organiques. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration des inhibiteurs organiques et notamment les tensioactifs. Ces composés ont beaucoup d'avantages comme, efficacité inhibitrice élevée, basse toxicité et production facile. La structure moléculaire de ces inhibiteurs joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition. Les agents tensio-actifs sont des molécules composées d'un groupement hydrophile polaire et un groupement

hydrophobe non polaire. Ils contiennent des centres actifs tels que les électrons π des cycles benzéniques et les hétéroatomes comme l'azote, l'oxygène et le soufre. Ce qui favorise leur adsorption et entraîne la réduction de la corrosion du métal considéré. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces tensioactifs résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Les alliages d'aluminium des séries 2000 occupent une place très importante dans le secteur industriel. La spécificité de ces alliages réside dans leur résistance mécanique élevée obtenue après un processus de durcissement structural. L'alliage d'aluminium 2017 possède une faible masse volumique qui constitue un atout pour la réduction de la masse. En outre, il présente de hautes caractéristiques mécaniques ce qui permet son utilisation en tant que matériau de structure notamment dans l'industrie aéronautique et automobile.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse, à partir de produits pétroliers locaux, de tensioactifs anioniques en vue de leur application comme inhibiteurs de corrosion. Cette étude a donc un double objectif ; dans un premier temps synthétiser des produits tensioactifs anioniques, par sulfonation directe de coupes pétrolières algériennes à savoir Gasoil (GO), Kérosène (KE), solvant lourd (SL) et essence totale (ET) et de les caractériser ; dans un deuxième temps, évaluer leur efficacité inhibitrice vis à vis de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2017 en milieu acide HCl 1M.

Ce mémoire comporte deux parties :

La première partie théorique expose une synthèse bibliographique permettant de faire un état des connaissances concernant les différents points abordés lors de ce travail, elle comporte trois chapitres :

Le premier chapitre présente l'état actuel des connaissances sur la corrosion des alliages d'aluminium en particulier la série 2000, leurs propriétés physicochimiques, leurs applications industrielles, et sur les méthodes de prévention de la corrosion.

Le deuxième chapitre est consacré à un exposé sur l'inhibition de la corrosion et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion utilisées.

Le troisième chapitre traite de la procédure générale de synthèse et les méthodes de caractérisation des tensioactifs anioniques.

La deuxième partie expérimentale comporte deux chapitres :

La synthèse et la caractérisation des tensioactifs anioniques (les sulfonâtes de pétrole), la description des conditions et techniques expérimentales utilisées sont décrites dans le quatrième chapitre.

Dans le cinquième chapitre, l'étude de l'activité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2017 en milieu acide HCl 1M par les tensioactifs synthétisés effectuée par les méthodes gravimétriques et électrochimiques stationnaires et transitoires ainsi que les résultats expérimentaux et leurs interprétations sont décrits.

L'étude comprend :

- L'influence des inhibiteurs sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion à l'aide de différentes techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation potentiodynamique et l'impédance électrochimique.
- La mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur et l'analyse de la surface métallique traitée par la microscopie.
- L'interprétation de la relation entre l'efficacité des inhibiteurs et leurs tailles moléculaires, en l'occurrence, la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Enfin, à la lumière des résultats obtenus, les conclusions et les perspectives générales sont données.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LA CORROSION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM DE LA SERIE 2000

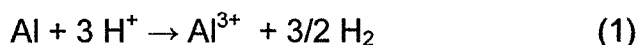
1.1. Introduction

L'aluminium est un métal blanc argenté très malléable, de masse volumique $2,7 \text{ g/cm}^3$, qui fond à 660 °C et bout à $2\,056 \text{ °C}$. Très répandu dans la nature, puisqu'il représente 8 % de l'écorce terrestre, l'aluminium est extrait essentiellement de la bauxite et des latérites. L'aluminium, dont la production industrielle a commencé au début du siècle seulement, est devenu le métal le plus utilisé après le fer et l'acier. Cependant, ce métal arrive en seconde position dans l'utilisation des matériaux métalliques. Il doit cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau remarquable [1] : faible densité, bonnes conductivités, thermique et électrique, proches de celles du cuivre, résistance à la corrosion, aptitude aux traitements de surface et facilité de mise en œuvre et de recyclage.

1.2. Corrosion aqueuse

Parmi ses nombreux atouts, c'est la légèreté et l'excellente résistance à la corrosion généralisée qui sont à l'origine du développement de l'aluminium dans de nombreuses applications industrielles. La résistance à la corrosion de ce matériau dans l'eau pure peut être caractérisée en première approximation par le diagramme de Pourbaix ou diagramme potentiel-pH à 25 °C (Figure I.1).

L'aluminium apparaît comme un métal peu noble puisque son domaine d'immunité se situe à des potentiels largement en dessous de la plage de potentiel du domaine de stabilité de l'eau et ne peut être atteint naturellement en solution aqueuse. Ainsi, selon le pH, trois cas peuvent se présenter. Pour des pH inférieurs à 4, l'acidité de la solution favorise la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} selon la réaction (1) alors que pour des pH supérieurs à 8, il se dissout sous forme d'ions AlO_2^- selon la réaction (2) [2] :



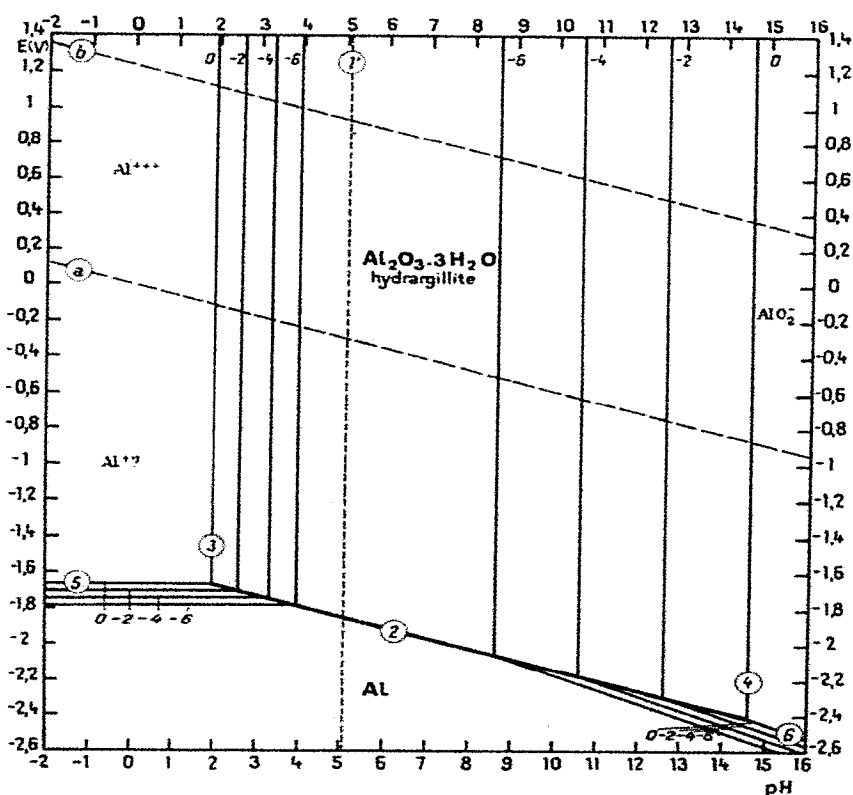


Figure 1.1 : Diagramme d'équilibre potentiel – pH du système aluminium – eau à 25 °C [2]

Dans les deux cas, la dissolution du métal s'accompagne d'une décomposition de l'eau avec un dégagement gazeux d'hydrogène [2]. Pour des pH proches de la neutralité, l'aluminium se recouvre d'une fine couche d'oxyde Al_2O_3 de l'ordre de quelques nm d'épaisseur. Cette couche confère au métal un caractère passif qui est à l'origine de l'excellente résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium. Toutefois, la nature et la protection apportée par cette couche passive est fortement liée aux conditions extérieures (temps d'immersion, pH et température). Exposée à l'air, elle est amorphe et n'est pas hydratée. Au contact de l'eau, elle peut se présenter sous deux formes : la böehmite liée à une molécule d'eau ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{AlO}(\text{OH})$), l'hydrargillite et la bayérite toutes deux combinées à trois molécules d'eau ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Ces dernières se forment par vieillissement de la böehmite au contact de l'eau et constituent les films les plus stables en solution aqueuse [2].

1.3. L'alliage d'aluminium 2017

Si l'aluminium présente une bonne résistance à la corrosion généralisée, ses faibles propriétés mécaniques limitent son utilisation dans les secteurs industriels où les propriétés mécaniques sont un critère essentiel dans le choix d'un matériau. L'addition d'éléments d'alliages associée à des traitements thermiques adaptés permet d'améliorer considérablement les caractéristiques mécaniques de l'aluminium tout en préservant sa faible masse volumique initiale. Les alliages sont classés selon leur élément principal d'addition et se regroupent en sept familles [3] :

- Série 1000 : aucun élément d'addition
- Série 2000 : cuivre
- Série 3000 : manganèse
- Série 4000 : silicium
- Série 5000 : magnésium
- Série 6000 : magnésium + silicium
- Série 7000 : zinc (+ magnésium)

L'alliage d'aluminium 2017 est un matériau dont le principal élément d'alliage est le cuivre. D'autres éléments sont également présents en faible quantité tels que le fer, le manganèse, le magnésium, le silicium ou le zinc. La composition chimique de l'alliage 2017 est présentée dans le Tableau I.1.

Tableau 1.1 : Composition chimique de l'alliage 2017 en % massique [4]

Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Ti	Cr	Cu	Al
0.53	0.59	0.62	0.51	0.09	0.03	0.12	3.83	93.68

La spécificité des alliages de la série 2XXX réside dans une résistance mécanique élevée obtenue après un processus de durcissement structural. Les propriétés mécaniques sont significativement augmentées, notamment dans le cas des alliages appartenant aux séries 2XXX et 7XXX, lorsque le traitement thermique est adapté [3]. Ainsi, ajoutées à sa faible masse volumique, les hautes

caractéristiques mécaniques de l'alliage d'aluminium 2017 font de celui-ci un matériau de structure très employé dans le secteur industriel.

1.4. Comportement en corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend du matériau lui-même mais aussi de l'environnement dans lequel il est exposé et de son état de surface en général. La corrosion peut se produire sur toute la surface du matériau de manière uniforme. On parle alors de corrosion généralisée. Par contre tout « défaut » de ce matériau peut entraîner une attaque localisée, comme la corrosion par piqûres, qui peut être plus ou moins importante, voire perforante selon les conditions [5].

La présence de multiples hétérogénéités formées lors du durcissement structural des alliages d'aluminium de la série 2XXX provoque une diminution considérable des propriétés de résistance à la corrosion. Ces hétérogénéités sont la source de phénomènes de corrosion localisée [6]. Cette forme de corrosion particulière se manifeste par une attaque souvent profonde d'une partie réduite de la surface du matériau en contact avec un environnement corrosif. La corrosion localisée peut se présenter sous différentes formes : corrosion galvanique, corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire et exfoliante, corrosion par crevasse, corrosion filiforme. Dans les paragraphes suivants, seules les formes de corrosion les plus fréquemment rencontrées dans le cas de l'alliage d'aluminium sont explicitées.

1.4.1. Corrosion généralisée ou uniforme

L'attaque uniforme ou la corrosion généralisée se caractérise normalement par une réaction chimique ou électrochimique qui se poursuit uniformément sur toute la surface exposée. Le métal devient plus mince et éventuellement se détruit. Dans les liquides, cette forme de corrosion comporte une réaction d'oxydoréduction. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la corrosion se propage plus ou moins régulièrement sur la totalité de la surface du métal.

1.4.2. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée. Quand l'anode ou la zone anodique, se limite en un seul point, la corrosion s'installe à cet endroit et il en résulte une pénétration profonde de la corrosion. Cette forme d'attaque est fréquemment associée à la rupture du film passif formé par un oxyde mince, souvent dans des milieux contenant des halogénures [7] ou à des passivations incomplètes en milieu corrosif (inhibiteurs en quantités insuffisantes).

1.4.3. Corrosion galvanique

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux ayant des potentiels électrochimiques différents sont mis en contact dans un électrolyte. Un équilibre s'établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode. Les alliages qui présentent des différences de potentiels électrochimiques liées à des hétérogénéités de phases sont concernés par cette forme particulière de corrosion. Par conséquent, la forte proportion de particules intermétalliques grossières dans les alliages de la série 2XXX est la source d'activation de nombreux couplages galvaniques.

Dans le cas de l'alliage 2017, certains auteurs ont mesuré les potentiels de corrosion des différentes particules intermétalliques (isolées de la matrice) de manière à établir les relations gouvernant les couplages galvaniques dans l'alliage. Ainsi, il s'avère que le potentiel de corrosion des particules de type Al_2CuMg se situe dans la gamme de potentiels allant de -0,94 à -0,88 V/ECS dans une solution contenant des ions Cl^- [7-9]. A même concentration en ions chlorure, le potentiel de corrosion de la matrice d'aluminium est généralement plus élevé que celui des particules de type Al_2CuMg , avec pour valeur : -0,85 V/ECS [9] ou encore -0,82 V/ECS [8]. Par conséquent, la différence de potentiel entre la matrice et les particules Al_2CuMg induit un couplage galvanique local où la particule sera l'anode et la matrice sera la cathode. La particule subit alors une dissolution préférentielle. Ce comportement a été vérifié par plusieurs auteurs en milieu neutre ou acide contenant des ions Cl^- [9-11]. Une dissolution sévère et préférentielle du magnésium et de l'aluminium de la particule donne lieu à un enrichissement en cuivre de celle-ci. Lorsque le temps d'immersion augmente, l'enrichissement en cuivre de la particule

induit une augmentation de son potentiel, qui devient alors supérieur à celui de la matrice [9]. Il y a inversion du couplage : les particules résiduelles deviennent alors des sites cathodiques et la matrice adjacente devient anodique. Il en découle donc une forte dissolution de la matrice adjacente aux différentes particules. Ce phénomène a clairement été observé par Guillaumin et Mankowski [11] lorsque le matériau a été polarisé en présence d'ions Cl^- à un potentiel légèrement supérieur au potentiel de rupture de la phase en question.

La propagation de la corrosion galvanique dans l'alliage 2017 entraîne une sévère dissolution de la matrice adjacente aux particules intermétalliques de type Al_2CuMg et Al-Cu-Mn-Fe . De plus, certaines études ont mis en évidence la présence d'un dépôt de cuivre localisé à la périphérie de certaines particules de type Al_2CuMg ayant subi une dissolution avancée [10, 12]. Le mécanisme entraînant la redéposition du cuivre n'est pas encore clairement élucidé. Certains auteurs évoquent la possibilité de la libération de petits fragments de cuivre provenant des particules Al_2CuMg résiduelles, se détachant sous l'action d'une force mécanique locale comme le mouvement de la solution [10, 12]. Une étude récente propose un mécanisme tout à fait différent. La formation d'une crevasse issue de la dissolution de la matrice adjacente à la particule enrichie en cuivre serait à l'origine de la dissolution du cuivre dans la solution [13]. Le cuivre ionique ainsi libéré pourrait se redéposer au niveau de la périphérie de la particule. Ce dépôt de cuivre est cependant très néfaste pour le matériau puisqu'il a pour effet d'augmenter la surface cathodique et le nombre de sites potentiels de corrosion galvanique [14, 15].

1.5. Les principaux moyens de protection contre la corrosion

L'utilisation dans l'industrie d'alliages à hautes caractéristiques mécaniques comme ceux de la série 2XXX, nécessite de mettre en œuvre des moyens de protection contre la corrosion efficaces pour assurer la durabilité de la structure. Plusieurs procédés sont en général utilisés pour obtenir une protection optimale.

1.5.1. La conversion électrochimique ou anodisation

L'oxydation anodique est un procédé qui permet d'accroître de manière électrochimique l'épaisseur de la couche d'oxyde naturellement présente à la surface des alliages d'aluminium. Ce traitement nécessite un bain contenant un électrolyte

conducteur (généralement un acide inorganique), une anode (matériau à traiter) et une cathode. Le passage d'un courant sous tension imposée engendre la formation d'une couche d'oxyde généralement poreuse dont l'épaisseur peut aller jusqu'à la dizaine de microns. Cette couche confère une bonne résistance à la corrosion au substrat et favorise l'accrochage de revêtements organiques [16].

1.5.2. La conversion chimique

La conversion chimique est un traitement visant à développer une couche protectrice à la surface de l'alliage par un processus de nature chimique. Pour les alliages d'aluminium, la formation de cette couche est classiquement obtenue dans des bains acides ou basiques contenant des espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (chromatation) ou PO_4^{3-} (phosphatation) [3]. Par exemple, le traitement Alodine® fait intervenir des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, F^- et un pH acide, et permet de former une couche riche en Cr (+VI) et Cr (+III) à la surface du matériau, conférant une bonne résistance à la corrosion au système [17,18].

1.5.3. Protection cathodique

La dissolution d'un métal se fait par un processus anodique. Si le potentiel d'un objet qui se corrode est amené jusqu'au potentiel réversible de la réaction anodique, alors la dissolution anodique s'interrompt, puisque la vitesse de dissolution est égale à la vitesse de déposition du métal (densité de courant d'échange) à cette valeur de potentiel. La surface entière de l'objet fournit alors des sites uniquement pour la réaction cathodique, c'est-à-dire la réduction de l'oxygène, la réduction de l'hydrogène ou les deux ensembles. La réaction anodique d'équilibre a lieu sur une électrode connectée. En pratique, il existe deux façons de fournir la polarisation nécessaire à la protection d'un métal

- En utilisant une corrosion galvanique naturelle grâce à un métal moins noble qui joue le rôle de l'anode et se corrode progressivement (anode sacrificielle).
- En utilisant un courant imposé avec une anode inerte ou expansible. L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à protéger à un potentiel où la réaction anodique n'a pas lieu.

1.5.4. Protection anodique

La protection anodique peut être appliquée à des métaux passivables par exemple dans différents milieux. Pour que cette méthode puisse être appliquée, il faut que la courbe intensité-potentiel présente un palier de passivation. De plus, le film de passivation ne doit pas être trop épais et il est important que sa formation ne nécessite pas l'utilisation d'une quantité d'électricité trop élevée.

1.5.5. Les revêtements organiques

L'application de revêtements organiques nécessite une préparation de surface adaptée. Les peintures offrent une protection barrière importante contre l'environnement extérieur. L'efficacité est durable dans le temps lorsque l'imperméabilité du revêtement et l'adhérence avec le métal sont conservées. Il existe de nombreuses variantes de vernis et peintures applicables aux alliages d'aluminium. Citons entre autres, les peintures en phase aqueuse (hydrodiluable). Ces dernières présentent l'avantage de substituer une partie des solvants par de l'eau. Des travaux récents ont montré que les primaires hydrodiluable, une fois chargées en Cr (VI), offrent de très bonnes propriétés barrières et cicatrisantes [19]. Récemment, des revêtements de type sol-gel ont été proposés en vue de remplacer les primaires chromatisés [20]. Ces revêtements formés par condensation polymérique d'un précurseur (alkoxyde de silicium), offre des propriétés barrières prometteuses.

1.5.6. Les inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes façons. D'un point de vue électrochimique, un inhibiteur à caractère anodique (ou cathodique) agira préférentiellement sur la réactivité anodique ou cathodique du matériau. De la même manière, un inhibiteur à caractère mixte agira sur les réactivités cathodique et anodique. Les mécanismes d'action des inhibiteurs peuvent être différents selon la nature chimique de la molécule inhibitrice et les conditions expérimentales. On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme [21] : l'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, la formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif ou le renforcement d'une barrière préexistante.

Les principaux inhibiteurs de corrosion de l'aluminium et de ses alliages sont :

1.5.6.1. Les inhibiteurs inorganiques

a) Chromates et dichromates

Breslin et al. [22] ont étudié l'efficacité de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0 à 0,2 M) sur l'aluminium dans une solution neutre contenant 0,5 M de NaCl. Ils ont montré que les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ améliorent nettement la résistance à la corrosion par piqûres du matériau, en décalant le potentiel de piqûre vers les potentiels plus positifs. La meilleure résistance à la corrosion est obtenue pour une concentration de 0,2 M de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Ils ont également remarqué que l'efficacité de l'inhibiteur n'est pas affectée par une diminution du pH. Les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ possèdent un fort pouvoir oxydant.

Kolics et al. [23] ont étudié l'interaction des ions CrO_4^{2-} avec les particules intermétalliques de l'alliage d'aluminium. Ils ont montré que la présence de 0,01 M de Na_2CrO_4 en milieu neutre contenant 0,1 M de NaCl entraîne une forte et rapide adsorption des ions chromates sur toute la surface du matériau avec des proportions différentes. La couche d'oxyde riche en Cr (+III) et Cr (+VI) stabilise le film d'oxyde naturel de la matrice. Elle inhibe également la dissolution partielle des particules Al_2CuMg ainsi que celle de la matrice adjacente. Les auteurs expliquent que les ions CrO_4^{2-} s'adsorbent par un mécanisme de complexation de surface au niveau des groupements hydroxyles du magnésium et de l'aluminium. L'adsorption est maximale pour un pH = 2 et minimale pour un pH = 8 [23,24]. Cette adsorption engendre une baisse du pH au point de charge nulle, ce qui rend la charge du film de surface plus négative à pH neutre et par conséquent moins susceptible à l'adsorption d'espèces chargées négativement comme les ions Cl^- .

b) Molybdates et tungstates

Les ions molybdate (MoO_4^{2-}) et tungstate (WO_4^{2-}) ont été testés durant ces dernières années comme alternative au remplacement des ions CrO_4^{2-} . En effet, le molybdène et le tungstène faisant partie de la même colonne que le chrome dans le tableau périodique, les espèces MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} sont susceptibles de posséder des propriétés similaires à celles des espèces CrO_4^{2-} .

Mc Cune et al. [25] ont étudié la croissance de films d'oxyde hydraté à la surface de l'aluminium en présence de différents inhibiteurs de corrosion. Les espèces MoO_4^{-2} et WO_4^{-2} forment un film en surface et apparaissent comme des inhibiteurs efficaces. Shaw et al. [26] ont montré que l'aluminium est beaucoup plus résistant à la corrosion par piqûres après une polarisation anodique en présence de 0,1 M de Na_2MoO_4 . Breslin et al. [22] ont observé un déplacement du potentiel de piqûre vers des potentiels plus positifs en présence de MoO_4^{-2} . Les espèces MoO_4^{-2} et WO_4^{-2} sont des inhibiteurs à caractère anodique.

c) Phosphates

Si l'on reprend les travaux réalisés par McCune et al. [25] sur l'aluminium pur, les composés du type phosphate, silicate et borate sont efficaces. Ils limitent la formation de la couche d'alumine en formant une couche insoluble avec l'anion considéré. La couche formée avec les ions PO_4^{-3} continue à croître avec le temps, limitant ainsi le transport de matière des espèces agressives vers l'interface métallique. Selon eux, le mécanisme d'inhibition est similaire à celui des ions MoO_4^{-2} et WO_4^{-2} .

Konno et al. [27] ont montré que les ions PO_4^{-3} agissent comme un stabilisateur du film d'oxyde d'aluminium. Cependant, d'après ces auteurs, la concentration en ions PO_4^{-3} doit rester suffisamment faible pour ne pas dissoudre la couche d'alumine et la remplacer par une couche de complexes formés avec les ions Al^{3+} .

d) Vanadates

Les composés du vanadium sont connus comme étant des inhibiteurs mixtes de la corrosion des aciers. Cependant, peu de travaux ont porté sur l'utilisation de ces composés pour protéger les alliages d'aluminium, probablement parce que leur chimie en solution est relativement complexe.

Guan et Buchheit [28] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium en présence de 0,1 M de NaVO_3 . Les ions VO_3^- sont de modestes inhibiteurs anodiques qui font apparaître une zone de passivité imparfaite sur environ

100 mV au-delà du potentiel de corrosion. Enfin, les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique montrent clairement une croissance lente d'un film protecteur mais dont la résistance à la corrosion est bien inférieure à celle obtenue avec 0,1 M de K_2CrO_4 . Iannuzzi et al. [29] ont également étudié l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium en présence de $NaVO_3$. Selon la concentration et le pH de la solution, les ions VO_3^- polymérisent et forment des polyanions. Ces auteurs ont évalué l'efficacité de solutions contenant différents polyanions. Il apparaît que l'espèce décavanadate ($V_{10}O_{28}^{10-}$) est une molécule n'apportant aucune efficacité inhibitrice alors que les solutions contenant majoritairement l'espèce monovanadate (VO_3^-) apportent une forte inhibition de la réduction de l'oxygène à un niveau similaire à celui obtenu avec les ions CrO_4^{2-} .

e) Les terres rares




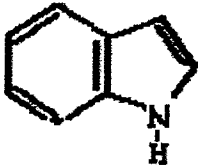
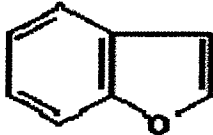



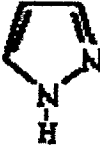
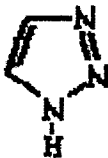
Les sels de lanthanide (La, Ce, Pr, Nd, Pm...), communément appelés « Terres Rares », font partie des composés les plus prometteurs quant au remplacement du chrome hexavalent [30]. Les premiers travaux furent réalisés par Hinton et al. [31,32]. Ils ont évalué les efficacités inhibitrices de plusieurs sels de lanthanide ($LaCl_3$, $CeCl_3$, YCl_3 , $Ce_2(SO_4)_3$, $Ce(CH_3COO)_3$) sur la corrosion de l'alliage d'aluminium. Ils ont montré que tous les composés agissent en tant qu'inhibiteur cathodique, en déplaçant le potentiel de corrosion vers des potentiels plus négatifs alors que le potentiel de piqûre reste inchangé. Le composé $CeCl_3$ apparaît comme étant le plus efficace de tous, La gamme de concentration optimale en solution, déterminée par ces auteurs, correspond à 100-1000 mg/L. Ils ont également mis en évidence l'importance de l'anion sur le degré d'inhibition par le fait que le composé $Ce(SO_4)_3$ n'est pas efficace alors que $Ce(CH_3COO)_3$ est aussi efficace que $CeCl_3$. Des études plus récentes rapportent l'effet des composés inhibiteurs $LaCl_3$ et $CeCl_3$ sur la corrosion des alliages de la série 2XXX, 5XXX, 6XXX ou 7XXX [30,33-36]. Quel que soit l'alliage, la concentration doit être comprise entre 500 mg/L et 1000 mg/L pour obtenir une efficacité satisfaisante.

1.5.6.2. Les inhibiteurs organiques

a) Hétérocycliques insaturés à cinq éléments

Le Tableau 1.2 regroupe les principales familles des composés hétérocycliques insaturés à cinq éléments qui contiennent un ou plusieurs centres actifs pouvant jouer le rôle de ligand. Grâce à leurs doublets non liants (O, N, S...) les différents centres actifs sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal et de former un complexe. De manière générale, ce sont des composés qui s'adsorbent fortement à la surface des métaux. Les cycles aromatiques associés à ces molécules ont également des électrons π (provenant des doubles liaisons) qui peuvent aussi jouer le rôle de donneur d'électrons pour les éléments accepteurs d'électrons.

Tableau 1.2 : Hétérocycles insaturés à cinq éléments

				
Furane	Pyrrole	Triophène	Indole	Coumarone
				
Oxazole	Thiazole	Imidazole	Pyrazole	Triazole

Il existe de nombreux composés organiques formés à partir d'une molécule « mère » par ramification du cycle. En effet, il est toujours possible de synthétiser des composés plus complexes qui permettent d'améliorer l'efficacité inhibitrice en faisant intervenir d'autres fonctions telles que l'hydrophobisation de la surface du métal ou l'action filmante. Les triazoles sont des composés organiques composés de trois atomes d'azote tandis que le cycle des thiazoles comporte un atome d'azote et un

atome de soufre (Tableau I.2). Citons par exemple le benzotriazole (BTA) (Figure I.2) qui est de loin, le plus utilisé de tous.

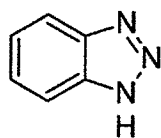


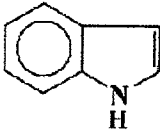
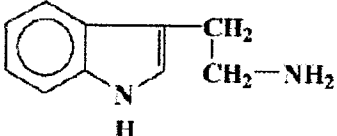
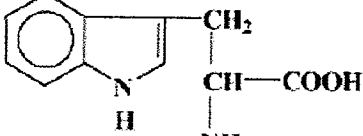
Figure 1.2. Benzotriazole

Les thiazoles et triazoles sont des inhibiteurs à dominante cathodique. Ils s'adsorbent fortement à la surface des métaux. Le BTA et ses dérivés sont des inhibiteurs efficaces de la corrosion du cuivre [37]. Ces composés sont donc susceptibles d'avoir une influence sur la corrosion de l'alliage d'aluminium 2XXX contenant des particules intermétalliques riches en cuivre. Casenave et al. [37] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium en présence de BTA (8,4 mM). Le tracé des courbes de polarisation montre que le BTA est un très bon inhibiteur cathodique même si un très léger abaissement des densités de courant est observé dans le domaine anodique. Selon ces auteurs, le BTA est plus efficace sur l'alliage d'aluminium que sur l'aluminium pur. L'action du BTA semble être limitée à une interaction avec les particules intermétalliques riches en cuivre responsables de la corrosion galvanique de l'alliage.

b) Hétérocycliques insaturés à six éléments

Les composés hétérocycliques insaturés à six éléments agissent de la même manière que les hétérocycles insaturés à cinq éléments. La seule différence est la présence d'un carbone supplémentaire dans le cycle (Tableau I.3), une répartition différente des doubles liaisons (conjugaison ou non) et donc une réactivité un peu différente par rapport à un accepteur d'électrons (métal). La présence de centres actifs est indispensable pour obtenir une adsorption et une chélation avec les cations métalliques et protéger ainsi le matériau. Casenave et al. [38, 39] ainsi que Garrigues et al. [40] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium en présence de 8-hydroxyquinoléine (8-HQ). Les courbes de polarisation enregistrées et les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique couplées à des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) montrent que ce composé est un bon inhibiteur, principalement dans le domaine cathodique.

Tableau 1.3 : Hétérocycles insaturés à six éléments

		
Indole	Tryptamine	Tryptophane

c) Bases de Schiff

Les bases de Schiff sont des composés issus de la réaction d'une amine primaire et d'un aldéhyde ou d'une cétone. Ashassi-Sorkhabi et al. [41] ont étudié le comportement de l'aluminium en présence de différentes bases de Schiff en milieu acide (1 M HCl). Les courbes de polarisation obtenues en présence de quatre composés montrent qu'ils sont de bons inhibiteurs en milieu acide. Les densités de courant cathodique sont nettement plus faibles et les densités de courant anodique légèrement abaissées. Ces résultats permettent de qualifier ces composés comme étant des inhibiteurs mixtes à caractère prédominant cathodique. Dans un milieu acide, les bases de Schiff se protonnent. Les ions Cl^- et les charges positives de la base vont interagir par des forces électrostatiques. Les auteurs ont montré que les molécules sont physiquement adsorbées à la surface du métal suivant l'isotherme de Langmuir. L'augmentation de la température de la solution engendre une baisse de l'efficacité de l'inhibition signifiant une diminution de la quantité de molécules adsorbées. Les bases de Schiff s'adsorbent à la surface des sites cathodiques de réduction de l'hydrogène ce qui explique l'inhibition de type cathodique.

d) Les tensioactifs

En particulier, pour la protection des métaux et alliages d'aluminium, les tensioactifs, présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement, efficacité inhibitrice élevée et production facile. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration d'inhibiteurs d'agent

tensioactif. Nous nous proposons dans le chapitre III, de faire une synthèse plus exhaustive sur l'utilisation des tensioactifs dans la lutte contre la corrosion de l'aluminium.

CHAPITRE 2

INHIBITION DE LA CORROSION EN MILIEU ACIDE ET METHODES D'EVALUATION DU POUVOIR INHIBITEUR

2.1. Introduction

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [42]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique ou bactérienne. Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et des critères scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Cependant, des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

2.2. Protection par inhibition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

2.2.1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « Protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 papiers traitant des inhibiteurs. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autre de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole... Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement

2.2.2. Conditions d'utilisation

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 ;
- 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.

2.2.3. Les classes d'inhibiteurs :

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs, des classements simples peuvent être proposés : [44]

- Par mécanismes réactionnels
- Par réaction partielle.
- Par domaine d'application

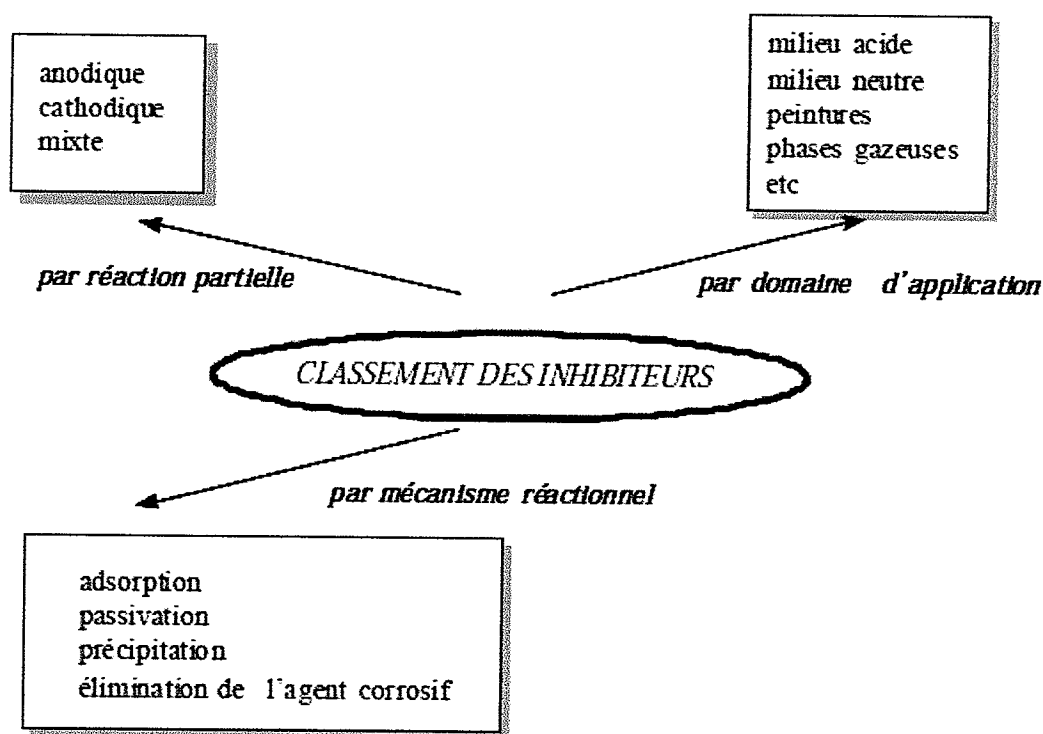


Figure 2.1 : Schéma représentant le classement des inhibiteurs de corrosion

2.2.3.1. 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.

2.2.3.2. Influence sur les réactions électrochimiques partielles

On distingue trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles: les inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes.

Ces inhibiteurs tiennent compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réaction

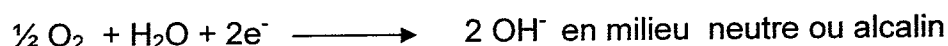
- Une réaction anodique de dissolution du métal, par exemple :



- 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 les 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 des inhibiteurs mixtes, ces derniers agissant à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique.

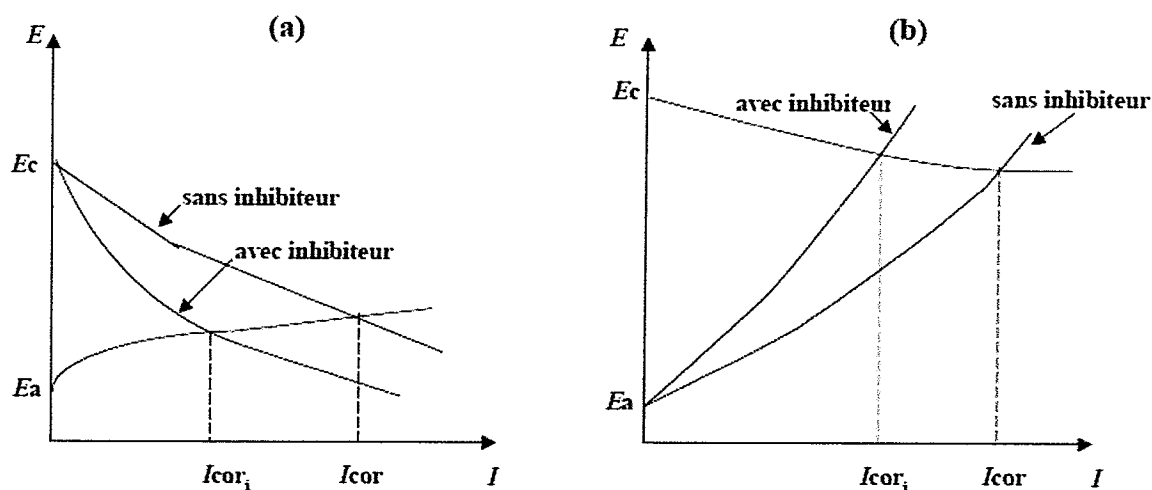


Figure 2.2 : a) Contrôle cathodique de la corrosion, action d'un inhibiteur cathodique et

b) Contrôle anodique de la corrosion, action d'un inhibiteur anodique.

2.2.3.3. Domaines d'application

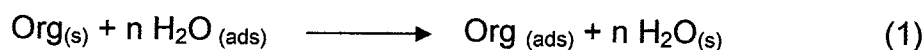
Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

- Les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque chimique du matériau.
- La corrosion des milieux neutres est normalement due à l'oxygène dissous, les inhibiteurs servent souvent à protéger des circuits de refroidissement.
- Les inhibiteurs pour phase gazeuse sont généralement employés pour une protection temporaire des différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc.

2.2.4. Modes d'action des inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [45],

l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par l'étude des isothermes d'adsorption et l'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons. La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

2.2.4.1. Types d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [46].

a) Adsorption physique

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (*PCN*) [47].

b) Adsorption chimique

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation. La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales "d" vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électrons ou "acides de Lewis".

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons. Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

2.2.4.2. Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [48, 49]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée

d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que $-\text{SO}_3$ (sulfonate), $-\text{NH}_2$ (amine), $-\text{SH}$ (mercapto), $-\text{OH}$ (hydroxyle)...

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active.

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage: figure II.3).

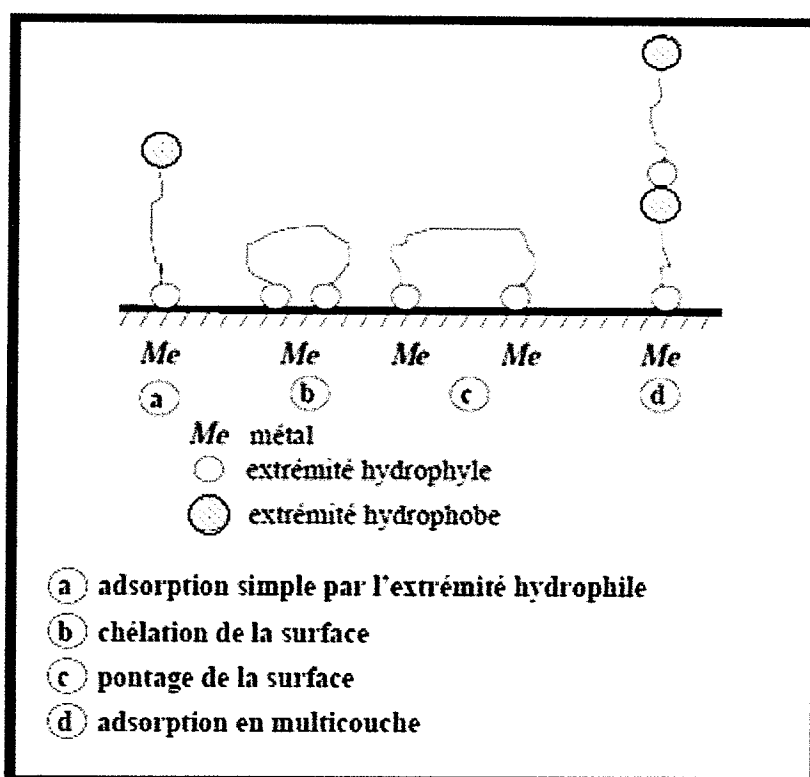


Figure 2.3 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [50].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [51],
- L'influence exercée par le poids moléculaire [52],
- L'importance de la configuration moléculaire [53].

2.2.4.3. Influence de la densité électronique

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [54, 55]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant: $O < N < S < Se < P$

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide. Souvent, d'autres facteurs, et plus particulièrement des effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique de l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

2.2.4.4. Influence de la concentration

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur sont souvent représentées par les isothermes classiques d'adsorption. La relation entre la quantité de substance adsorbée sur l'électrode par unité de surface, à une température donnée, en fonction de la concentration en inhibiteur est donnée par l'isotherme d'adsorption. Celle-ci est obtenue à partir de la condition d'égalité des potentiels électrochimiques (état d'équilibre) de la substance en solution d'une part, et à l'état adsorbé d'autre part. Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Parmi les plus connus, on cite les isothermes de : Langmuir, Frumkin, Temkin. Toutes ces isothermes sont de la forme générale :

$$f(x, \theta) \exp(-2a\theta) = KC \quad (2)$$

Où $f(x, \theta)$ est le facteur configurationnel qui dépend du modèle physique et des hypothèses formulées pour l'isotherme ; (θ) le taux de recouvrement ; (C) la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte ; (x) la proportion du facteur de dimension ; (K) la constante d'équilibre du processus d'adsorption ; (a) le paramètre

d'interaction moléculaire. Les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques sont :

a) Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [56]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$,

$$V_{ads} = K_{ads} (1-\theta) C_{inh} \quad (3)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (4)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads} (1-\theta) C_{inh} = K_{des} \theta \quad (5)$$

$$\theta/(1-\theta) = K C_{inh} \quad (6) \quad \text{avec } K = K_{ads} /$$

K_{des}

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = KC_{inh} / (1 + KC_{inh}) \quad (7)$$

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution des charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs: propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés et chimisorption d'anions. On appelle double couche

électrique, ou simplement double couche, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable. La (figure II.4) montre le schéma d'une telle région, dans un cas où l'excès de charges négatives se trouve dans le métal.

L'eau est une molécule dipolaire. Lors de son adsorption, elle s'oriente en fonction des charges situées à la surface. Les cations dissous sont généralement hydratés. Ils ne peuvent, de ce fait, pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère d'hydratation.

Les anions, par contre, sont rarement hydratés. Malgré leur charge négative, ils peuvent s'adsorber spécifiquement sur un métal bien que chargé négativement et remplacent ainsi des molécules d'eau sur la surface.

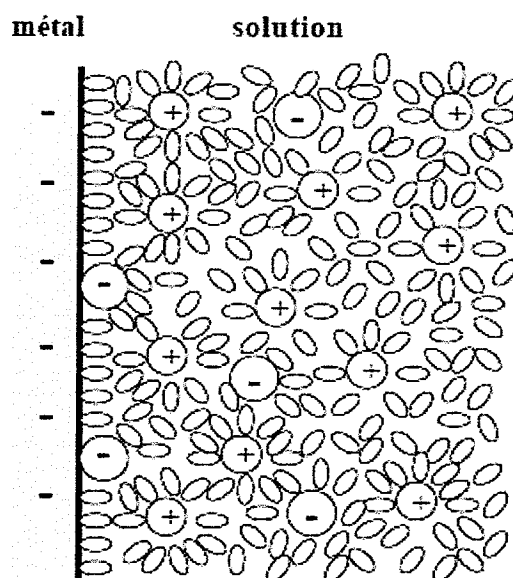


Figure 2.4 : Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorbés [57].

Par définition, la double couche correspond à la région interfaciale où il se produit une séparation des charges. Sa neutralité électrique exige, qu'en valeur absolue, la charge du métal par unité de surface (q_m) équivaut à celle de l'électrolyte

adjacent (q_s) et que leur signe soit opposé. Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte s'apparente ainsi à une capacité branchée en parallèle avec une résistance appelée résistance de transfert de charges. Un modèle simple permet de relier la capacité de la double couche d'un métal au recouvrement de sa surface par l'inhibiteur. On considère que la capacité de la double couche en présence d'inhibiteur est la somme de deux termes: la capacité de la double couche en l'absence d'inhibiteur $C_{dl,\theta=0}$ multiplié par la fraction de surface non couverte ($1-\theta$), et la capacité de la double couche d'une surface entièrement couverte $C_{dl,\theta=1}$ multipliée par le recouvrement θ .

$$C_{dl,\theta} = (1-\theta) C_{dl,\theta=0} + \theta C_{dl,\theta=1} \quad (8)$$

Le recouvrement θ est donné par la formule:

$$\theta = (C_{dl,\theta=0} - C_{dl,\theta}) / (C_{dl,\theta=0} - C_{dl,\theta=1}) \quad (9)$$

On peut aussi déterminer θ en mesurant la densité de courant de corrosion, dont la valeur est normalement plus faible en présence d'inhibiteur. Pour autant que les parties de surface couvertes et non couvertes contribuent de façon additive à l'inhibition, la densité de courant de corrosion d'une électrode partiellement recouverte i_{cor} vaut:

$$i_{cor,\theta} = (1-\theta) i_{cor,\theta=0} + \theta i_{cor,\theta=1} \quad (10)$$

où $i_{cor,\theta=0}$ représente la densité de courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur et $i_{cor,\theta=1}$ la densité de courant de corrosion d'une surface entièrement recouverte. On obtient:

$$\theta = (i_{cor,\theta=0} - i_{cor,\theta}) / (i_{cor,\theta=0} - i_{cor,\theta=1}) \quad (11)$$

b) Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a

attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$\text{Exp}(-2a\theta) = KC \quad (12)$$

c) Isotherme de Frumkin

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

$$\text{Ln} [\theta/C (\theta-1)] = \text{Ln} K + 2a\theta \quad (13)$$

L'isotherme de Frumkin 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 négatif, les interactions sont répulsives, si a tend vers 0, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

2.3. Les méthodes d'évaluation de la corrosion

2.3.1. La gravimétrie

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 masse Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$W_{\text{corr}} = \Delta m / (S.t) \quad (14)$$

W_{corr} peut être exprimé en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$. L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E_{\text{in}} \% = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{corr(inh)}}}{W_{\text{corr}}} \times 100 \quad (15)$$

où W_{corr} et $W_{\text{corr(inh)}}$ sont les pertes de masse de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

2.3.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories : méthodes stationnaires et transitoires.

2.3.2.1. Méthodes stationnaires: courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. 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.

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La description détaillée du mode de détermination de i_{corr} et E_{corr} a été présentée par Caprani [58]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure II.5).

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes intensité-potentiel (figure II.6) est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence.

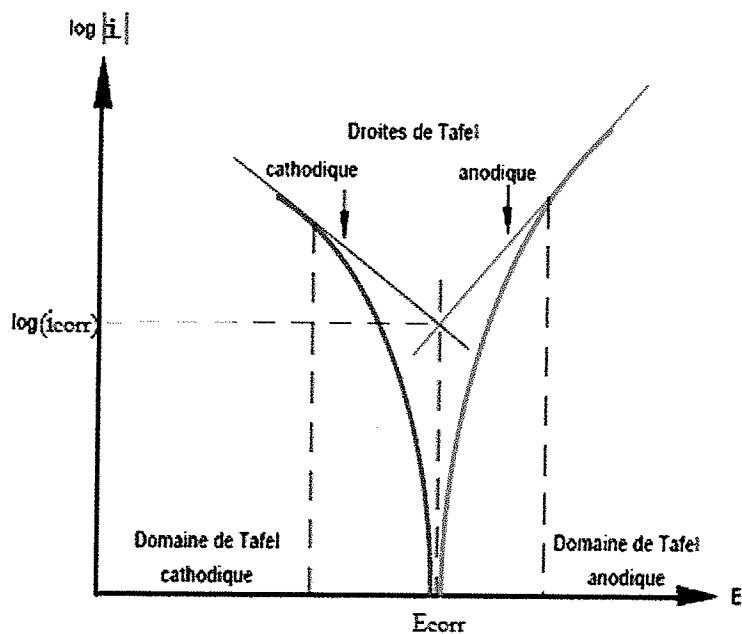


Figure 2.5 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [58].

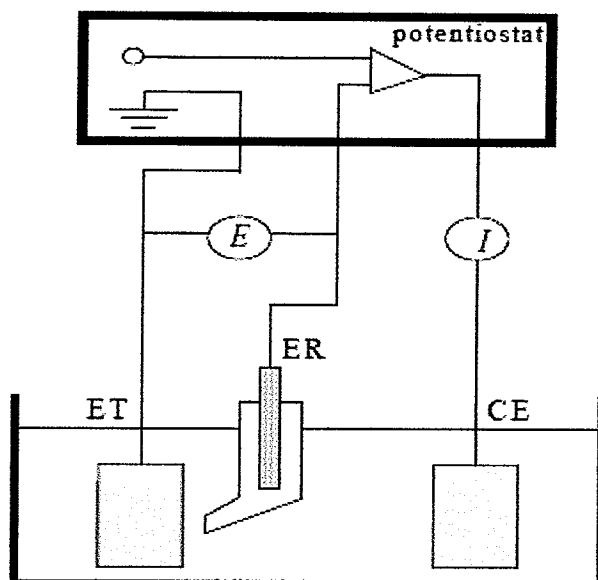


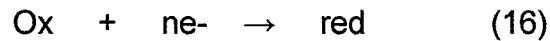
Figure 2.6 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiodynamique.

ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.

La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique: cinétique d'activation pure, cinétique de diffusion pure, cinétique mixte (activation + diffusion).

a) cinétique d'activation pure

Soit une réaction électrochimique:



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

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF\eta}{RT}\right) \right] = i_{ox} + i_{red} \quad (17)$$

i : intensité du courant global correspondant à la surtension η .

i_{ox} : intensité du courant d'oxydation.

i_{red} : intensité du courant de réduction.

i_0 : courant d'échange correspondant à l'équilibre.

β : coefficient de transfert cathodique.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

F : faraday.

n : nombre d'électrons mis en jeu.

η : surtension = $E - E_{eq}$ (E_{eq} est attribué au potentiel de l'équilibre et E est le potentiel de l'électrode lorsqu'un courant de polarisation lui est appliqué).

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

$$i = |i_a| - |i_c| \quad (18)$$

Les calculs ont montré que pour un écart de potentiel appliqué supérieur à 100 mV, de part et d'autre de E_{eq} on ne commet qu'une erreur de 2% en considérant soit le processus cathodique favorisé soit le processus anodique favorisé :

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{(1-\beta)n.F\eta}{RT}\right) \quad (19)$$

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

Tafel :

$$\eta = b_a \log i_a - b_a \log i_0 \quad (20)$$

Cette relation montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité. Quand la surtension est nulle (c'est-à-dire $\eta = 0$), 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, dans le cas de la théorie du potentiel mixte, pour $E = E_{corr}$, l'extrapolation conduit à la détermination du courant de corrosion i_{corr} .

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 ($i_{corr(inb)}$). L'efficacité est alors définie par :

$$E \% = \frac{i_{corr} - i_{corr(inb)}}{i_{corr}} \times 100 \quad (21)$$

En effet, cette technique expérimentale apparaît comme étant extrêmement simple et rapide. La détermination des potentiels et courants de corrosion permet de nous renseigner sur la nature de l'inhibition : cathodique, anodique ou mixte.

b) Cinétique de diffusion pure

La figure II.7 représente un processus électrochimique de corrosion régi par une cinétique de diffusion pure. Dans ce cas particulier, la courbe individuelle anodique (tenant compte de la dissolution du métal) coupe la courbe cathodique individuelle (tenant compte de la réduction de l'espèce électroactive) au niveau du palier de

diffusion correspondant au courant limite de diffusion i_L . La vitesse de corrosion, dans ce cas se ramène au courant limite de diffusion et on a $i_{\text{corr}} = i_L$.

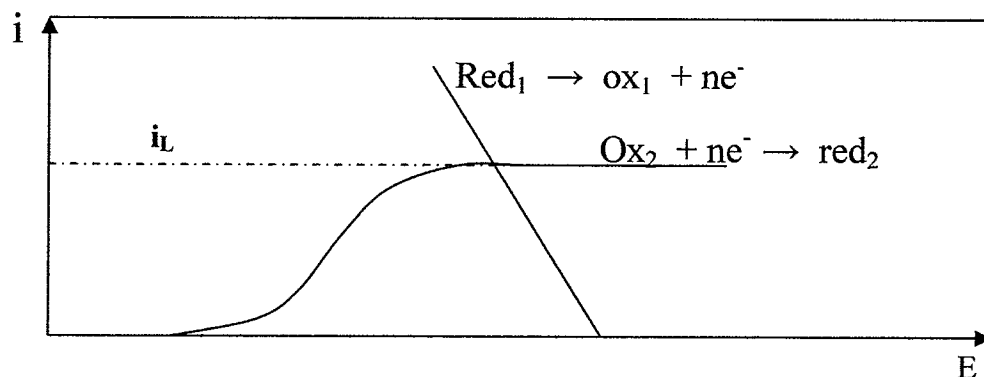


Figure 2.7 : Courbe $i = f(E)$ Caractéristique d'une cinétique de diffusion pure [59].

c) Cinétique mixte

Dans ce cas, l'intersection des courbes individuelles n'a plus lieu au niveau du palier de diffusion, mais dans la partie ascendante de la courbe cathodique. Du fait de l'influence de la diffusion, la droite de Tafel ne peut être directement mise en évidence dans le domaine cathodique (figure II.8). Dans ces conditions, nous devons effectuer une correction de diffusion afin de faire apparaître la partie linéaire correspondante à la droite de Tafel que l'on extrapole au potentiel de corrosion pour obtenir i_{corr} : cette corrélation se fait en appliquant la formule bien connue [59] :

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i^*} + \frac{1}{i_L} \Rightarrow i^* = \frac{i_L \times i}{i_L - i} \quad (22)$$

Où i : intensité de courant correspondant au processus mixte,

i^* : intensité du courant corrigé de diffusion,

i_L : intensité limite de diffusion.

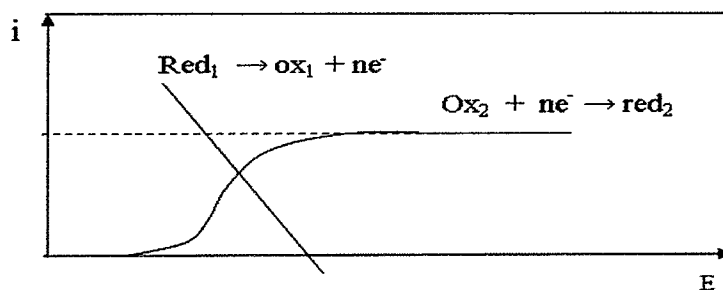


Figure 2.8 : Courbe $i = f(E)$ Caractéristique d'une cinétique mixte [59].

2.3.2.2. Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir: la méthode de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [60] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (*S.I.E.*) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps.

Dans le domaine de corrosion, les mesures d'impédance électrochimique (*S.I.E.*) sont très utilisées en tant que méthodes d'investigations des propriétés des interfaces [61, 69], elles permettent la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La *S.I.E.* permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation de différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique. La spectroscopie d'impédance électrochimique est la méthode la plus utilisée en corrosion. Elle consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale [70, 71] de faible amplitude de potentiel. On superpose une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé ou au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer la réponse en potentiel. Plus généralement, cette méthode est largement appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels, à la caractérisation des couches superficielles ou du film passif.

En effet, la spectroscopie d'impédance électrochimique peut mettre en évidence les diverses étapes élémentaires sur la base de leur constante de temps. Le transfert de charge, c'est-à-dire la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution et à la conduction électronique dans une électrode, est un processus très rapide. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t). La rapidité de cette réaction est cependant shuntée par la présence de la capacité de la double couche (C_{dl}). Le couple R_t - C_{dl} apparaît, en général, en fréquences élevées. Les

phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses.

a) Principe de la méthode

Le concept d'impédance permet une bonne identification des processus électrochimiques: Les différentes impédances représentent les différentes étapes de la réaction électrochimique. Ainsi la résistance de transfert de charge et l'impédance de diffusion ou de Warburg traduisent respectivement le transfert de charge à l'interface et le transfert de masse. Pour le système électrochimique, la mesure d'impédance, en un point M de la courbe I-E stationnaire de coordonnées (E_s, I_s) , s'effectue en superposant à E_s une tension sinusoïdale de très faible amplitude (figure II.9) : $\Delta E \sin(\omega t)$ (mode potentiostatique) ou à I_s un courant sinusoïdale de très faible amplitude: $\Delta I \sin(\omega t + \Phi)$ (mode galvanostatique).

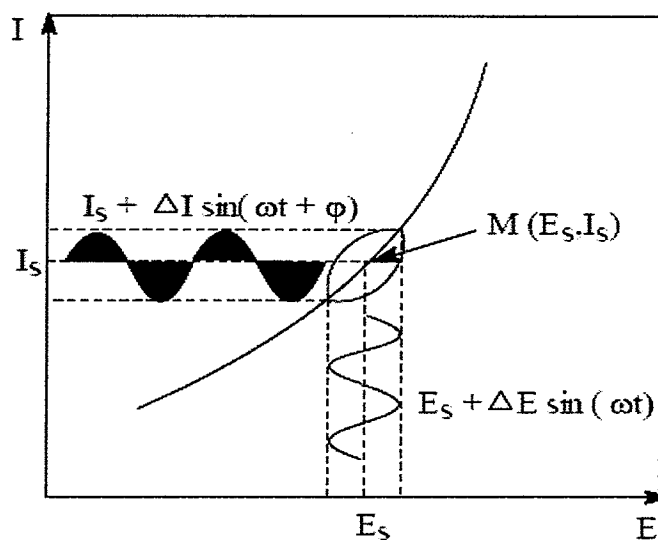


Figure 2.9 : Application d'une tension de faible amplitude en un point M de la courbe intensité- potentiel stationnaire.

La réponse du système comporte alors un signal de la forme :

$$|\Delta E| \sin(\omega t + \Phi) \quad \text{superposé à } E_s$$

$$\text{Où } |\Delta I| \sin(\omega t + \Phi) \quad \text{superposé à } I_s$$

A chaque fréquence $f = \omega / 2\pi$ le rapport des amplitudes $Z = |\Delta E| / |\Delta I|$ et le déphasage Φ définissent le module et l'argument de l'impédance $Z(f)$:

$$Z(f) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} = |Z| e^{j\phi} \quad (23)$$

Qui est un nombre complexe pouvant s'écrire sous la forme :

$$Z(f) = R - j G$$

R et G désignent respectivement la partie réelle et imaginaire dont les variations sont représentées sous la forme d'un diagramme de Nyquist par exemple. En électrochimie, les composantes réelles sont placées sur l'axe des abscisses et les composantes imaginaires négatives vers le haut sur l'axe des ordonnées. L'analyse de ces diagrammes permet d'établir un circuit équivalent de l'interface électrochimique étudiée. On évalue facilement les paramètres d'impédances à savoir : la résistance de l'électrolyte R_e , la capacité de la double couche C_d , la résistance de transfert R_t , la résistance de polarisation R_p et l'impédance de Warburg Z_w .

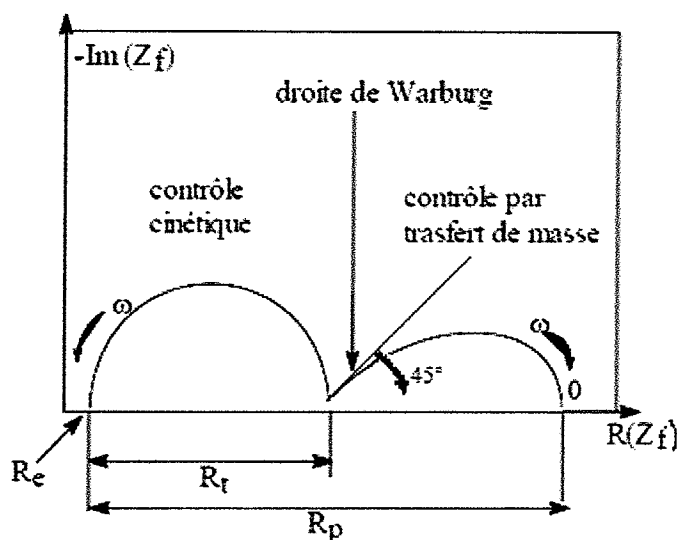


Figure 2.10 : Exemple d'un système électrochimique simple : diagramme d'impédance [71].

Par exemple, en prenant un système électrochimique simple, on obtient le diagramme de la figure II.10 . Il permet de distinguer les différentes étapes suivantes:

- Le contrôle par le transfert de charge, dont la représentation est un demi-cercle aux fréquences élevées, le système est alors sous contrôle cinétique. Le diamètre du demi-cercle correspond à la valeur de la résistance de transfert R_t .

- Le contrôle par la diffusion, caractérisé par une partie ascendante appelée droite de Warburg représentée par une droite à 45° , puis un retour vers l'axe des abscisses dû à l'épaisseur de la couche de diffusion.

A basse fréquence, l'intersection du digramme avec l'axe des réels donne accès à la résistance de polarisation R_p . A hautes fréquences, cette même intersection peut, dans certains cas, définir la résistance d'électrolyte R_e qui correspond à la chute ohmique non compensée dans le montage.

Généralement les diagrammes d'impédance ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale, due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses. Ces diagrammes sont représentés par des boucles capacitives plus ou moins aplaties, présentant un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure II.11). Ce type de diagramme est généralement associé à un mécanisme de transfert de charges sur une surface inhomogène.

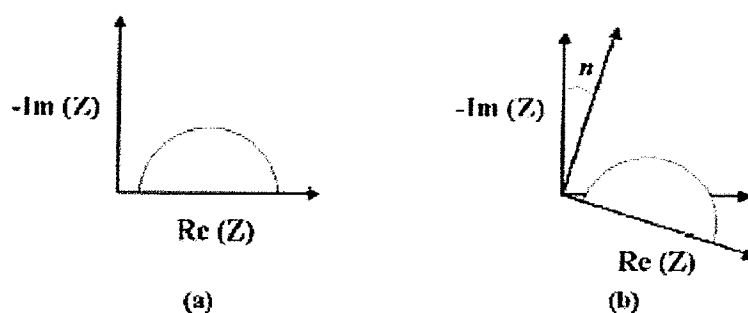


Figure 2.11 : Déphasage n observé au niveau du repère du spectre: a) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques [72].

Dans la majorité des travaux, le déphasage n est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent

ainsi une modification de la surface active de l'électrode. Par exemple, ce comportement lié au déphasage n'est pas obtenu sur électrode de mercure : en effet, tout comme un liquide, celle-ci est parfaitement lisse à l'échelle atomique [72].

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (figure II.12). La résistance de polarisation est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences.

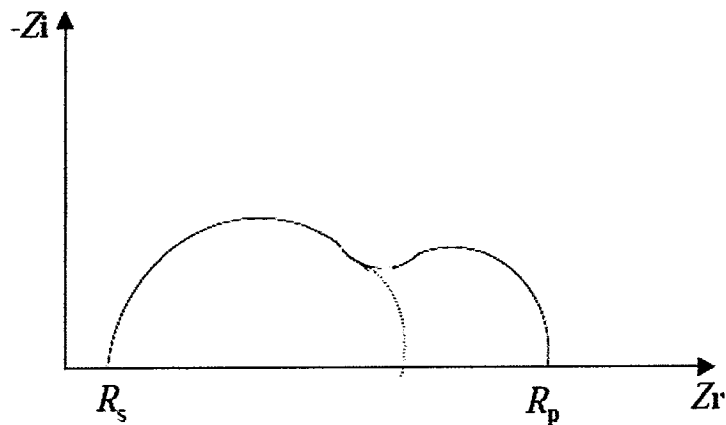


Figure 2.12 : Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance [72].

L'efficacité d'inhibition de la corrosion est calculée à partir d'équation suivante en utilisant la résistance de polarisation :

$$E \quad \% = \frac{R_{P(inh)} - R_{P0}}{R_{P(inh)}} \times 100 \quad (24)$$

Où R_{p0} et $R_{p(inh)}$ sont les valeurs respectivement, de résistance de polarisation sans et avec l'inhibiteur.

b) Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

A partir de ces éléments, il est possible de présenter le schéma électrique équivalent au système électrochimique (figure 2.13).

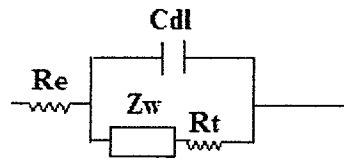


Figure 2.13 : Schéma du circuit équivalent du système électrochimique précédent [73].

Le schéma électrique permet de visualiser les deux voies parallèles de passage du courant :

- Le transfert d'électrons à travers l'interface, courant faradique traversant R_t et Z_w .
- La variation de charge interfaciale, courant capacitif traversant la capacité de double couche C_{dl} .

De plus, il faut placer sur ce schéma la résistance d'électrolyte R_e qui est traversé par le courant total. Expérimentalement, il est possible que les boucles obtenues sur le diagramme de Nyquist ne soient pas parfaitement centrées sur l'axe des abscisses. Dans ce cas, le centre de demi-cercle se trouve en-dessous de l'axe des réels. Il existe alors un angle appelé angle de décentrage $\alpha(^{\circ})$ entre l'axe des abscisses et la droite passant par l'origine et le centre de demi-cercle. Si on arrive à déterminer la valeur de cet angle, il est possible de calculer la véritable valeur de R_t . La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{\max} R_t} \quad (25)$$

f_{\max} : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

2.3.3. Techniques de microscopie

2.3.3.1. Microscopie optique

L'observation au microscope optique est principalement utilisée comme première approche pour la caractérisation de la microstructure d'un matériau et pour aider à la compréhension des phénomènes intervenant à l'interface métal/solution.

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique est limité par la longueur d'onde de lumière visible, l'utilisation de particules accélérées de plus courte longueur d'onde associée permet-elle d'augmenter le grossissement (la microscopie électronique à balayage MEB).

2.3.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface en utilisant un faisceau d'électrons. Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

CHAPITRE 3

LES TENSIOACTIFS ANIONIQUES

PROPRIETES ET SYNTHESE

3.1. Historique

Historiquement, les premiers tensioactifs utilisés ont été les savons, sels de métaux alcalins d'acides carboxyliques à longue chaîne. Les savons classiques, employés depuis l'antiquité, sont des sels de sodium ou de potassium (savons noirs), obtenus par action d'un réactif basique sur des graisses végétales ou animales. Ces graisses sont des esters de glycérol et d'acides "gras" c'est à dire à chaîne longue (12 à 20 carbones) non ramifiée, saturée ou insaturée.

3.2. Définition

Les tensioactifs sont définis comme des molécules organiques amphiphiles, d'origine naturelle, ou plus souvent synthétique, comprenant deux groupements, un groupement hydrophile polaire et un groupement hydrophobe, comme illustré sur la (Figure 3.1).

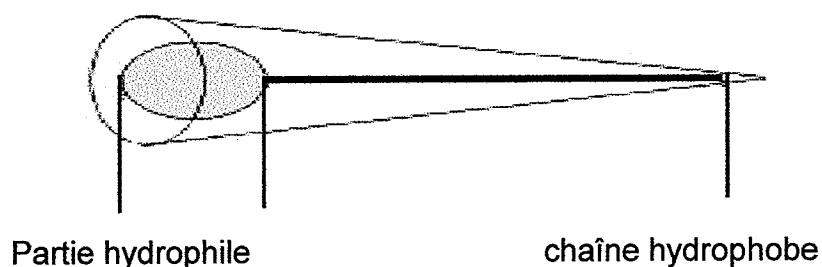


Figure 3.1 : Représentation d'une molécule de tensioactif.

Le groupement lipophile (ou queue hydrophobe compatible avec les corps gras) est en générale un ou plusieurs chaînes hydrocarbonées : aliphatique, linéaires ou ramifiées, aromatique ou encore alkyl aromatique. Ce groupement hydrocarboné, peut contenir éventuellement des atomes d'halogènes, et même des atomes d'oxygène. Le caractère hydrophobe, croît généralement avec le nombre d'atomes

de carbone et diminue avec le nombre d'insaturation. Les groupements hydrophobes sont issus de trois sources principales : la pétrochimie, les huiles végétales et les graisses animales.

Le groupement hydrophile (aussi appelé tête polaire) est constitué d'un ou plusieurs groupements polaires, contient des hétéro-atomes comme O, S, P, ou N, qui se trouvent dans des groupements alcool, thiol, acide, sulfate, sulfonate, phosphate, amine, amide, etc. [74], c'est la raison pour laquelle on appelle également les tensioactifs agents de surface ou surfactants de l'anglais « Surface Active agents » [75].

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 anioniques, les cationiques, les amphotères et les non-ioniques. 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 tensioactif porte une charge négative ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_4^-$,.....), le tensioactif est dit anionique comme les savons, les alkylbenzènes sulfonates, les sulfates d'alcool gras. 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 liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et certaines fonctions du groupement hydrophile, les rendent solubles. Dans cette catégorie, se retrouvent principalement les alcools éthoxylés, 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 à base d'acides aminés [76].

3.3. Propriétés des tensioactifs

L'existence de deux entités d'affinités opposées, hydrophile et lipophile, induit deux effets physiques :

3.3.1 Adsorption aux interfaces

Les molécules tensioactives ont tendance à s'orienter et à se concentrer aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile /eau et partie lipophile / phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption apparaît aussi bien aux interfaces liquide-liquide, liquide- solide, qu'aux interfaces liquide-gaz. Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées. L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables de deux phénomènes, la dispersion et le mouillage.

3.3.2. Autoagrégation ou micellisation

Leurs propriétés thermodynamiques en solution sont gouvernées par la tendance à l'auto-association en solution sous forme d'agrégats appelés micelles. Les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont en contact de l'eau comme le montre la figure III.2. Ces agrégats se forment spontanément pour une concentration suffisante appelée «concentration micellaire critique : CMC». Leur dimension est de l'ordre de quelques nanomètres. Cette propriété de micellisation des tensioactifs est responsable du phénomène de solubilisation qui varie en fonction de l'importance relative de leurs parties hydrophobe et hydrophile (HLB) [77]. La formation de micelles fait appel à deux forces opposées :

- Une force d'attraction de type "hydrophobe" entre les groupements hydrophobes.
- Une force de répulsion de type électrostatique entre les têtes hydrophiles hydratées, qui se disposent à l'extérieur de ce volume et assurent l'interface avec l'eau.

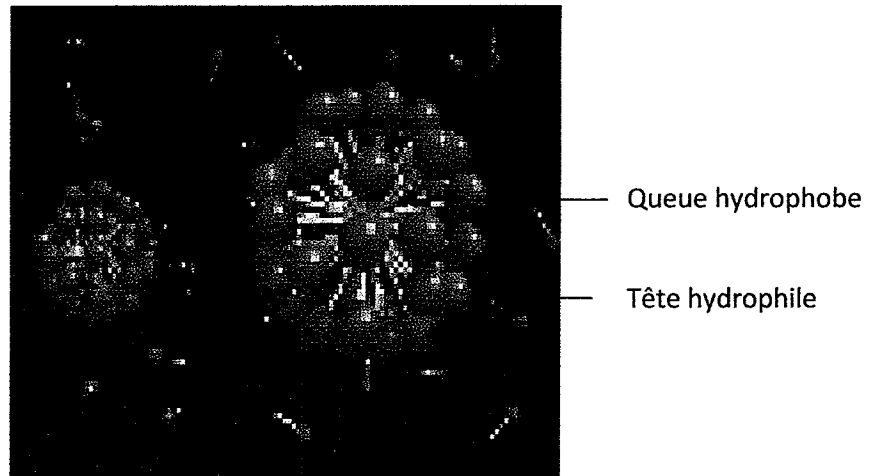


Figure 3.2 : Une micelle [77]

3.3.3. Concentration micellaire critique

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle les molécules de tensioactifs s'associent pour former des micelles. Ce sont des microstructures de taille et de forme différentes en fonction des caractéristiques du tensioactif considéré. Les micelles prennent plusieurs structures à savoir sphériques, vésiculaires, micelles cylindriques, phases cubiques, phases lamellaires (bicouches) ou encore des phases inverses dans lesquelles la partie hydrophobe du tensioactif pointe vers la phase continue.

Lorsque la concentration en tensioactif augmente, la forme des micelles évolue au delà de la CMC. Les tensioactifs ioniques forment des micelles sphériques, puis l'association de micelles entre elles forme des bâtonnets (micelles cylindriques). Cette association en bâtonnets est due à l'apparition d'un ordre d'orientation entre cylindres. En incorporant davantage de tensioactif à la solution, on passe ensuite à des associations hexagonales de micelles cylindriques, puis à des micelles lamellaires pour finir par emprisonner l'eau en micelles inverses (figure III.3).

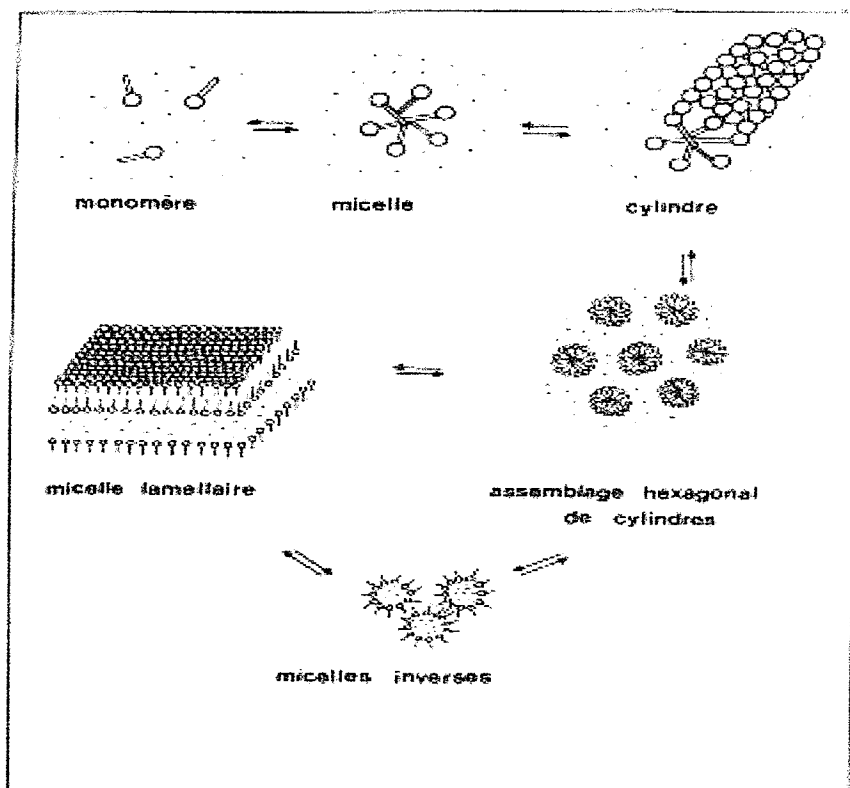


Figure 3.3 : Evolution de la structure d'une solution eau-tensioactif lorsque la concentration en tensioactif augmente [78]

3.3.4. La tension superficielle

La tension superficielle résulte de la distribution anisotrope des forces d'attraction que subissent les molécules d'un liquide à la surface de contact avec l'air. Au sein du liquide pur, toute molécule est soumise de la part des autres adjacentes à des forces attractives dont la résultante est nulle (figure III.4). Par contre, une molécule à la surface subit une force d'attraction nette, dirigée vers l'intérieur du liquide puisque les forces d'attraction des molécules d'air sont négligeables. La surface de contact entre l'air et l'eau est donc réduite au maximum. A l'inverse, augmenter l'aire de la surface de contact (interface) nécessite l'application d'une force et la réalisation d'un travail proportionnel à l'accroissement de surface visée.

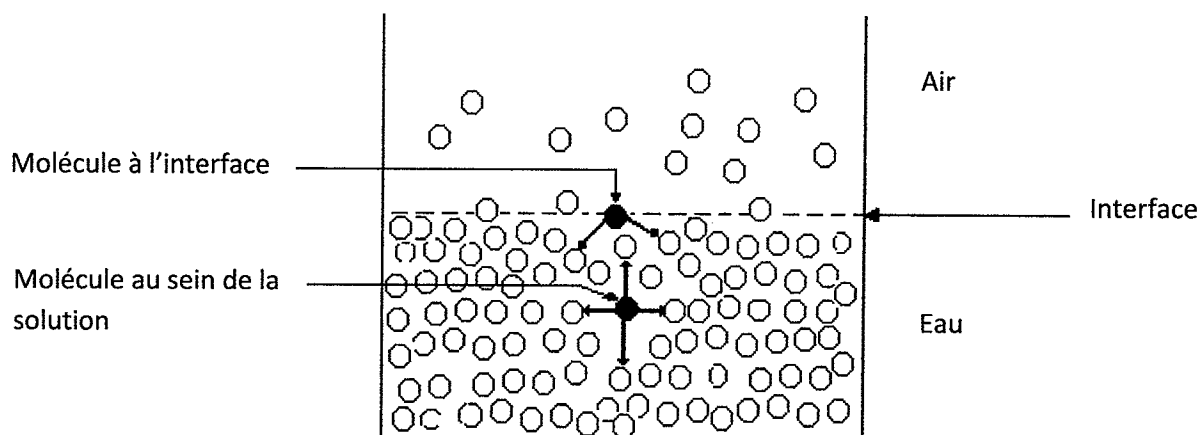


Figure 3.4 : Origine de la tension superficielle

3.4. 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 [79]. Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être une terminaison carboxylate, sulfate, sulfonate ou encore phosphate, et se présentent en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium. Le groupement hydrophobe typique est une chaîne hydrocarbonée en C₁₂ à C₁₅, ramifiée ou linéaire [80]. Les principales classes de tensioactifs anioniques sont :

3.4.1. Les sulfates (R-O-SO₃⁻)

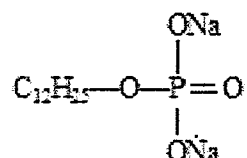
Les sulfates d'alkyle (FAS : « fatty acide sulfate ») sont considérés comme des tensioactifs importants, principalement à cause de l'origine oléochimique de la partie hydrophobe (alcools gras). Ils sont majoritairement utilisés dans la préparation des poudres. Les très bonnes propriétés détergentes de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

3.4.2. Les carboxylates (R-COO⁻)

Ils sont obtenus par saponification, à l'aide d'agents alcalins, des huiles ou des graisses naturelles, de formule C_nH_{2n+1}COONa.

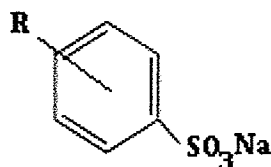
3.4.3. Les phosphates (R-PO₄²⁻)

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



3.4.4. Les sulfonâtes (R-SO₃⁻)

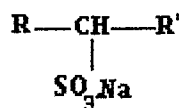
C'est la classe d'agents de surface la plus importante (45% de la production totale), principalement à cause du tonnage d'alkylbenzènesulfonâtes utilisés dans les applications ménagères. Leur formule chimique est :



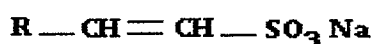
Les sulfonâtes sont obtenus par sulfonation, qui est l'introduction directe au sein d'une molécule, souvent un noyau aromatique, d'un groupement sulfonique (-SO₃H) ou du sel correspondant par substitution d'un atome d'hydrogène ou par addition sur une liaison multiple [81,82]. C'est une réaction gaz-liquide ou liquide-liquide quasi instantanée, hautement exothermique et réversible. Industriellement, elle est réalisée en système continu [83, 84].

Ces sulfonâtes comprennent également :

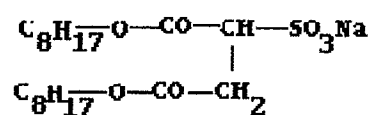
- Les paraffines sulfonâtes



- Les α-oléfinesulfonâtes



- Les sulfosuccinâtes



3.4.4.1. Réaction de la sulfonation

La sulfonation des composés aromatiques et leurs dérivés a été étudiée depuis le début du dix-neuvième siècle, mais compte tenu des difficultés rencontrées dans l'analyse quantitative des produits de sulfonation, la plupart des cinétiques faites avant 1930, ont eu peu de signification sur le mécanisme de la réaction [85]. La sulfonation aromatique est une substitution électrophile aromatique particulière au cours de laquelle un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone du cycle aromatique est, substitué par un groupement acide sulfonique.

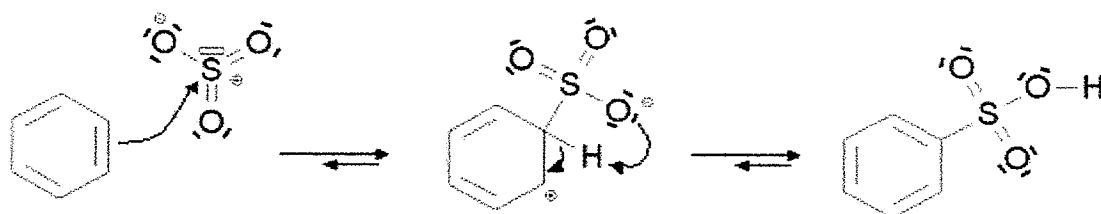
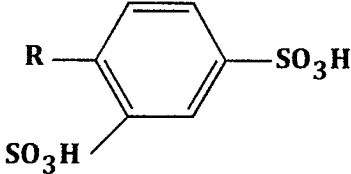
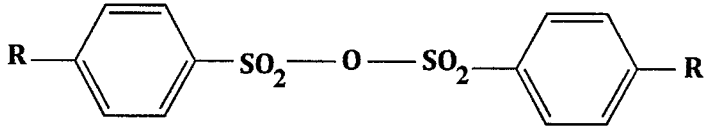
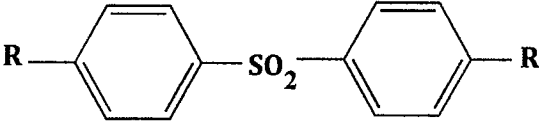
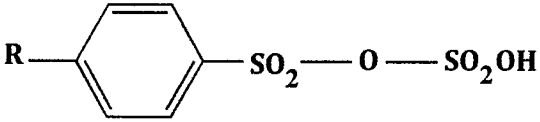
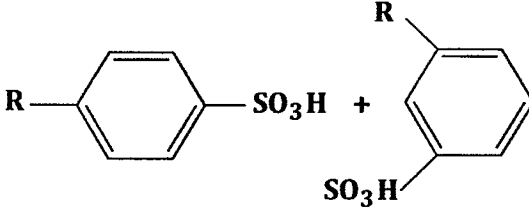


Figure 3.5 : Mécanisme générale de la réaction de sulfonation [86]

L'entité $-\text{SO}_3\text{H}$ obtenu le plus souvent par un mélange de SO_3 dissous dans H_2SO_4 concentré (l'oléum) doit son caractère électrophile au pouvoir fortement attracteur des groupements $\text{S}=\text{O}$ engendrant ainsi un atome de soufre puissamment électrophile [87].

Selon les conditions opératoires, les réactions secondaires de la sulfonation peuvent conduire à la formation de :

Tableau 3.1 : Les produits de la sulfonation [88]

	
Acide disulfonique	Anhydride sulfonique
	
Sulfone	Acide pyrosulfonique
	
Mélange d'isomères mono sulfones	

3.4.4.2. Agent de la sulfonation

➤ Le trioxyde de soufre

SO_3 est un liquide qui évolue rapidement vers une forme solide, en particulier en présence de trace d'humidité ; il doit donc être utilisé de sa production ou bien, être stabilisé sous forme liquide. Cette forme liquide, stabilisée à l'aide de très faibles quantités (0,1% en masse) de dérivés du bore, du phosphore ou du soufre, est connue sous le nom commercial de sulfan, produit dont la température d'ébullition est de $44,5^\circ\text{C}$.

➤ Le monohydrate H_2SO_4

Cette désignation couvre l'acide sulfurique à 100% ou SO_3 , H_2O , d'où son nom. Il cristallise vers 10°C et bout entre 290 et 317°C .

➤ Les acides sulfuriques

L'acide à 60 ° baumé (96% en masse) est la quantité commerciale courante.

➤ Complexes SO₃/composés organiques

L'atome de soufre dans SO est un puissant accepteur d'électrons; il peut se combiner avec des donneurs d'électrons, base de Lewis, comme les amines tertiaires aliphatiques, les hétérocycles azotes (pyridine) ou oxygènes (dioxane).

➤ Acide chlorosulfonique

L'acide chlorosulfonique, ou chlorohydrine sulfurique, est utilisé pour les sulfonations et les sulfatations ; c'est un liquide bouillant à 152 °C, soluble dans les solvants organiques.

➤ L'oléum

Ce sont des solutions de SO₃ dans de l'acide sulfurique ; leur teneur en SO₃ libre peut être réglée de 0 à 65% en masse, les deux qualités courantes sont :

- l'oléum à 20% (20g de SO₃ libre pour 100g d'oléum)
- l'oléum à 65% (65g de SO₃ libre pour 100g d'oléum)

3.4.4.3. Mécanisme de la réaction de sulfonation par l'oléum

Le mécanisme de la sulfonation, n'est pas encore bien établi, principalement à cause de la difficulté dans l'établissement de la nature des espèces de sulfonation. Ainsi, diverses possibilités existent pour la sulfonation par l'oléum. La réaction de sulfonation par l'oléum se déroule selon les trois étapes suivantes:

Première étape : Formation de l'électrophile (étape préalable) :

Compte tenu de sa grande stabilité, le cycle benzénique n'est que très peu nucléophile, il ne peut donc être attaqué que par des électrophiles très forts comme l'oléum qui est constitué d'H₂SO₄ à 100% et de SO₃ libre en solution. La sulfonation s'effectue avec un bon rendement par l'oléum. La formation de l'électrophile est

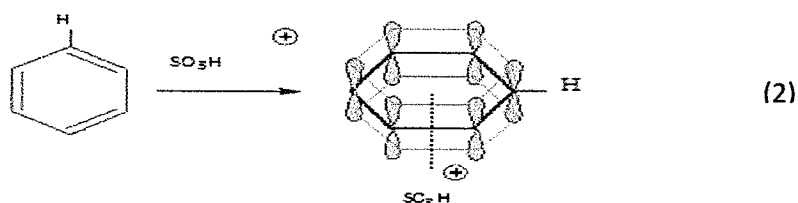
catalysée par les acides de Lewis, tels que AlCl_3 , les acides de Brønsted. Cette étape est souvent très rapide.



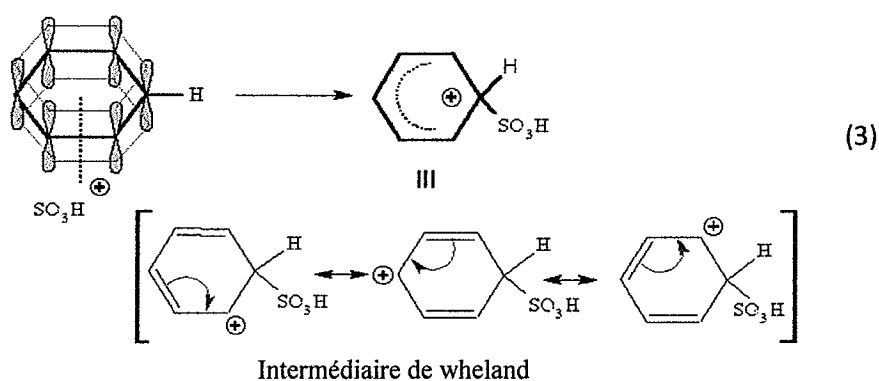
Deuxième étape : Attaque électrophile du cycle (étape déterminante)

L'électrophile se complexe au cycle benzénique par interaction donneur – accepteur de Lewis mettant en jeu l'orbitale vacante de l'électrophile et le système π du cycle. Il se forme d'abord un complexe π qui se transforme ensuite en un intermédiaire carbocationique π de wheland π stabilisé par résonance. Cette étape est lente puisqu'elle correspond à une perte d'aromaticité, puis en un autre complexe π qui perd un H^+ et restaure son aromaticité avec la même vitesse de formation de l'intermédiaire, pour donner enfin le produit final de la substitution selon les réactions ci-dessous.

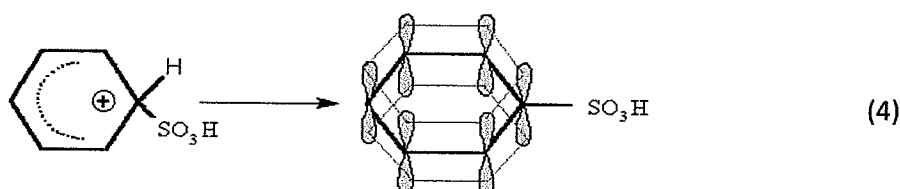
Formation du complexe de transfert de charge ou complexe π



Formation du complexe σ : étape lente



Troisième étape : Formation du complexe π (reformation du cycle aromatique),
étape rapide)



3.4.4.4. Préparation et caractérisation des sulfonâtes

Durant la première moitié du siècle, une méthode d'extraction chimique consistait à produire un acide sulfonique à partir de toute molécule aromatique et à l'extraire de la phase huileuse par lavage avec une solution d'alcools à bas point d'ébullition. Gilbert [89] a montré que le rendement peut être augmenté dans le cas de sulfonation avec l'oléum en réalisant plusieurs traitements pour une quantité d'oléum donnée.

Après addition de l'alcool, il y a formation de deux phases dont la phase inférieure est concentrée en sulfonâtes. Après décantation, on observe parfois un dépôt de sels inorganiques qui peuvent être éliminés par dissolution dans l'éthanol chaud, après neutralisation suivie d'une filtration et évaporation sous vide.

3.5. Des tensioactifs anioniques utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

La structure moléculaire des inhibiteurs joue un rôle très important dans le contrôle de la corrosion. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupement polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique ; La taille et la forme de la molécule sont des paramètres déterminant dans l'inhibition de la corrosion. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration d'inhibiteurs d'agent tensioactif, en raison de leurs propriétés utiles incluant l'efficacité inhibitrice élevée, la basse toxicité et la production facile. Les tensioactifs contiennent des centres actifs tels que les électrons π des cycles benzéniques et les

hétéroatomes comme l'azote, l'oxygène et le soufre. Ce qui favorise leur adsorption et entraîne la réduction de la corrosion du métal considéré.

Dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice, l'influence de quelques tensioactifs anioniques sur la corrosion de plomb a été étudié par Tizpar et al. [90]. Parmi les tensioactifs étudiés, nous citons SDS, SDBS, Triton X-100 et l'acide citrique (Figure III.6). Ces composés ont montré de bonnes efficacités inhibitrices.

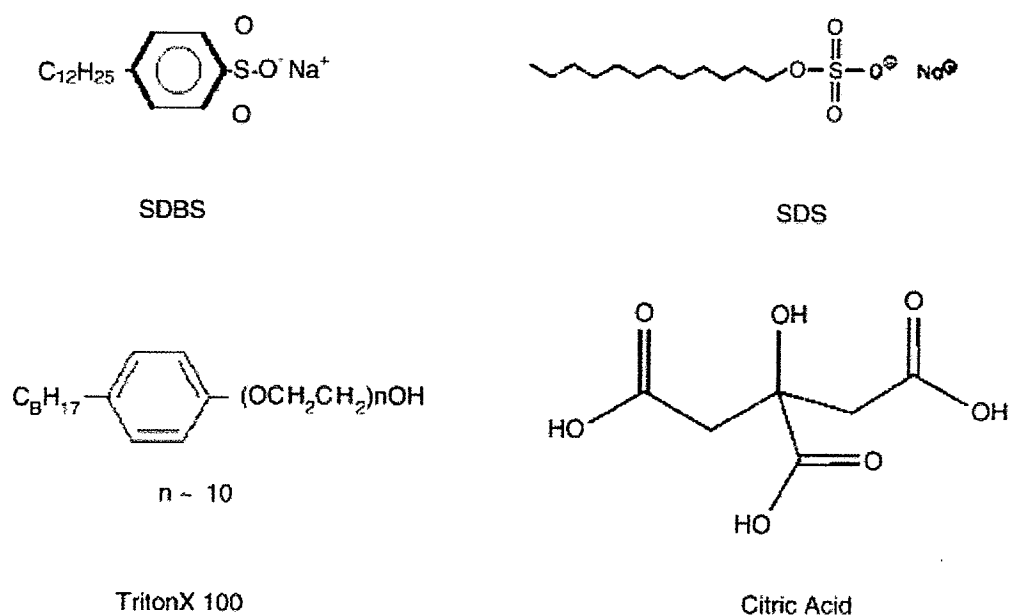


Figure 3.6. Structure moléculaire de quelques tensioactifs anioniques [90]

Récemment, beaucoup d'agents tensioactifs ont été largement étudiés comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages en milieu acides. Par conséquent, le dodecyl benzene sulfonate (SDBS) a été employé comme inhibiteur anionique d'agent tensioactif pour la corrosion de l'aluminium et de l'acier [91, 92] ;ou avec les composés organiques hétérocycliques dans le mélange d'inhibiteurs pour empêcher la corrosion d'alliages d'aluminium [93, 94]. En outre l'influence du dodecyl sulfate de sodium (SDS) sur l'aluminium, des alliages de nickel et de l'acier a été étudiée [95, 96].

Les sulfonâtes sont parmi les tensioactifs anioniques utilisés, ils contiennent un ou deux groupements SO_3^- [97]. L'inhibition de la corrosion résulte de la formation de liaison entre l'anion SO_3^- et le métal. Les propriétés inhibitrices des différents sulfonâtes dépendent fortement de la nature de la chaîne carbonée, R, reliée au groupement sulfonâtes. Les groupements fonctionnels présents sur cette chaîne affectent la densité électronique de l'atome de soufre et ainsi ses propriétés nucléophiles. La longueur de la chaîne carbonée a également une forte influence sur leur efficacité.

Abd El Rehim et al. [98] ont étudié l'effet de dodecyl benzene sulfonate (SDBS) sur la corrosion de l'aluminium et d'alliages binaires Al-Cu, Al-Zn et Al-Mg. Les courbes de polarisation montrent que le tensioactif est un inhibiteur cathodique en déplaçant considérablement les potentiels de corrosion de l'aluminium et des alliages binaires vers des potentiels plus négatifs. L'efficacité dépend de la concentration de l'inhibiteur en solution. Plus celle-ci est grande et plus l'efficacité est importante jusqu'à la valeur maximale aux alentours de la concentration micellaire critique CMC.

Les auteurs ont proposé une explication sur les différences d'efficacité inhibitrice obtenues en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique [99]. Selon eux, l'efficacité dépend de plusieurs paramètres compétitifs entre eux : complexation du métal, adsorption à la surface, solubilité des composés et formation de micelles en solution. Dans le cas des mono-couches en tensioactif, pour les faibles valeurs de n, la légère augmentation de l'efficacité est liée à l'hydrophobicité de la surface créée par la chaîne aliphatique. Pour des valeurs de n comprises entre 7 et 11, l'efficacité augmente brutalement. Ceci est expliqué par la formation d'hémimicelles, c'est-à-dire, la création d'une seconde couche de molécules en interaction avec la première couche adsorbée à la surface du métal. Ainsi, la formation d'un film lipophile, espacé par deux couches chargées négativement, diminue fortement la probabilité d'adsorption des ions Cl^- .

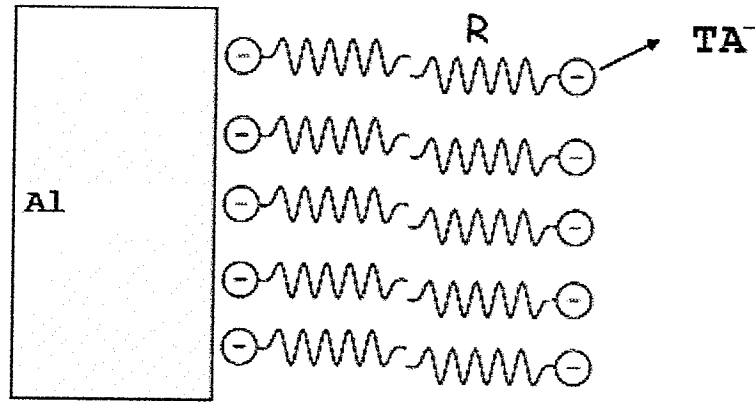


Figure 3.7. Schémas représentant d'adsorption des tensioactifs anioniques [99]

Cependant, la concentration minimale requise pour la formation de micelles (CMC) en solution diminue considérablement lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente. Ceci explique pourquoi, au-delà de la valeur de $n = 11$, une partie des molécules se désorbent du métal et se rassemblent sous forme de micelles en solution et l'efficacité se stabilise ou diminue. En ce qui concerne les dicouche en tensioactif, la présence de deux groupements fonctionnels donnent aux molécules une plus grande affinité avec le métal ce qui explique l'obtention d'une meilleure inhibition par rapport aux mono-carboxylates pour des faibles valeurs de n ($n < 6$). Les deux groupements étant situés aux extrémités de la molécule, la formation de micelles est beaucoup plus difficile. Ceci explique pourquoi l'efficacité de l'inhibition ne diminue pas lorsque n augmente. L'augmentation de l'efficacité est donc simplement liée à l'augmentation de l'hydrophobicité apportée par la monocouche de molécules.

Bayoumi et al. ont étudié l'influence de l'acide disulfonique de naphthalène (NDSA) sur la corrosion de l'acier. Ce tensioactif a montré une très bonne efficacité inhibitrice (97 %) dans un domaine de température de 30 à 60 °C [100].

Ashassi-Sorkhabi et al. ont étudié deux tensioactifs sulfonés synthétisés, (alkyl)-2-hydroxy benzène sulfonate (A) et (B), comme inhibiteurs de corrosion pour le fer en milieu acide en utilisant les méthodes électrochimiques. Les deux composés ont montré une bonne efficacité inhibitrice [101].

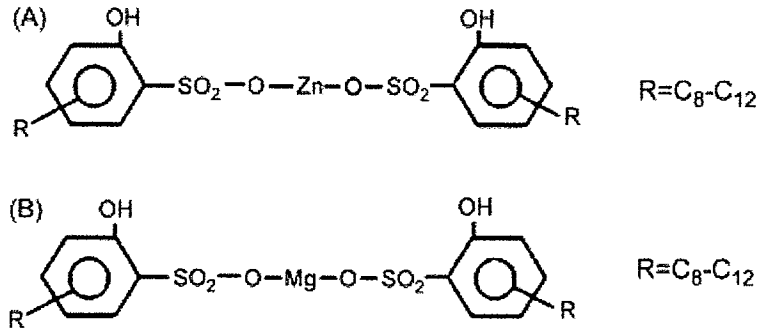


Figure 3.8. Structure moléculaire de (alkyl)-2-hydroxy benzène sulfonate (A) et (B) [101]

3.6. Conclusion et position du problème

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte important contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition en fonction du milieu d'étude.

En particulier, pour la protection des métaux et alliages, les tensioactifs présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement, efficacité inhibitrice élevée et production facile. Le coût de ces tensioactifs étant relativement élevé, des recherches sont entreprises dans le but de mettre au point de nouveaux produits peu onéreux.

Dans ce sens, nous nous proposons de synthétiser des tensioactifs anioniques, par une simple opération de sulfonation de produits bruts localement disponibles ; en vue de leur application comme inhibiteur de corrosion de l'alliage d'aluminium 2017 en milieu acide 1M. L'étude consiste à évaluer le pouvoir inhibiteur de ces tensioactifs par différentes méthodes : gravimétriques, électrochimiques stationnaires et transitoires.

CHAPITRE 4

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES SULFONATES DE PETROLE

4.1. Introduction

Les inhibiteurs organiques semblent jouer un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de l'aluminium. L'utilisation des tensioactifs sulfonés est un moyen, d'usage très fréquent, pour lutter contre la corrosion. Ces molécules contiennent des centres actifs tels que les électrons π des cycles benzéniques et les hétéroatomes comme le soufre. Ce qui favorise leur adsorption et entraîne la réduction de la corrosion du métal considéré. L'usage de ces composés dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des métaux dans les milieux corrosifs a fait l'objet de nombreuses études [102-117]. Ces produits ont manifesté une excellente action inhibitrice vis-à-vis de la corrosion. Le choix de ces composés est basé, d'une part sur leur pouvoir inhibiteur éventuel relié à leur structure présentant plusieurs centres actifs d'adsorption, tels que le groupement sulfonate et le noyau aromatique, et d'autre part sur leur basse toxicité. Le coût de ces tensioactifs étant relativement élevé, des recherches sont entreprises dans le but de mettre au point de nouveaux produits peu onéreux. La synthèse par des méthodes simples à partir de produits localement disponibles paraît comme une voie prometteuse.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse de tensioactifs anioniques à partir d'une variété de coupes pétrolières algériennes, en utilisant l'oléum comme agent de sulfonation.

4.2. Matière première et réactifs

Les produits utilisés comme matière première de synthèse sont d'origine pétrolière : gasoil (GO), kérosène (KE), solvant lourd (SL) et essence totale (ET), fournis par la raffinerie d'Alger. Les coupes pétrolières sont obtenues par distillation atmosphérique du pétrole brut provenant du gisement de Hassi Messaoud. La coupe pétrolière est constituée d'un mélange complexe de molécules. La teneur en familles d'hydrocarbures et le nombre de carbones contenus dans les chaînes alkyl de chaque coupe pétrolière a été déterminée par la chromatographie en phase gazeuse (CPG), fournie par la raffinerie d'Alger [118]. Les propriétés physiques de coupes pétrolières sont données dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Propriétés physiques des coupes pétrolières

Propriétés physiques	Essence totale (ET)	Solvant lourd (SL)	Kerosene (KE)	gasoil (GO)	Reference standard
Distillation, °C	60-90	100-165	170-250	230-	ASTM D86
Aspect	Clair	Clair	Clair	370	Visual
Densité, à 15 °C	0.715	0.743	0.798	Clair	ASTM
Viscosité, à 20 °C, mm ² s ⁻¹	1.3	2.1	3.8	0.821 9	D1298 ASTM D445

Les différents produits chimiques et les solvants utilisés dans ce travail sont fournis par Merck, Fluka, Prolabo. Les produits liquides sont purifiés par distillation et les produits solides par recristallisation.

4.3. Synthèse des sulfonâtes de pétrole

4.3.1. Description du montage expérimental

Le dispositif expérimental de la sulfonation comprend un ballon tricol en pyrex de 500 mL, une ampoule d'addition, une ligne de dégazage et un thermomètre. L'ensemble baigne dans un bain thermostaté stabilisé à la température de la réaction. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique durant toute la période de la réaction (Figure IV.1).

4.3.2. Etapes de préparation des sulfonâtes de pétrole

La synthèse des sulfonâtes se fait en trois étapes principales: La réaction de sulfonation, l'extraction des tensioactifs sulfonés et la purification.

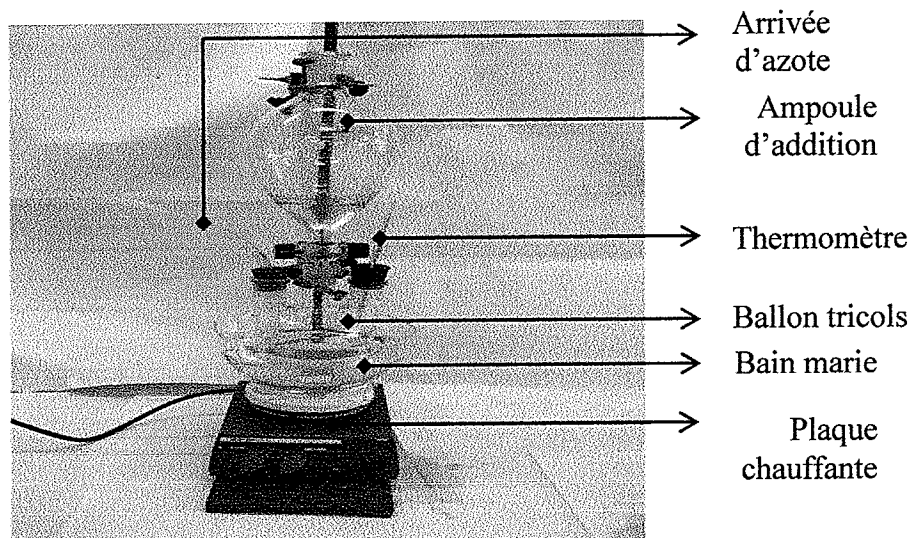


Figure 4.1 : Dispositif expérimental de sulfonation

4.3.2.1. La réaction de sulfonation

Une pesée de la quantité nécessaire de produit pétrolier est introduite dans le ballon tricol. L'oléum, contenu dans l'ampoule d'addition, est ajouté goutte à goutte sous forte agitation jusqu'à épuisement. Une arrivée d'un courant d'argon permet d'éviter les réactions d'oxydation. On chauffe par la suite jusqu'à la température comprise entre 55 et 60°C pendant une heure. Le chauffage permet l'augmentation du rendement de la première réaction ayant lieu à froid.

On verse le contenu du ballon tricol dans une ampoule à décanter et on laisse reposer pendant 24 heures afin d'obtenir une bonne séparation. Après séparation; deux phases sont obtenues, l'acide sulfonique sous forme de boue acide plus dense est récupéré, la phase supérieure constitue l'huile non sulfonée (Figure 4.2).

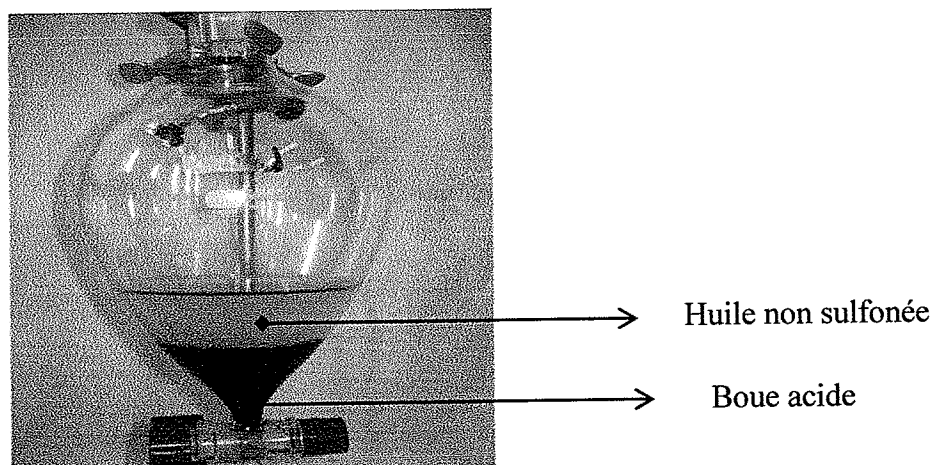


Figure 4.2 : Schéma représentant la décantation

4.3.2.2. Extraction des sulfonâtes

On ajoute à la boue acide récupérée 10% en volume d'alcool isopropylique dilué dans l'eau et on neutralise le mélange avec une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à pH = 6 à 8. L'extraction des sulfonâtes de pétrole a lieu aisément en ajoutant au mélange 10% en volume d'alcool isopropylique dilué, avec une agitation intense. On laisse décanter et on récupère la phase inférieure contenant les sulfonâtes dans la solution alcoolique et on y ajoute du carbonate de sodium anhydre (Na_2CO_3), à une température de 55 – 60°C, en agitant fortement jusqu'à saturation afin d'éliminer l'eau.

4.3.2.3. Purification

Le produit final contient de sel minéral (sulfate de sodium) et de sel organique (les sulfonâtes); pour le purifier, on le dissout dans l'alcool éthylique à chaud suivi d'une filtration et une évaporation sous vide, Cette purification est répétée plusieurs fois.

La réaction générale de la sulfonation de coupes pétrolières est la suivante (Figure 4.3):

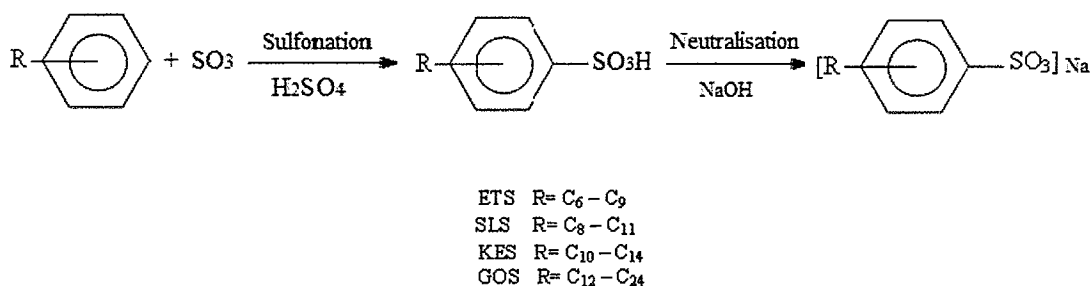


Figure 4.3 : La réaction de la sulfonation de coupes pétrolière

Après élimination des sels minéraux formés, les rendements sont calculés par rapport à la quantité initiale de la coupe pétrolière utilisée. Ces résultats confirment que seuls les composés aromatiques sont sulfonés [119, 120]. En effet le rendement de synthèse augmente avec l'augmentation du pourcentage en composés aromatique et dépend principalement de la nature de la coupe pétrolière. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 4.2 : La teneur en aromatique et les rendements de synthèse des coupes pétrolières utilisées

Coupe pétrolière	KE	SL	GO	ET
Pourcentage en aromatique%	16	14	10	05
Rendement %	40,23	37,28	25,77	16,56

Le procédé général de préparation de tensioactif sulfoné est schématisé ci-après (Figure 4.4):

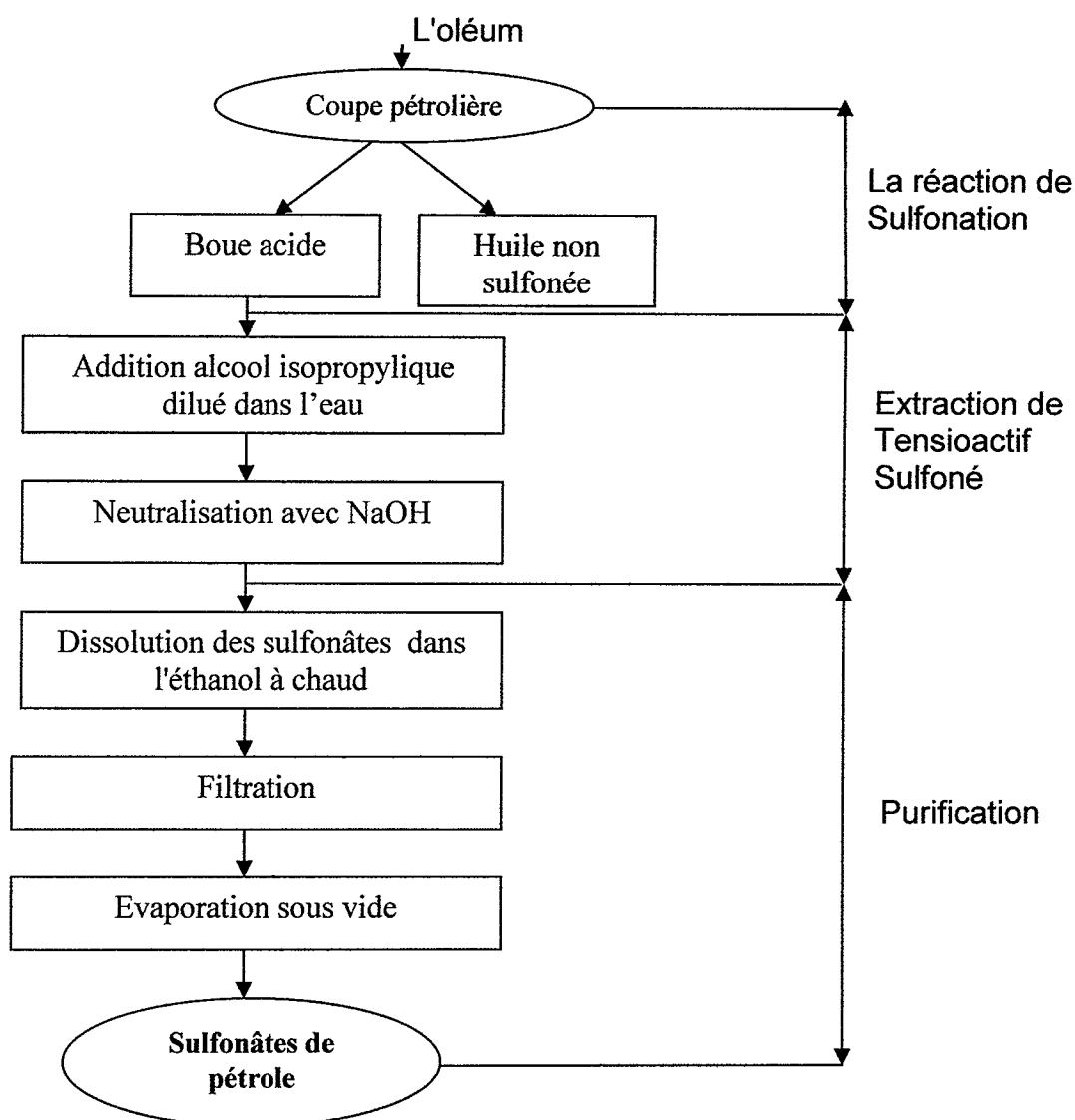


Figure 4.4. Schéma général de synthèse.

4.4. Caractérisation des tensioactifs synthétisés

Les sulfonates de pétrole synthétisés sont sous forme de pâte de couleur marron : ETS (essence totale sulfoné), SLS (solvant lourd sulfoné), KES (kérosène sulfoné) et GOS (gasoil sulfoné).

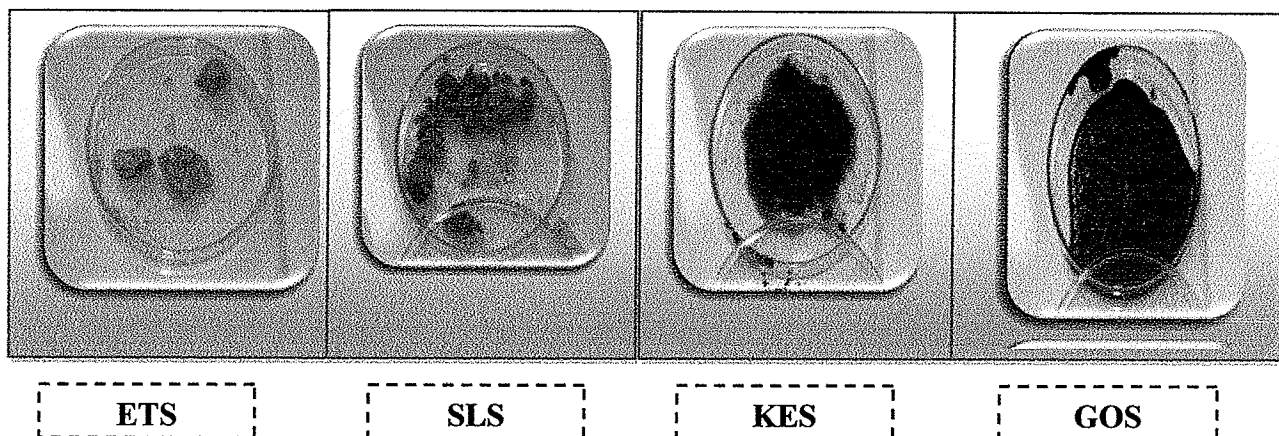


Figure 4.5 : Photos des produits de sulfonation

Les coupes pétrolières et leurs produits de sulfonation ont été caractérisés par les techniques suivantes:

4.4.1. Spectroscopie Ultraviolette (UV)

Les maxima d'absorption de différents produits sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible SHIMADZU UV-1700 dans des cellules en quartz de 1cm d'épaisseur en faisant un balayage dans le domaine 220-280 nm, les maxima d'absorption des différentes coupes pétrolières sont déterminés en solution dans l'hexane et les sulfonates en solution dans l'eau distillée.

La figure 4.5 représente les spectres d'adsorption de (GO) et son produit de sulfonation (GOS).

Les spectres UV des produits pétroliers solubilisés dans l'hexane et leurs produits de sulfonation solubilisés dans l'eau distillée montrent des absorbances aux alentours de $\lambda=220-280$ nm qui témoignent de la présence des aromatiques.

On remarque que pour les produits de sulfonation, il y a toujours un déplacement vers les plus grandes longueurs d'ondes par rapport aux produits

initiaux qui est dû probablement à l'effet bathochrome de la substitution électrophile lors de la réaction de sulfonation [121].

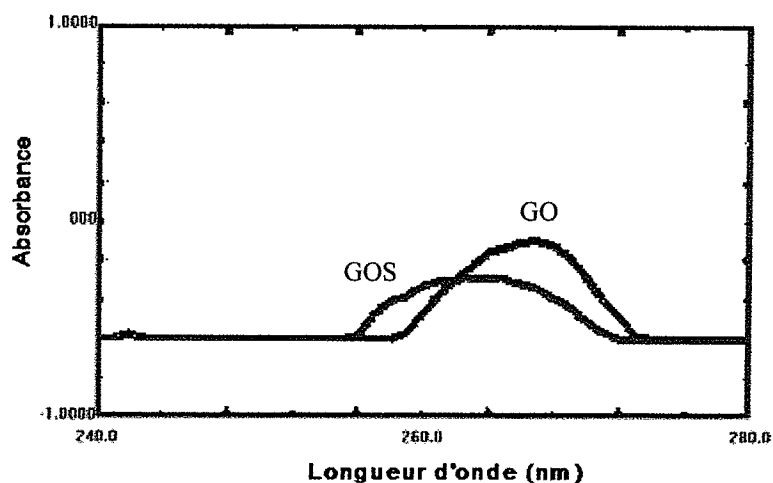


Figure 4.5 : Spectre UV de GO et GOS

Le tableau 4.3 résume les longueurs d'ondes correspondantes au maximum d'adsorption pour chaque produit.

Tableau 4.3 : Longueurs d'ondes d'adsorption maximale des coupes pétrolières et leurs produits sulfonés

Coupes pétrolières	GO	KE	SL	ET
λ_{\max} (nm)	259.2	253.8	268 265	265 261
Produits sulfonés	GOS	KES	SLS	ETS
λ_{\max} (nm)	263.6	269	279,4 271,1	269,4 279,8

4.4.2 : Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

Les spectres FTIR de différentes coupes pétrolières et leurs produits de sulfonation ont été enregistrés sur un appareil SHIMADZU FTIR 8900, en solution dans l'acétone. Les spectres des échantillons ont été obtenus dans le domaine 4000-400 cm^{-1} .

Tous les spectres sont de qualité acceptable et l'absorbance est dans le domaine où la loi de Beer-Lambert est vérifiée. Les spectres IR de produits pétroliers et leurs produits de sulfonation sont mentionnés dans Figures 4 (6 à 9).

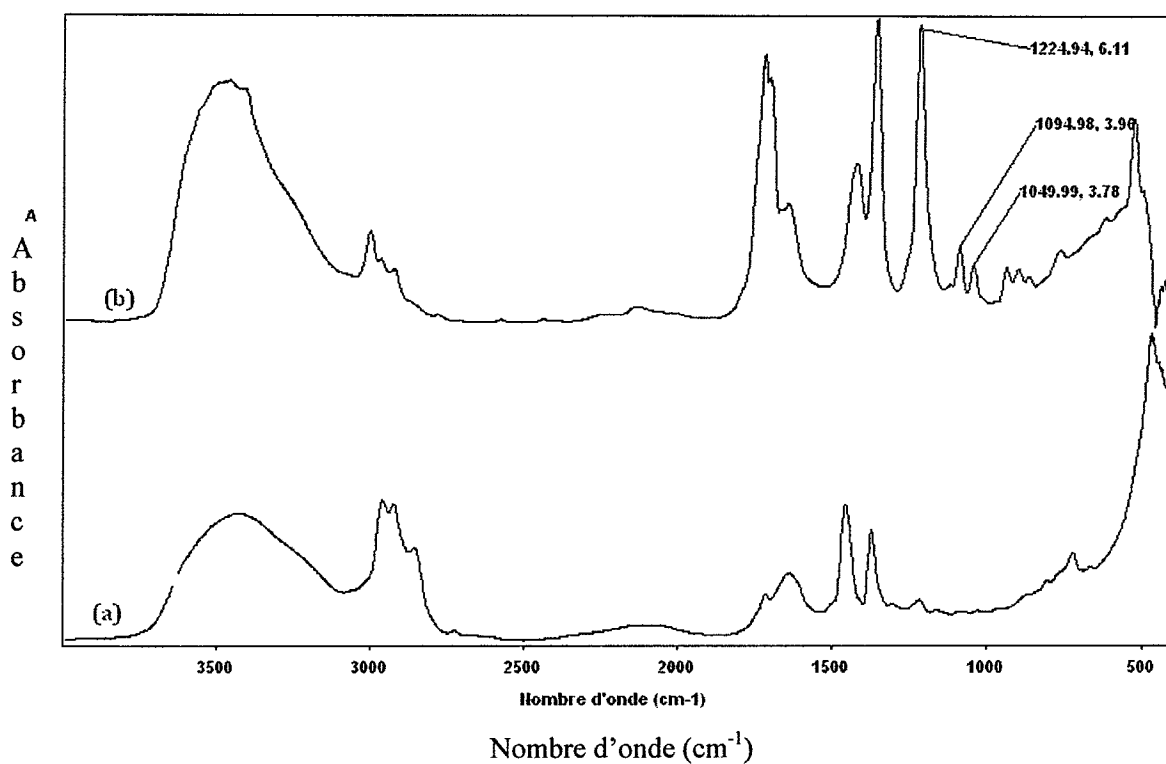


Figure 4.6 : Spectre IR : (a) GO et (b) GOS

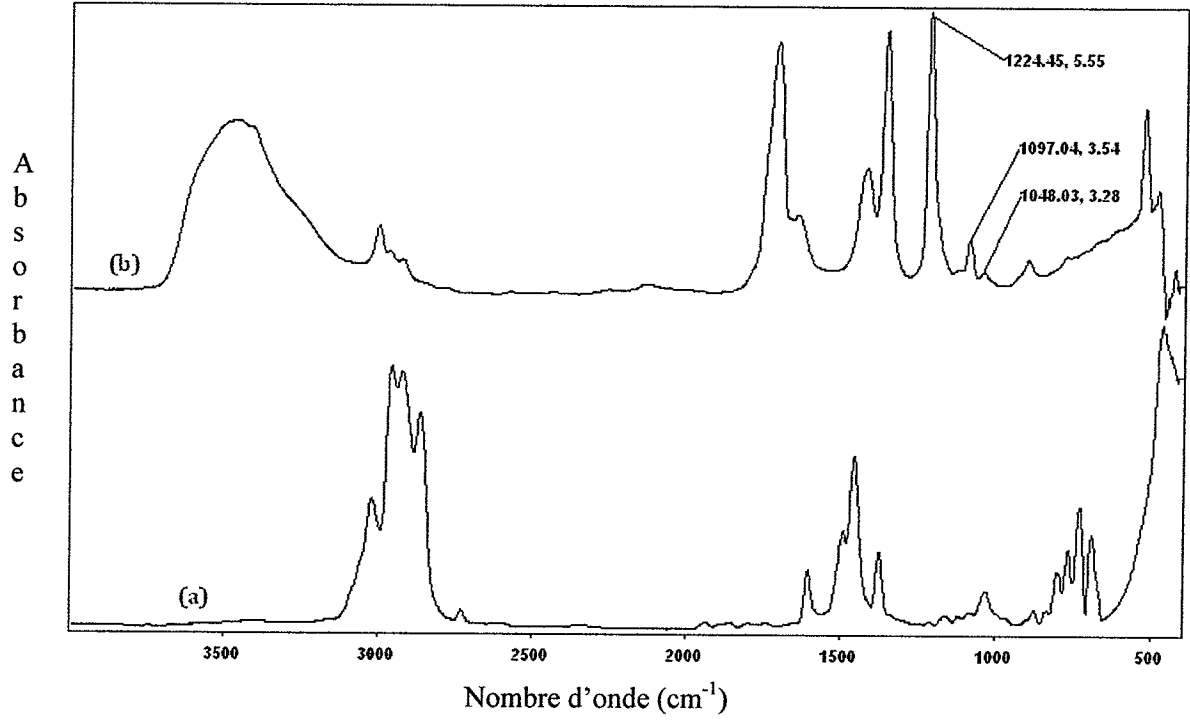


Figure 4.7 : Spectre IR : (a) KE et (b) KES.

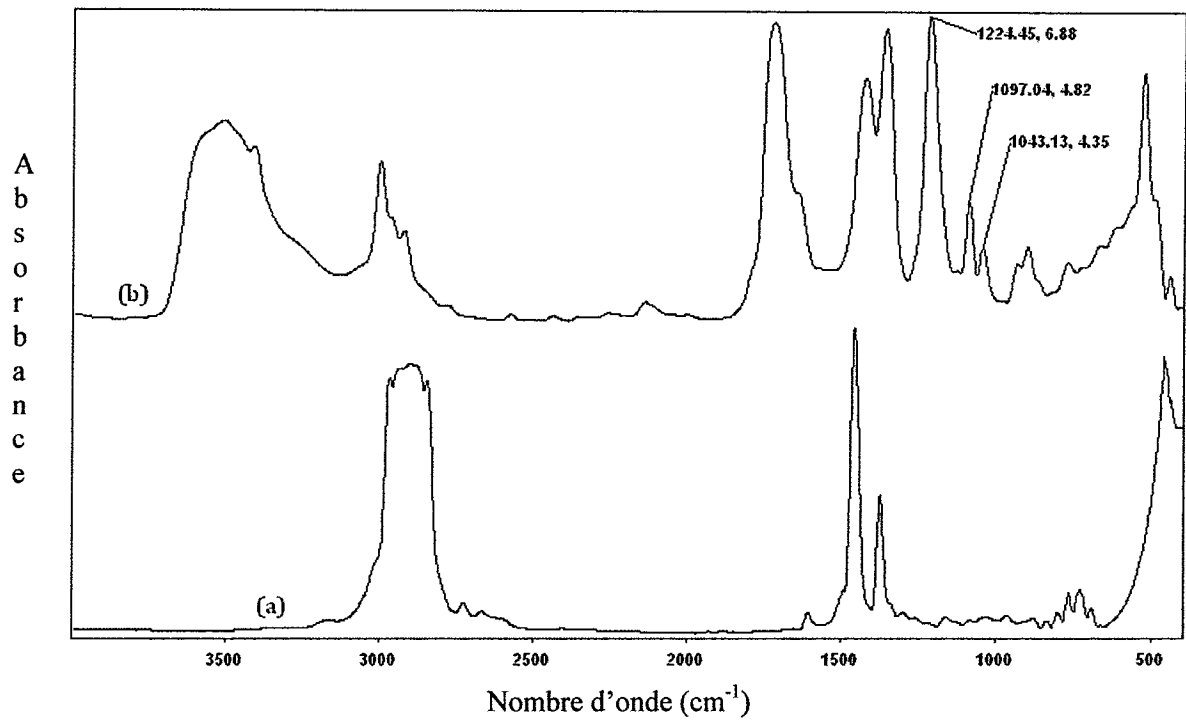


Figure 4.8 : Spectre IR : (a) SL et (b) SLS

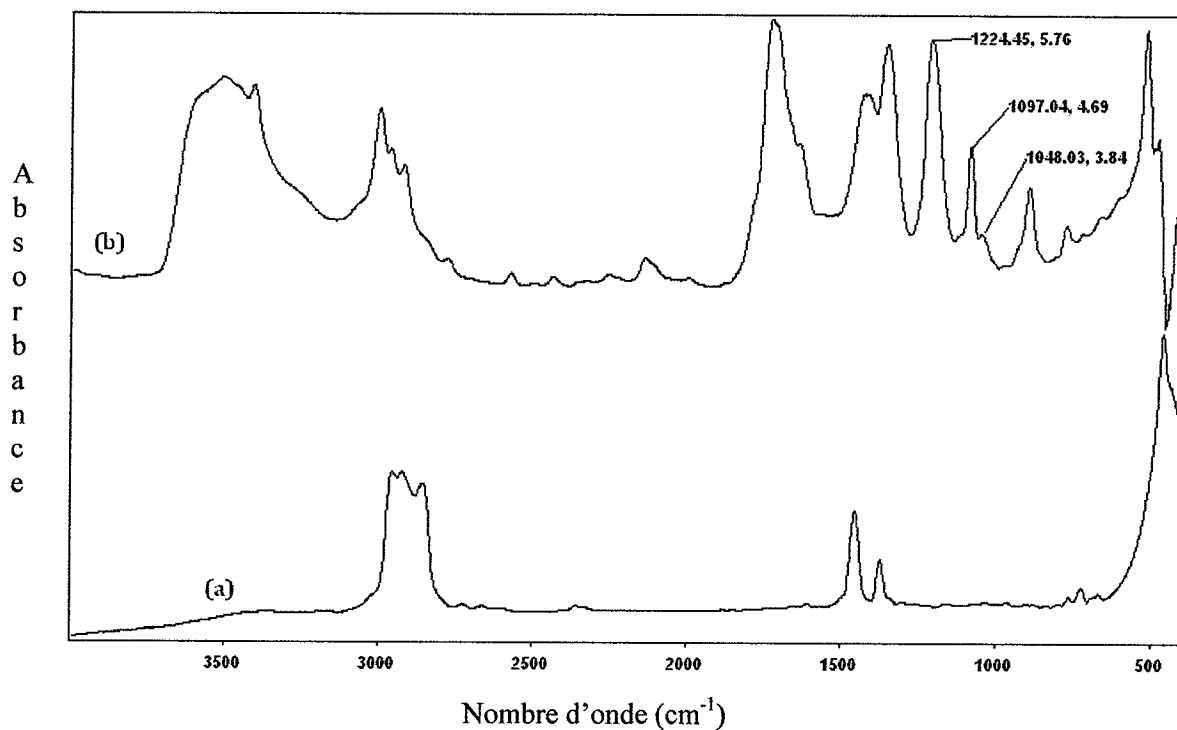


Figure 4.9 : Spectre IR : (a) ET et (b) ETS

Les spectres révèlent les bandes suivantes :

- **1^{ère} zone :**

1200-1300 cm^{-1} : associées aux vibrations d'élongation des C-H.

1400-1480 cm^{-1} : associées aux vibrations de déformation des liaisons CH_2 .

- **2^{ème} zone :**

1475-1625 cm^{-1} : vibrations du squelette des noyaux aromatiques qui signifie des vibrations d'allongement des liaisons C=C aromatiques.

- **3^{ème} zone :**

2700-3700 cm^{-1} : large bande caractéristique du pont d'hydrogène intermoléculaire.

Lorsqu'on compare le spectre IR du produit sulfoné à celui du produit initial, figures V(5-8), on remarque des nouvelles bandes dans le spectre du produit synthétisé.

Ces bandes caractéristiques confirment la sulfonation des produits pétroliers, et elles sont en parfait accord à celles relevées dans la littérature [122-124].

On observe un pic à 1228 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de groupement sulfonate SO_3^- , un autre pic à 1091 cm^{-1} dû aux allongements de cycle aromatique lié à SO_3H , et un pic à 1046 cm^{-1} dû aux vibrations SO_3H .

CHAPITRE 5

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2017 EN MILIEU ACIDE HCl 1M PAR LES SULFONATES SYNTHETISES

5.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons examiner l'influence de l'addition des sulfonâtes synthétisés : GOS, KES, SLS, ETS, sur l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en milieu acide, en utilisant différentes techniques.

Nous avons étudié l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'aluminium 2017 en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations en tensioactifs synthétisés. Nous avons utilisé, pour y parvenir, la mesure de perte de masse, puis la méthode des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité-potentiel et enfin les diagrammes d'impédance de type Nyquist. Nous avons calculé et commenté en suite certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption (ΔG_{ads} , ΔH_{ads} , ΔS_{ads}) à partir des isothermes d'adsorption. Pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser la surface, nous avons utilisé l'analyse microscopique.

5.2. Inhibiteurs

La figure 5.1 montre les structures moléculaires des tensioactifs étudiés : GOS, KES, SLS, ETS.

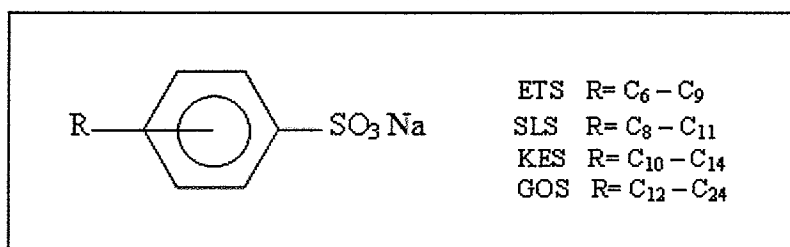


Figure 5.1. Structures moléculaires de sulfonâtes synthétisés

5.3. Echantillons et solutions utilisés

Nous utiliserons dans cette étude des échantillons de l'aluminium 2017 dont la composition est donnée précédemment (Chapitre 1, page 6). La solution corrosive acide est préparée par dilution à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée.

5.4. Techniques expérimentales

5.4.1 Gravimétrie

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, le substrat d'aluminium, subit avant chaque essai, un prétraitement. Il consiste en un polissage de la surface du substrat au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (180, 400, 600, 1000, 1200) de manière similaire, suivi d'un rinçage à l'eau distillée pour enlever les produits de traitement, et finalement un séchage sous un flux d'air chaud. Les échantillons d'aluminium utilisés qui sont sous forme carrée de dimensions 2 cm × 2 cm × 0,20 cm, sont immergés verticalement pendant 1 heure dans la solution HCl 1M, en absence d'agitation, maintenue à température constante (293K). Les échantillons seront de nouveau pesés. La vitesse de corrosion est déterminée à l'aide de l'équation (14) (Chapitre II, page 30). Elle dépend de l'agressivité du milieu corrosif et du recouvrement de la surface par l'inhibiteur.

L'efficacité inhibitrice (pouvoir protecteur d'un inhibiteur) E% est donnée par la relation (15) (Chapitre II, page 30). Le taux de recouvrement (θ) de la surface métallique est donné par la relation :

$$E\% = \theta \cdot 100 \quad (1)$$

Le tableau V.1 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion, de l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement, qui représentent la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions, pour différentes concentrations en tensioactifs testés. Nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 94% à une concentration 0.5 g/L pour le composé GOS. L'efficacité inhibitrice diminue dans l'ordre suivant : GOS > KES > SLS > ETS. Ce comportement peut être attribué à la meilleure adsorption des molécules de tensioactif GOS (R : C₁₂ – C₂₄). Les tensioactifs qui ont la partie hydrophobe (chaines alkyl) la plus longue, forment une couche plus épaisse, et donc, produiront un meilleur isolement du matériau.

Tableau 5.1 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices obtenues par gravimétrie pour différentes concentrations de tensioactifs étudiés, à 20 °C.

Inhibiteur	Concentration (g/L)	Vitesse de corrosion ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	L'efficacité inhibitrice (E%)	Le taux de recouvrement (θ)
Blanc	0	1,123	-	-
ETS	0,1	0,661	41,1	0,411
	0,2	0,486	56,7	0,567
	0,3	0,358	68,1	0,681
	0,4	0,253	77,4	0,774
	0,5	0,165	85,3	0,853
	0,6	0,149	86,7	0,867
	0,7	0,147	86,9	0,869
SLS	0,1	0,548	51,2	0,512
	0,2	0,426	62,0	0,620
	0,3	0,299	73,3	0,733
	0,4	0,203	81,9	0,819
	0,5	0,130	88,4	0,884
	0,6	0,120	89,3	0,893
	0,7	0,117	89,5	0,895
KES	0,1	0,472	67,9	0,679
	0,2	0,238	78,8	0,788
	0,3	0,258	83,3	0,833
	0,4	0,144	87,1	0,871
	0,5	0,114	89,8	0,898
	0,6	0,110	90,2	0,902
	0,7	0,107	90,4	0,904
GOS	0,1	0,241	78,5	0,785
	0,2	0,149	86,7	0,867
	0,3	0,106	90,5	0,905
	0,4	0,086	92,3	0,923
	0,5	0,068	93,9	0,939
	0,6	0,067	94,0	0,940
	0,7	0,066	94,1	0,941

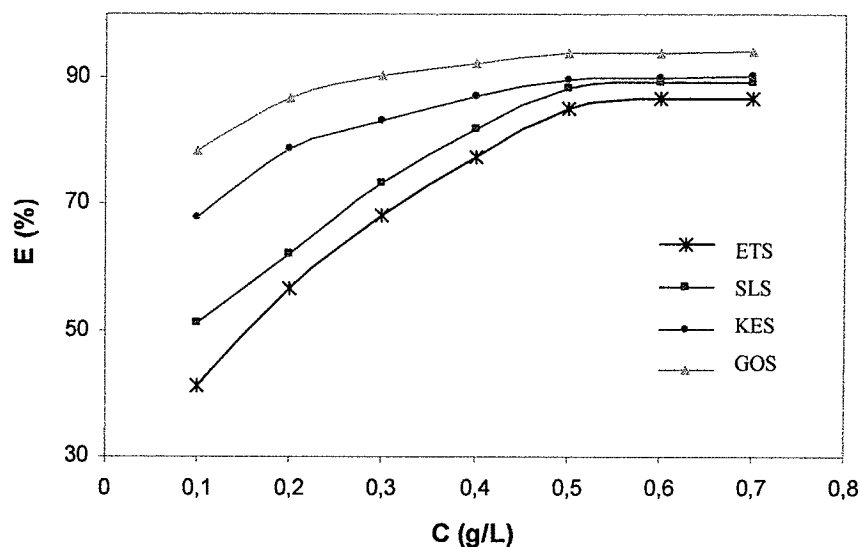


Figure 5.2 : Variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'Al 2017, à différentes concentrations des tensioactifs synthétisés dans HCl 1M, à 20 °C

La figure 5.2 présente la variation de l'efficacité inhibitrice correspondante en présence de différentes concentrations. Il est évident que les efficacités inhibitrices de corrosion (E_w %) augmentent avec l'augmentation des concentrations de tensioactifs dans la solution de HCl 1M, suggérant que les tensioactifs synthétisés sont des inhibiteurs efficaces vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium 2017 dans la solution d'acide chlorhydrique. D'ailleurs, il y a des plateaux qui apparaissent quand les concentrations en tensioactifs dépassent certaines valeurs sur les courbes gravimétriques. Dans les gammes de concentration de plateau, les efficacités des inhibiteurs sont presque inchangées avec les concentrations en inhibiteurs. L'action protectrice des inhibiteurs organiques contre la corrosion du métal est basée sur les capacités d'adsorption de leurs molécules, où ces dernières isolent la surface de métal du milieu corrosif. En conséquence, l'aspect des plateaux suggère que l'adsorption des inhibiteurs atteint probablement un stade de saturation sur la surface d'aluminium.

5.4.2. Techniques électrochimiques

Le comportement des matériaux en corrosion est régi par des lois générales de l'électrochimie (couplage de réaction sur les sites cathodiques et anodiques) et du

transport de matière. En fait, le problème est très complexe et la validité des mesures n'est assurée que si l'on a une connaissance assez précise des phénomènes étudiés. La détermination de l'efficacité inhibitrice, déterminée par gravimétrie, ne permet pas l'approche des mécanismes réactionnels de corrosion mis en jeu. D'autres techniques électrochimiques représentent une méthode plus complète puisqu'elles permettent d'étudier la base même du phénomène de corrosion. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non- stationnaires dites transitoires.

5.4.2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental permettant le tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance est un potentiostat / galvanostat Voltalab PGZ 301 pilotée par un ordinateur associé à un logiciel « Voltmaster 4 ». Pour tous les essais nous avons utilisé une cellule à double paroi thermostatée (Tacussel type CEC/TH) contenant trois électrodes ; une électrode de travail en aluminium 2017 sous forme d'un disque de surface $S = 0,785 \text{ cm}^2$, enrobé dans une résine époxy, qui permet d'éviter toute infiltration d'électrolyte. Cette dernière est disposée face à l'électrode auxiliaire en platine et une électrode au calomel saturée (ECS) comme électrode de référence (figure 5.3). Avant le tracé de chaque courbe, la surface de l'électrode de travail est bien traitée. L'électrode est maintenue à son potentiel libre de corrosion pendant 60 minutes dans des conditions d'aération normales. Les mesures sont effectuées à 293K dans une solution HCl 1M. Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. Cette vitesse nous a permis de nous placer dans des conditions quasi-stationnaires et d'avoir une bonne reproductibilité des résultats [125]. L'enregistrement de ces courbes se fait dans un intervalle de potentiel compris entre -200 et 200 mV/ECS. Le sens de polarisation apparaît avoir un effet sur le courant de corrosion. Pour s'affranchir autant que possible de ce phénomène, nous avons choisi le sens qui commence du potentiel cathodique (-200 mV) et va vers le potentiel anodique (+200 mV) passant par E_{corr} .

La mesure des impédances électrochimiques, s'est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes de polarisation, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz, en utilisant un potentiel de perturbation sinusoïdale de 5 mV.

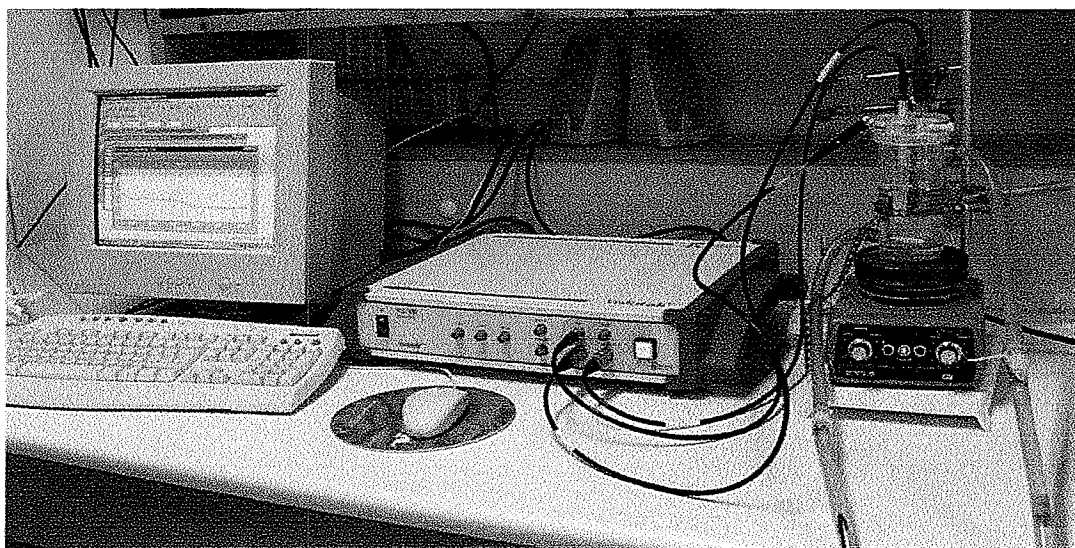
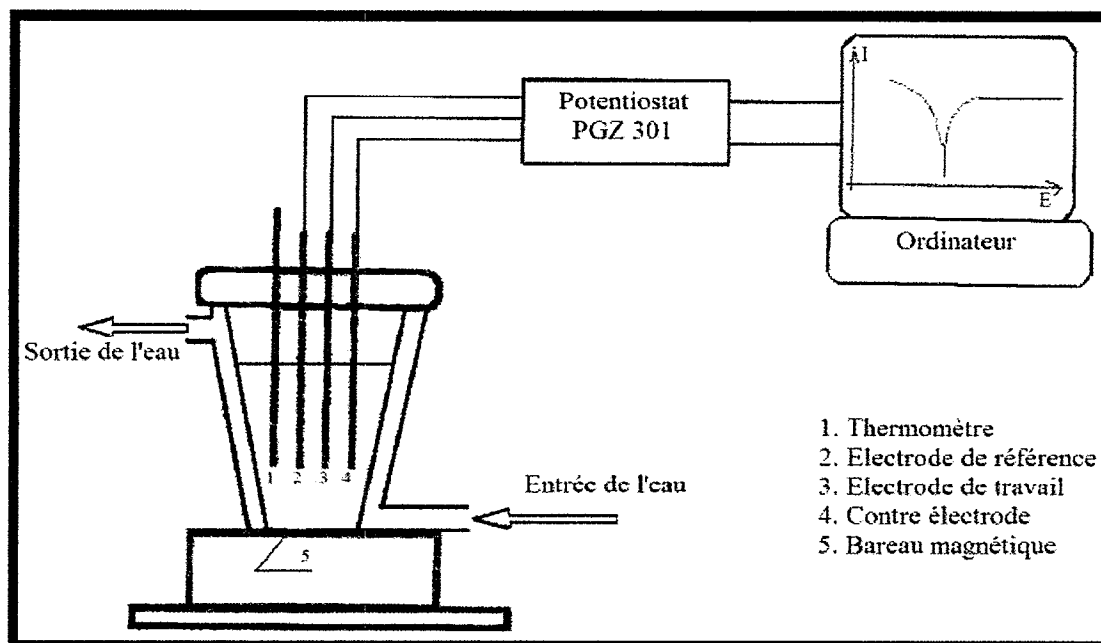


Figure 5.3. Schémas du montage électrochimique

5.4.2.2. Etude potentiodynamique

a) Suivi du potentiel de corrosion en fonction de temps

La figure 5.4 présente l'évolution $E_{\text{corr}}=f(t)$ pendant les 30 premières minutes d'immersion. D'après ces courbes, nous remarquons que le potentiel se déplace vers les valeurs les plus négatives avec l'ajout de l'inhibiteur. Ce déplacement serait la conséquence du retardement de la réaction de réduction du proton H^+ due à l'adsorption des molécules des tensioactifs sur les sites cathodiques.

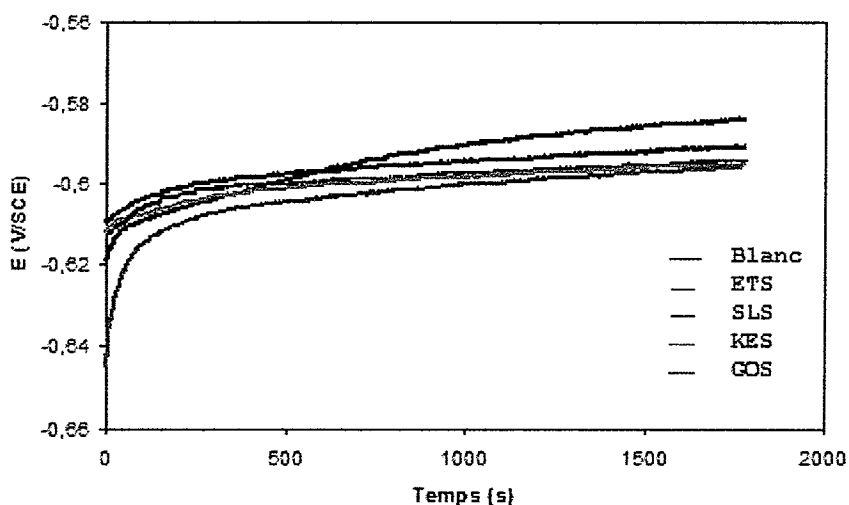


Figure 5.4 : Evolution du potentiel de corrosion $E_{\text{corr}}=f(t)$ de l'Al 2017 dans HCl 1M en absence et en présence de 0,5 g/L de différents tensioactifs synthétisés, à 20 °C

b) Tracé des courbes potentiodynamiques

Dans la méthode potentiodynamique, le potentiel de l'électrode est stabilisé pendant 60 min avant de procéder au tracé des courbes $I=f(E)$. Les courbes de polarisation en absence et en présence de 0,5 g/L de différents inhibiteurs, en milieu HCl 1M à 20°C sont présentées sur la figure V.5. L'allure des courbes $\log I=f(E)$ est sensiblement identique. Dans le domaine cathodique, l'ajout des inhibiteurs induit une diminution importante du courant partiel cathodique (figure V.5).

La réaction cathodique est la réduction du proton H^+ . On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [126].

La première est la réaction de décharge:



L'opinion diffère sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:



soit électrochimique:



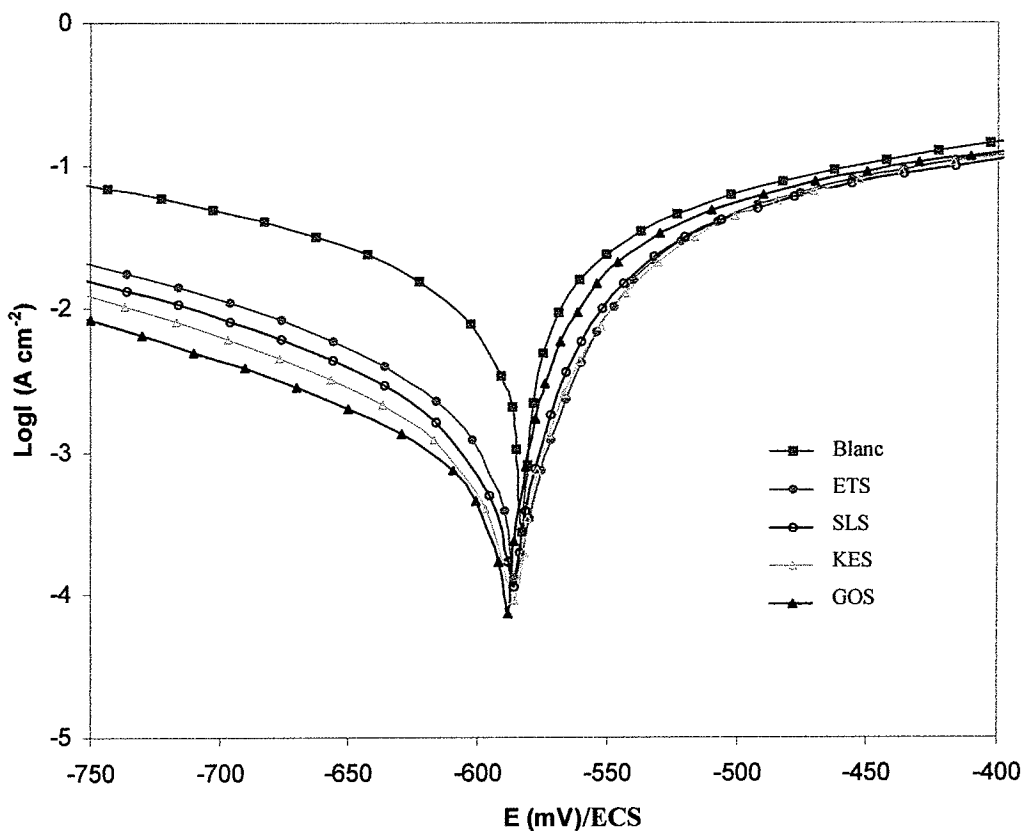


Figure 5.5 : Courbes de polarisation de l'Al 2017 dans HCl 1M en absence et en présence de 0,5 g/L de différents tensioactifs synthétisés, à 20 °C

Dans notre cas, les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction du proton H^+ à la surface de l'aluminium 2017 se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'ajout de l'inhibiteur au milieu corrosif ne modifie que très légèrement, la pente cathodique, d'une façon insignifiante. Ce qui permet de conclure que le mécanisme de réduction du proton (étape la plus lente) n'est pas modifié par l'addition de l'inhibiteur [127-129].

Nous constatons que l'addition de ces inhibiteurs provoque un déplacement léger du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution de la densité de courant cathodique notamment pour KES et GOS. Ces résultats indiquent que les quatre inhibiteurs utilisés ont le même effet et agissent d'une manière prédominante comme des inhibiteurs cathodiques. Cet effet peut être lié au potentiel des sites cathodiques qui est plus positif que celui des sites anodiques, et par conséquent l'adsorption des

molécules des tensioactifs est beaucoup plus probable sur les sites cathodiques [130]. Les branches anodiques sont légèrement affectées en présence de ces inhibiteurs.

L'expression de l'efficacité inhibitrice $E \%$ en fonction de la densité de courant de corrosion est donnée par l'équation (21) (Chapitre II, page 34). Les densités de courant sont déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion E_{corr} . Les paramètres électrochimiques (i_{corr} , E_{corr} , b_c , $E \%$) dérivés des courbes de polarisation i - E pour différents tensioactifs étudiés sont regroupés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation de l'Al 2017 dans HCl 1M en absence et en présence de 0,5 g/L de différents tensioactifs synthétisés, à 20 °C

Inhibiteur	E_{corr} (mV/ ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_c (mVdec ⁻¹)	Efficacité inhibitrice (E %)
Blank	-583	202,9	296	–
ETS	-594	31,9	252	84,2
SLS	-595	25,2	241	87,5
KES	-597	22,3	209	89,0
GOS	-598	14,4	200	92,9

D'après les résultats obtenus dans le tableau V.2, nous pouvons conclure que:

- L'examen des courbes de polarisation confirme le caractère inhibiteur des quatre composés synthétisés de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2017 obtenu précédemment à l'aide des mesures de perte de poids;
- Les densités de courant de corrosion (i_{corr}) diminuent avec l'ajout des inhibiteurs. Il en est de même pour les vitesses de corrosion;
- L'addition des inhibiteurs modifie légèrement les valeurs de E_{corr} , et nous remarquons également que la présence de l'inhibiteur se traduit par une diminution des densités de courant anodique et cathodique, mais beaucoup plus les densités

cathodiques. Donc, les inhibiteurs peuvent être classés comme des inhibiteurs cathodiques en milieu chlorhydrique.

- Le composé GOS s'est avéré le meilleur inhibiteur de cette famille dont l'efficacité inhibitrice est maximale et atteint une valeur de 93 % à une concentration de 0,5 g/L. Les inhibiteurs peuvent être classés dans l'ordre décroissant des efficacités inhibitrices : GOS > KES > SLS > ETS. Ce résultat prouve que l'augmentation de la longueur de la partie hydrophobe de la molécule de tensioactif (l'augmentation du nombre d'atomes de carbone) induit plus d'efficacité inhibitrice. Pour l'inhibiteur GOS, une diminution importante de la densité de courant de corrosion est obtenue indiquant que la surface active est davantage réduite par l'adsorption de l'inhibiteur. Ceci peut être expliqué par la présence d'un groupement électro-donneur d'électron sur la molécule de tensioactif, puisque la chaîne hydrophobe qui augmente la densité électronique sur le groupement sulfonâtes, en augmentant la force d'attraction entre la molécule et la surface du métal [131].

Cette technique électrochimique stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes, ce qui est le cas lors des processus d'inhibition de la corrosion. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

5.4.2.3. Etude électrochimique transitoire

Afin de compléter les résultats obtenus par les méthodes gravimétriques et électrochimiques stationnaires et de pouvoir tirer des informations sur le mécanisme de protection de l'aluminium 2017 par les sulfonâtes de pétrole en milieu HCl 1M, nous avons réalisé des mesures d'impédance électrochimique, cette méthode est largement utilisée pour caractériser le comportement des métaux dans des solutions acides [132-133]. Les mesures électrochimiques transitoires présentent l'avantage d'accéder aux propriétés intrinsèques de l'interface. Les mesures d'impédance électrochimiques ont été réalisées en mode potentiostatique dans une gamme de fréquence allant de 100KHz à 10mHz et une perturbation d'amplitude de $\pm 5\text{mV}$.

La détermination de l'impédance électrochimique sur un large domaine de fréquence fournit des informations sur différents processus concernant l'action protectrice des inhibiteurs. Ces résultats d'impédancemétrie sont modélisés, afin de déterminer les paramètres électrochimiques par un circuit électrique équivalent qui représente mieux le comportement de l'interface métal / solution [134, 135]. L'analyse des paramètres électrochimiques dérivés des diagrammes d'impédance ne permet pas seulement de tirer des renseignements sur le mécanisme de processus de corrosion, mais aussi des moyens quantitatifs de comparaison des performances des différents constituants du système. Dans notre cas, nous avons étudié la variation de l'impédance de l'interface métal / solution en fonction de la fréquence, en absence et en présence de différents composés synthétisés.

a) Effet du temps d'immersion

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour l'aluminium 2017 en milieu HCl 1M, à 25°C, sans et avec 0.5 g/L de GOS après (0.5h, 1h, 1.5h, 2h) d'immersion sont présentées dans la figure 5.6.

Les diagrammes de Nyquist prouvent que les spectres d'impédance se composent de grande boucle capacitive à hautes fréquences (HF), suivie d'une boucle inductive à basses fréquences (BF). Habituellement, la boucle capacitive à HF est liée au transfert de charge du processus de dissolution de l'aluminium et la boucle inductive de BF est liée aux processus de relaxations de l'espèce adsorbée sur la surface de l'électrode et au développement de la surface de la partie non recouverte, [136, 137].

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, ils présentent un déphasage par rapport à l'axe des réels, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale, due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (l'aluminium). Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [138, 139].

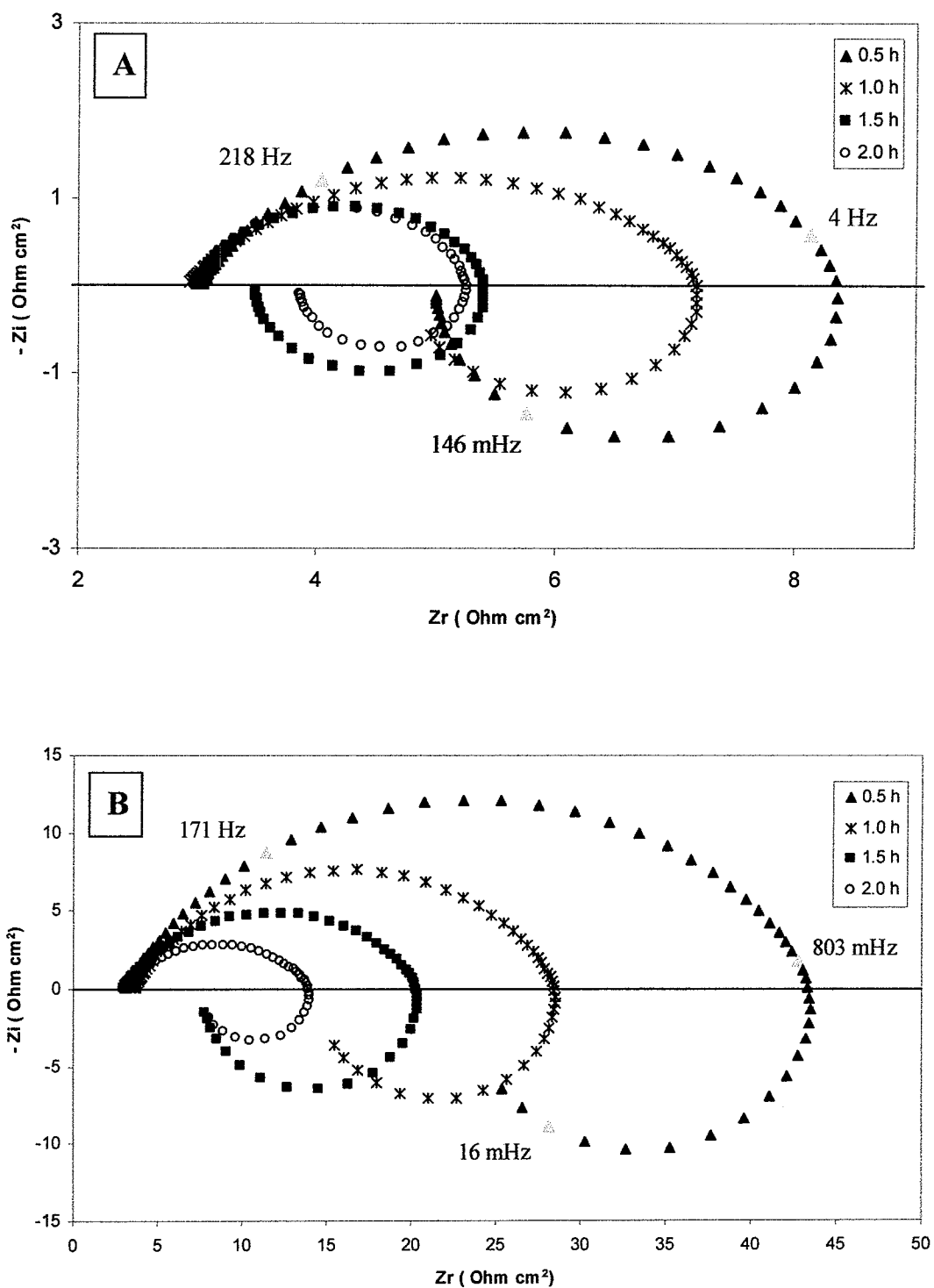


Figure 5.6 : Diagrammes de Nyquist de l'Al 2017 dans une solution : A (HCl 1M);
B (HCl 1M + 0.5 g/L GOS) en fonction du temps d'immersion, à 25 °C

D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des impuretés ou à des dislocations [140-141], à l'adsorption de l'inhibiteur [142,143], à la formation d'une couche poreuse, à des variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode [144,145]. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n . Un tel élément est décrit par l'équation suivante [146-148] :

$$Z_{CPE} = A^{-1} (i\omega)^{-n} \quad (2)$$

où A est un coefficient de proportionnalité, ω est la fréquence angulaire (en rad s^{-1}) et $i^2 = -1$ est un nombre imaginaire et n est lié au déphasage [149,150]. Pour des nombres entiers de $n = 1, 0, -1$ la CPE est réduite respectivement à un condensateur plan (C), à une résistance (R) et à une inductance (L). Quand $n = 0,5$, il s'agit de l'impédance de Warburg (W).

Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif dans le cas d'adsorption de GOS est représenté sur la figure 5.7. Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), d'un élément à phase constante (CPE) ou (Q), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, parallèle à une résistance de transfert de charge (R_{ct}) qui est en série aux éléments inductifs (L) et (R) qui sont en parallèle.

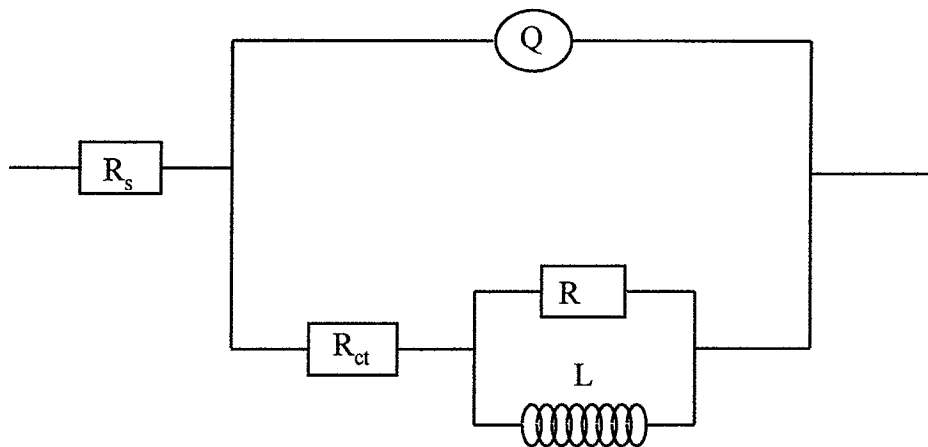


Figure 5.7 : Le circuit équivalent utilisé pour un fitting convenable des données expérimentales d'impédance

L'efficacité d'inhibition de la corrosion est calculée à partir d'équation suivante en utilisant la résistance de transfert de charge :

$$E \% = \frac{R_{t(inh)} - R_{t0}}{R_{t(inh)}} \times 100 \quad (3)$$

Où R_{t0} et $R_{t(inh)}$ sont les valeurs respectivement, de résistance de transfert de charge sans et avec l'inhibiteur.

Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour toutes les concentrations a été obtenu en utilisant ce modèle (figure V.7). Les spectres expérimentaux et simulés sont bien corrélés. Les valeurs des différents paramètres issues de l'ajustement paramétrique en utilisant la CPE, à l'aide du programme *Zview*, les efficacités inhibitrices sont répertoriées dans le tableau 5.3.

Après analyse de ces résultats, nous remarquons que l'allure des spectres d'impédance est le même avec et sans inhibiteur, suggérant que la corrosion de l'aluminium 2017 se produise avec le même mécanisme. Les valeurs de R_t diminuent en fonction du temps d'immersion alors que les valeurs de C_{dl} augmentent, ça prouve que l'attaque de l'aluminium est importante dans le milieu HCl 1M et l'évolution de la surface active de l'aluminium est de plus en plus importante avec l'augmentation du temps d'immersion.

Tableau 5.3 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'Al 2017 dans HCl 1M sans et avec 0,5 g/L GOS, à 25 °C, à différents temps d'immersion

Temps (heure)	Blanc (HCl 1M)		Inhibiteur (HCl 1M + GOS)		Efficacité inhibitrice (E %)
	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	
0,5	4,20	360,6	45,69	33,36	90,91
1	4,12	387,1	44,88	35,61	90,80
1,5	3,21	674,4	17,90	160,2	82,06
2	2,27	993,0	11,31	273,9	79,98

L'efficacité inhibitrice de GOS en fonction du temps d'immersion est représentée dans la figure 5.8. Il est clair que l'augmentation du temps d'immersion n'affecte pas beaucoup l'efficacité d'inhibition. Ces résultats montrent que les molécules de l'inhibiteur adsorbées à la surface de l'électrode est stable avec le temps d'immersion.

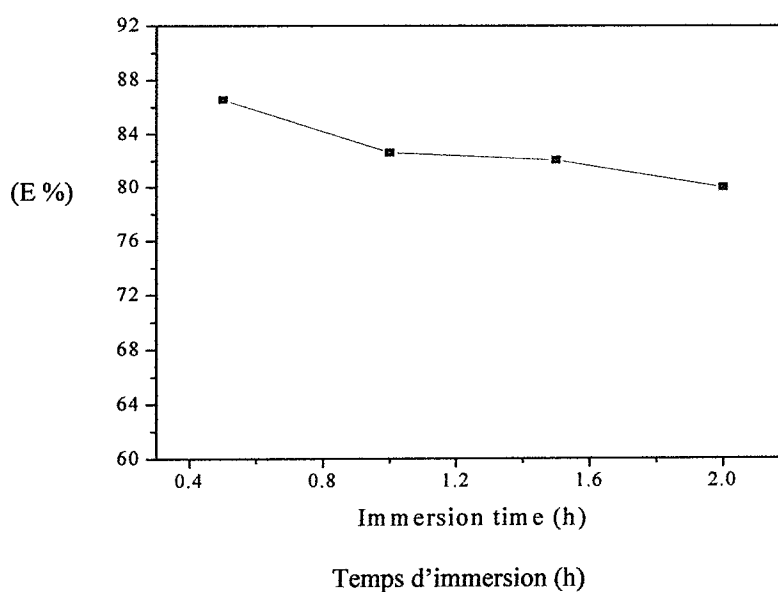


Figure 5.8 : Variation de l'efficacité inhibitrice de GOS en fonction du temps d'immersion, à 25 °C

b) Effet de la concentration

Les diagrammes d'impédances de l'aluminium 2017 dans HCl 1M enregistrés à Ecorr, sans et avec addition de différentes concentrations en tensioactifs synthétisés sont illustrés sur les figures 5 (9 à 12).

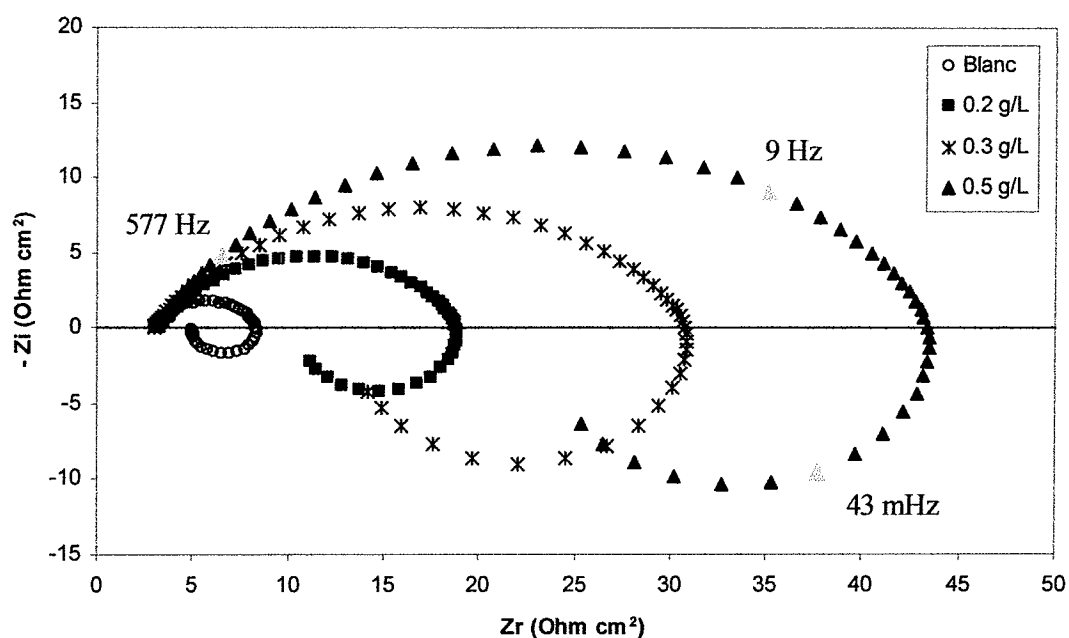


Figure 5.9 : Diagrammes de Nyquist de l'Al 2017 dans HCl 1M contenant différentes concentrations de GOS, après 1h d'immersion à 25 °C

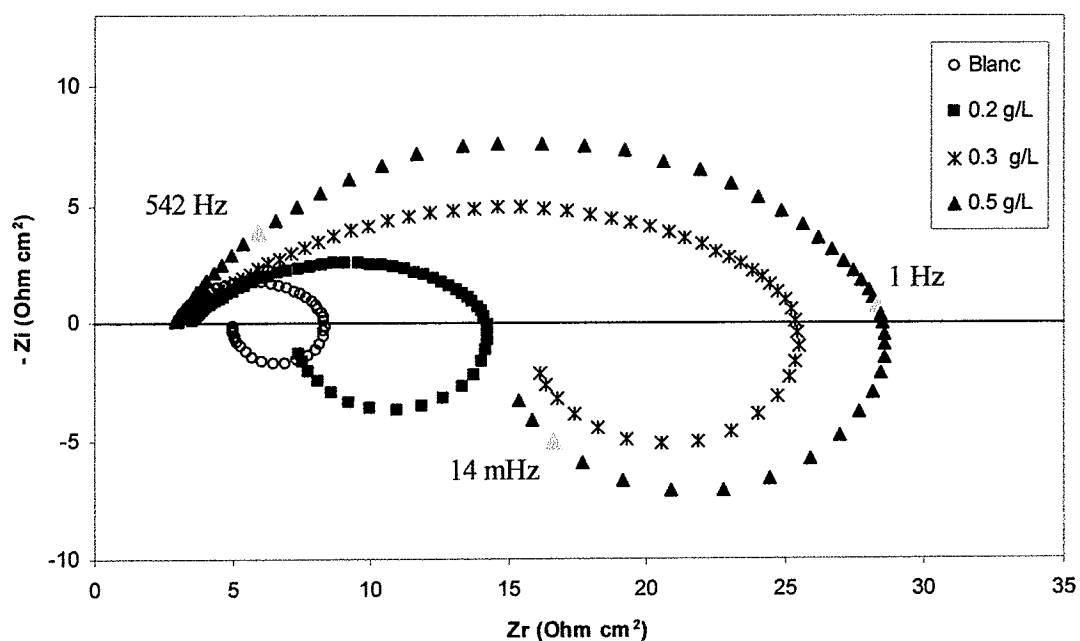


Figure 5.10 : Diagrammes de Nyquist de l'Al 2017 dans HCl 1M contenant différentes concentrations de KES, après 1 h d'immersion à 25 °C

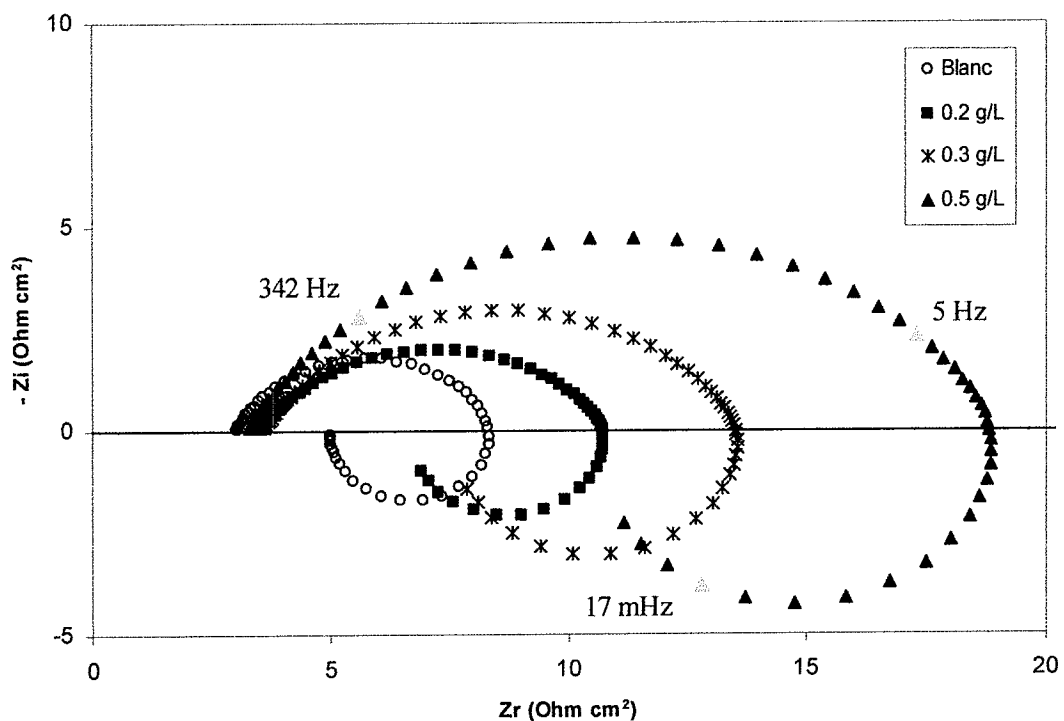


Figure 5.11 : Diagrammes de Nyquist de l'Al 2017 dans HCl 1M contenant différentes concentrations de SLS, après 1 h d'immersion à 25 °C

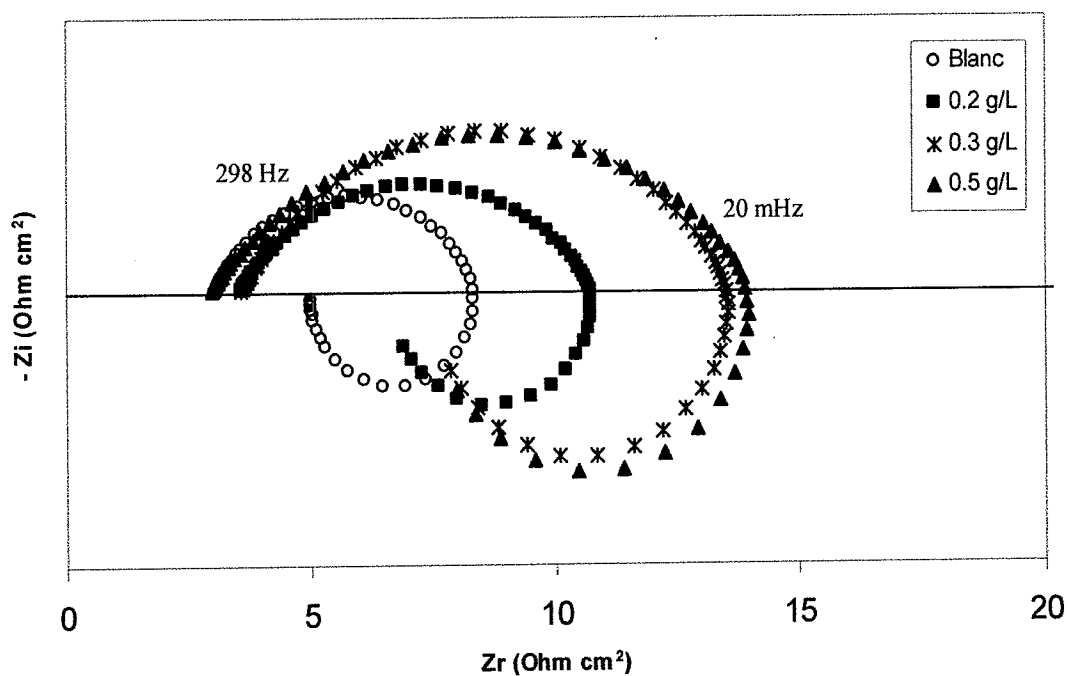


Figure 5.12 : Diagrammes de Nyquist de l'Al 2017 dans HCl 1M contenant différentes concentrations de ETS, après 1 h d'immersion à 25 °C

Lorsque la concentration en inhibiteur passe de 0,2 à 0,5 g/L, nous remarquons une augmentation de la taille de la boucle capacitive, ce qui peut être attribuée au processus de transfert de charge. Ce résultat traduit l'influence de l'inhibiteur sur le processus à l'interface aluminium/ milieu acide.

Les efficacités de ETS, SLS, KES et GOS déterminées à partir des diagrammes d'impédance sont représentées respectivement sur la figure 5.13.

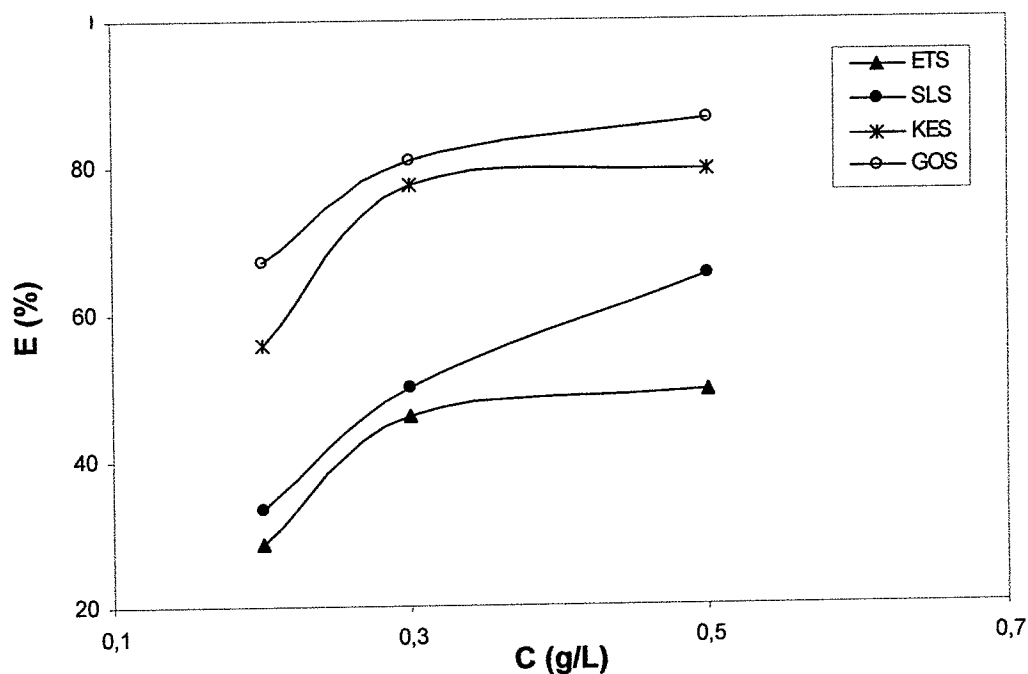


Figure 5.13 : Comparaison entre les efficacités des quatre Tensioactifs, déterminées par (SIE)

Les paramètres caractéristiques issus de ces diagrammes tels que la résistance de transfert R_t , l'efficacité inhibitrice $E\%$ et le taux de recouvrement θ sont regroupés dans le tableau 5.4.

L'analyse de ce tableau met en évidence les remarques suivantes :

- L'addition des tensioactifs synthétisés fait augmenter la résistance de transfert R_t .
- L'inhibiteur GOS apparaît comme étant le meilleur inhibiteur de cette famille dont l'efficacité d'inhibition atteinte 90,8 % à une concentration de l'ordre 0,5 g/L.

Tableau 5.4. Paramètres d'impédance électrochimique en absence et en présence des quatre inhibiteurs à différentes concentrations, à 25 °C et après 1 h d'immersion

Inhibiteur	Concentration (g/L)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Efficacité inhibitrice (E %)	Taux de recouvrement (θ)
Blanc	0	4,12	—	—
ETS	0,2	8,79	53,12	0,531
	0,3	11,31	63,57	0,635
	0,5	12,41	66,80	0,668
SLS	0,2	9,36	55,98	0,559
	0,3	12,12	66,00	0,660
	0,5	17,97	77,07	0,770
KES	0,2	13,56	69,61	0,696
	0,3	25,89	84,08	0,840
	0,5	29,15	85,86	0,858
GOS	0,2	19,66	79,04	0,790
	0,3	30,50	86,40	0,864
	0,5	44,88	90,80	0,908

- Les valeurs de la capacité de la double couche C_{dl} calculées en présence des inhibiteurs sont tous inférieures à celles du milieu témoin. Ceci peut être attribué à l'adsorption des molécules testées à la surface de l'aluminium, conduisant à la formation d'une couche protectrice [151].

- Avec l'addition de GOS, C_{dl} passe de $360 \mu\text{F cm}^{-2}$ à $33 \mu\text{F cm}^{-2}$, cette diminution est associée à l'adsorption des molécules d'inhibiteur à la surface de l'aluminium [152]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur de dépôt organique

augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{e} \quad (4)$$

Où e est l'épaisseur du dépôt, S est la surface de l'électrode, ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ est la constante diélectrique.

- A basses fréquences, l'apparition d'une boucle inductive, peut être attribuée à la relaxation des espèces adsorbées à la surface de l'électrode et au développement de la surface de la partie non recouverte.

- Les résultats obtenus à partir des diagrammes d'impédance sont cohérents. Ils montrent aussi que l'effet inhibiteur croît dans le même ordre que celui trouvé par les techniques gravimétriques et électrochimiques stationnaires : GOS > KES > SLS > ETS

Les différentes valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées à partir de la mesure de l'impédance électrochimique (SIE), la gravimétrie (W) et le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique (méthode de Tafel) sont représentées sous forme d'histogrammes sur les figures 5.14. La comparaison des résultats obtenus, à travers les méthodes gravimétriques et électrochimiques stationnaires et transitoires utilisées, montre une cohérence satisfaisante.

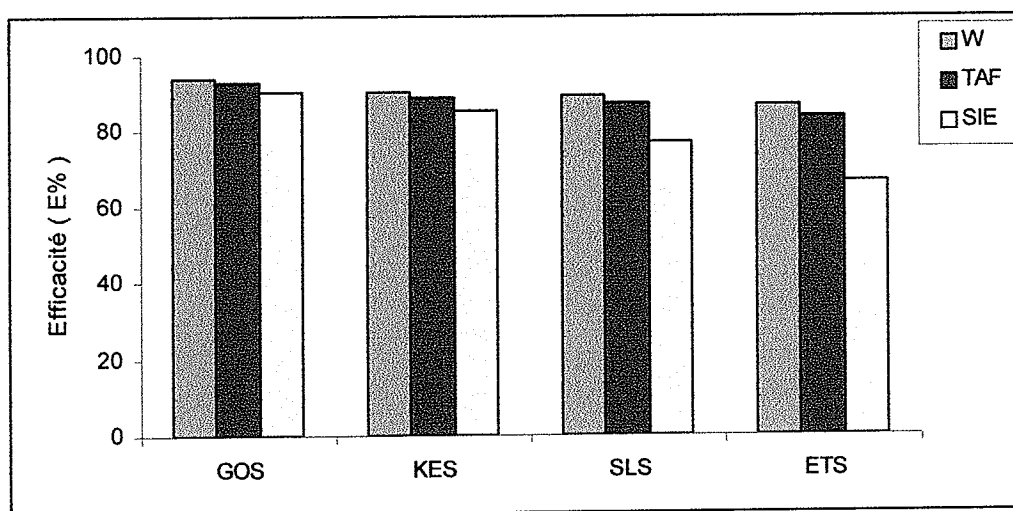


Figure 5.14 : Comparaison entre les efficacités inhibitrices déterminées par la gravimétrie, courbe de Tafel et SIE, en présence de 0.5 g/L de différents tensioactifs

5.4.3 : L'isotherme d'adsorption

Afin de déterminer le type de l'isotherme correspondant à l'adsorption des tensioactifs synthétisés, le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par la gravimétrie (page 71), selon le rapport $E(\%) / 100$. Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus représentative, plusieurs types d'isothermes ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin. Les valeurs du taux de recouvrement (θ) sont représentées graphiquement selon l'isotherme convenable. Selon l'isotherme de Langmuir, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par l'équation suivante [153] :

$$1/\theta = 1 + 1/KC \quad (5)$$

En milieu chlorhydrique, la courbe $1/\theta$ en fonction de la concentration en inhibiteur ($1/C_{inh}$) à 20°C est linéaire (figure V.15), cela montre que l'adsorption de ces tensioactifs sur la surface de l'aluminium obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les valeurs de K (la constante d'équilibre du processus d'adsorption) peuvent être déterminées à partir des figures 5.15, en tenant compte des considérations relatives à l'isotherme de Langmuir [154] ; il y a formation d'une couche moléculaire à la surface d'électrode, et il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ_{ads} = - RT \ln(55,5 K) \quad (6)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}) [155], et puisque les concentrations utilisées en inhibiteur sont en g.L^{-1} , la valeur de la concentration de l'eau devient 999 g.L^{-1} . Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption calculées des quatre tensioactifs sont rassemblées dans le tableau 5.7.

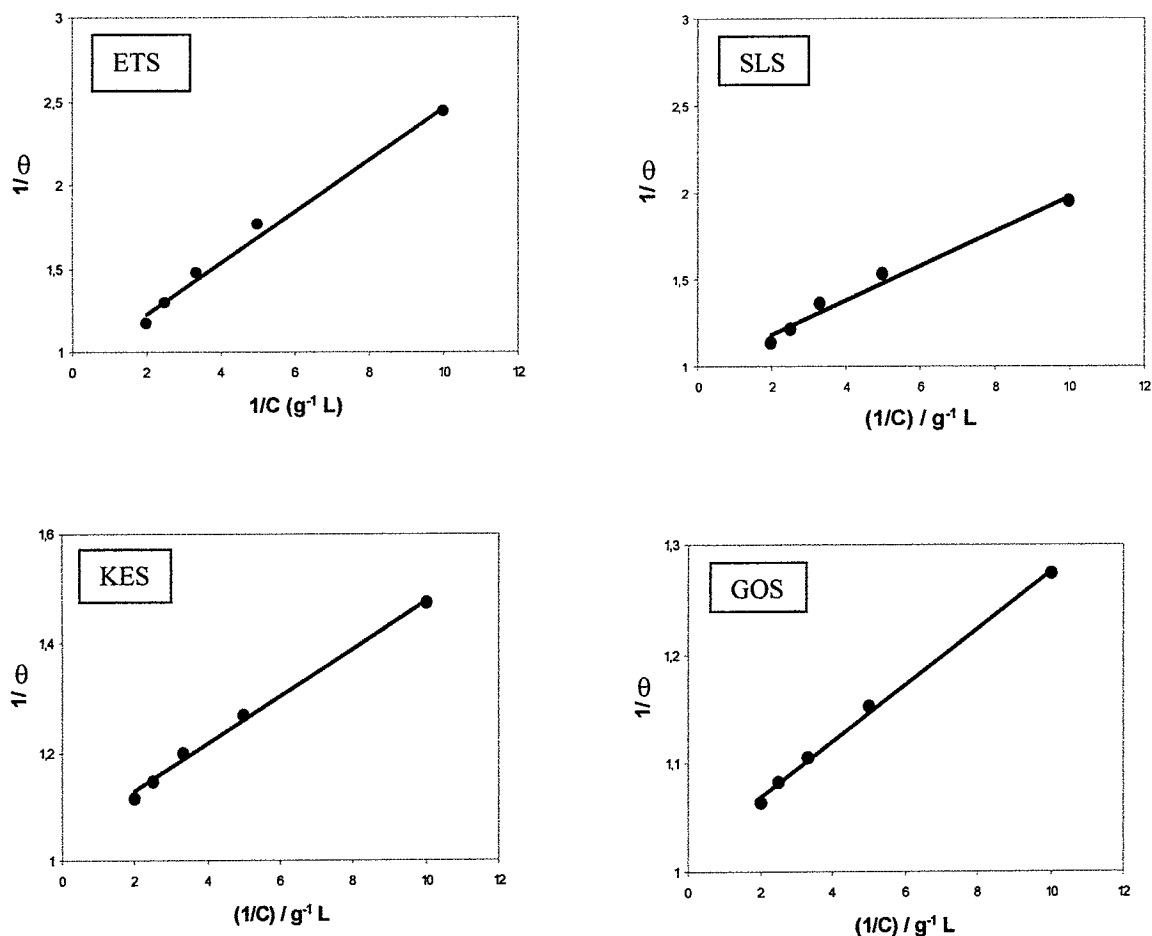


Figure 5.15 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de ETS, SLS, KES et GOS sur la surface de l'Al 2017 dans HCl 1M à 20 °C

Tableau 5.7 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des quatre tensioactifs sur l'Al 2017 dans HCl 1M à 20 °C

Inhibiteurs	Coefficient de corrélation R^2	K ($g^{-1}L$)	ΔG°_{ads} (kJ/mol)
ETS	0,951	6,48	- 21,39
SLS	0,970	10,02	- 22,45
KES	0,993	39,20	- 25,75
GOS	0,997	150,18	- 29,02

La valeur négative de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée à la surface métallique. Généralement, les valeurs absolues de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$, voisines de 20 kJ/mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [156,157].

Les valeurs absolues de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ calculées sont au voisinage 20 kJ/mol, indiquent que les quatre inhibiteurs sont physisorbés (adsorption physique) à la surface métallique. Les sulfonates de pétrole s'adsorbent à la surface par les deux pôles, la tête polaire et la chaîne hydrocarbonée non polaire avec la surface du métal. L'action inhibitrice de tensioactif dans la solution acide résulte de l'interaction électrostatique entre la charge négative du groupement SO_3^- et la charge positive de l'aluminium, formant une barrière par la chaîne hydrocarbonée sur la surface de métal [158].

5.4.4. Etude détaillée de l'inhibiteur GOS

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés seulement à l'inhibiteur GOS.

5.4.4.1. Effet de la concentration

Les diagrammes de Nyquist de l'aluminium émergé dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations en GOS à 20 °C sont présentés dans la figure V.16. Lorsque la concentration en inhibiteur passe de 0,1 à 0,5 g/L, nous remarquons une augmentation de la taille de la boucle capacitive, ce qui peut être attribuée au processus de transfert de charge. Il est bien marqué que la valeur obtenue dans le cas du témoin est plus faible que celle obtenue dans le cas de GOS. Ce résultat traduit l'influence de l'inhibiteur sur le processus à l'interface aluminium/milieu acide.

Les paramètres électrochimiques issus des diagrammes de la figure V.16 sont illustrés dans le tableau 5.8. A partir de ce tableau, nous remarquons que l'efficacité inhibitrice passe de 78,5% à 93% respectivement en présence de GOS à 0,1 g/L et à

0,5 g/L. Nous constatons également que les valeurs de C_{dl} diminuent de $72,7 \mu\text{F cm}^{-2}$ à $6,27 \mu\text{F cm}^{-2}$ lorsque la concentration en GOS augmente. Ceci peut être attribué à la formation d'une couche protectrice à la surface de l'électrode.

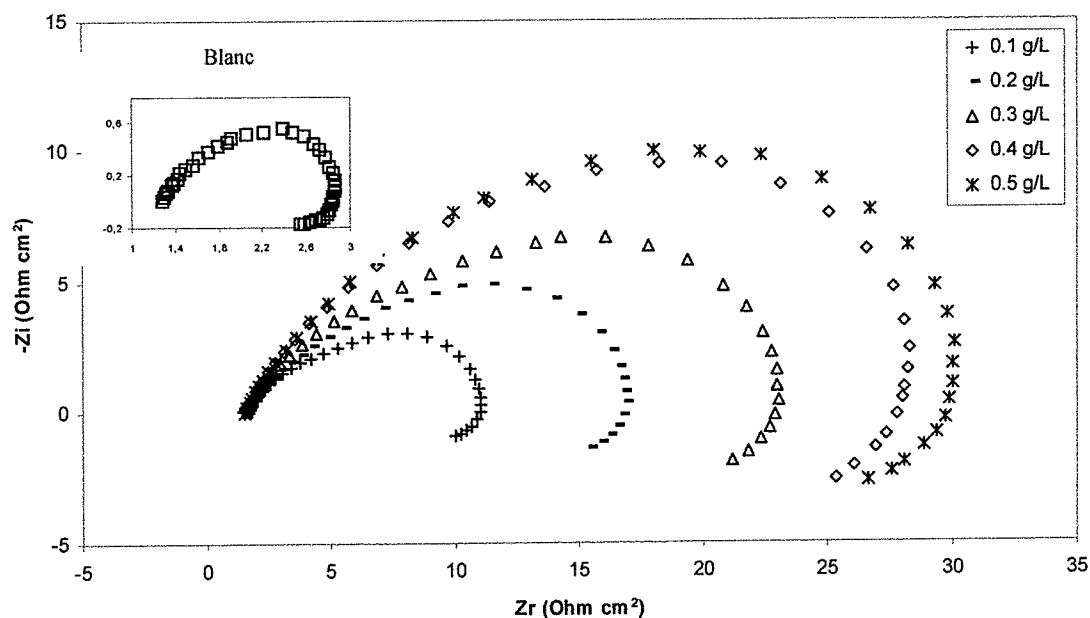


Figure 5.16 : Diagrammes de Nyquist de l'Al 2017 après 1h d'immersion dans HCl 1M contenant différentes concentrations de GOS, à 20 °C

Tableau 5.8 : Paramètres d'impédance électrochimique de l'Al 2017 après 1h d'immersion dans HCl 1M contenant différentes concentrations de GOS, à 20 °C

GOS (g/L)	E_{corr} vs SCE (mV)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	Efficacité inhibitrice (E%)	Taux de recouvrement t (θ)
Blanc	-584	2,1	72,71	-	-
0.1	-593	9,8	37,63	78,5	0,785
0.2	-596	15,9	23,47	86,7	0,867
0.3	-598	22,3	15,06	90,5	0,905
0.4	-599	27,5	6,73	92,3	0,923
0.5	-599	30,0	6,27	93,0	0,930

Les résultats indiquent que le composé GOS protège efficacement la surface métallique. Ceci est justifié par l'augmentation de la résistance de transfert de charge, la résistance de polarisation et la diminution de la capacité de la double couche qui sont à leur tour la conséquence du remplacement progressif des molécules d'eau par l'adsorption des molécules GOS à la surface métallique indiquant la diminution des sites actifs [159].

5.4.4.2. Effet de la température

La température est considérée comme l'un des facteurs les plus importants qui peuvent affecter le processus de la corrosion. L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, notamment en milieu acide a fait l'objet de plusieurs études. En effet, Radovici [160] a classé les inhibiteurs en trois groupes selon l'action de la température :

1- Inhibiteurs, dont le taux d'inhibition diminue avec l'augmentation de la température. La valeur de l'énergie d'activation E_a obtenue est plus grande que celle obtenue en absence de l'inhibiteur.

2- Inhibiteurs, dont le taux d'inhibition ne change pas avec la variation de la température. La valeur de E_a ne change pas en présence ou en absence d'inhibiteur.

3- Inhibiteurs, dont le taux d'inhibition augmente avec l'élévation de la température, tandis que la valeur de E_a diminue par rapport à celle en absence de l'inhibiteur.

Dans notre cas l'étude de l'influence de la température sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'aluminium par le GOS a été effectuée par la gravimétrie. Cette étude permet la détermination de l'énergie d'activation E_a du processus de corrosion et par conséquent, nous renseigne sur le mécanisme d'inhibition. Pour calculer les énergies d'activation, les mesures gravimétriques ont été effectuées dans une gamme de températures comprise entre 293 et 323K. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 5.9. D'après ce tableau nous constatons que la vitesse de la corrosion augmente au fur et à mesure que la température augmente et ce, en

absence et en présence de GOS. Il montre également que l'inhibiteur garde la propriété d'inhibition pour toutes les températures étudiées.

Pour déterminer l'énergie d'activation, on fait appel à l'équation d'Arrhenius [161] pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la vitesse de corrosion, la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue est une fonction linéaire de

$$v_{\text{corr}} = A \exp (-E_a / RT) \quad (5)$$

Où E_a : Représente l'énergie d'activation apparente.

A : Paramètre pré- exponentiel d'Arrhenius.

T : Température absolue.

R : Constante des gaz parfaits.

Cette relation donne un accès aux énergies d'activation. La variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue en absence et en présence de GOS est illustrée par la figure V.17. Les courbes obtenues qui se présentent sous forme de droites, obéissent à la relation d'Arrhenius. Les énergies d'activation sont déterminées à partir de ces droites d'Arrhenius en absence et en présence de l'inhibiteur GOS. Les valeurs $E_a = 85$ kJ/mol et $E_a = 133$ kJ/mol ont été obtenues sans et avec inhibiteur respectivement.

Les valeurs de E_a augmentent en présence de l'inhibiteur GOS, suggérant que la barrière d'énergie de la réaction de corrosion augmente. Cela signifie que la dissolution sera davantage bloquée sur les sites de la surface métallique [161], et cette augmentation est généralement liée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'aluminium, et que le processus d'adsorption est géré par un mécanisme physique (électrostatique) entre les groupements sulfonates et la surface du métal [162].

Tableau 5.9 : Valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité d'inhibitrice en présence et en absence différentes concentration de GOS à différentes températures.

Temperature (°K)	Concentration (g/L)	Vitesse de Corrosion (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Efficacité Inhibitrice (E%)	Taux de recouvrement (θ)
293	Blank	1,123	-	-
	0,2	0,149	86,71	0,8671
	0,3	0,106	90,56	0,9056
	0,4	0,086	92,31	0,9231
	0,5	0,068	93,98	0,9398
303	Blank	2,311	-	-
	0,2	0,431	78,35	0,7835
	0,3	0,279	85,89	0,8589
	0,4	0,230	88,01	0,8801
	0,5	0,189	89,82	0,8982
313	Blank	11,27	-	-
	0,2	2,936	73,94	0,7394
	0,3	2,241	80,11	0,8011
	0,4	1,778	84,22	0,8422
	0,5	1,534	86,38	0,8638
323	Blank	25,46	-	-
	0,2	12,98	49,00	0,4900
	0,3	11,43	55,10	0,5510
	0,4	10,24	59,76	0,5976
	0,5	9,732	61,77	0,6177

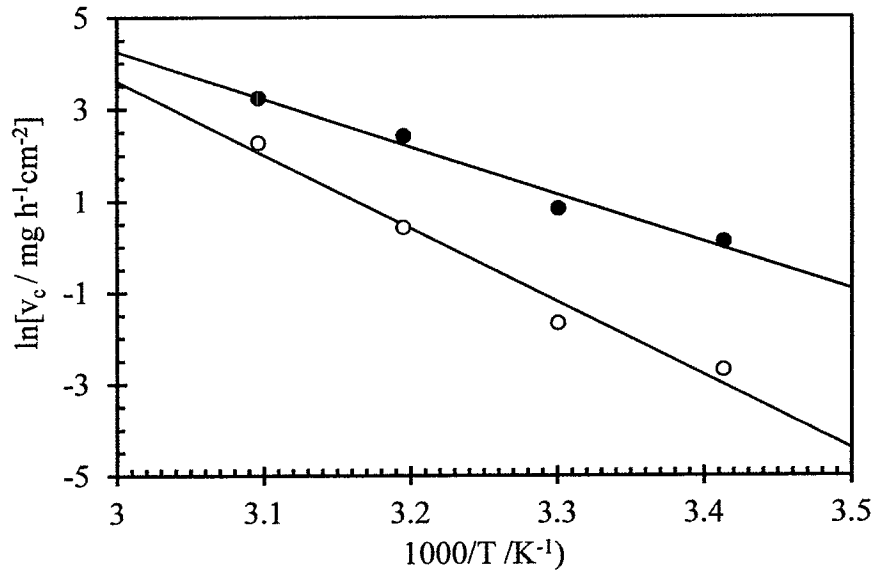


Figure 5.17 : Droites d'Arrhenius de l'Al 2017 en milieu HCl 1M : (●) Blanc; (○) 0,5 g/L de GOS

5.4.4.3. Paramètres thermodynamiques

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

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = - RT \ln(999 K) \quad (6)$$

La valeur 999 est la concentration de l'eau en solution (g.L^{-1}), et la variation de l'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) en fonction de la température (Figure V.18) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$) et l'entropie standard d'adsorption ($\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$) par l'équation de Gibbs :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{ads}} \quad (7)$$

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur GOS à différentes températures sont rassemblés dans le tableau 5.10.

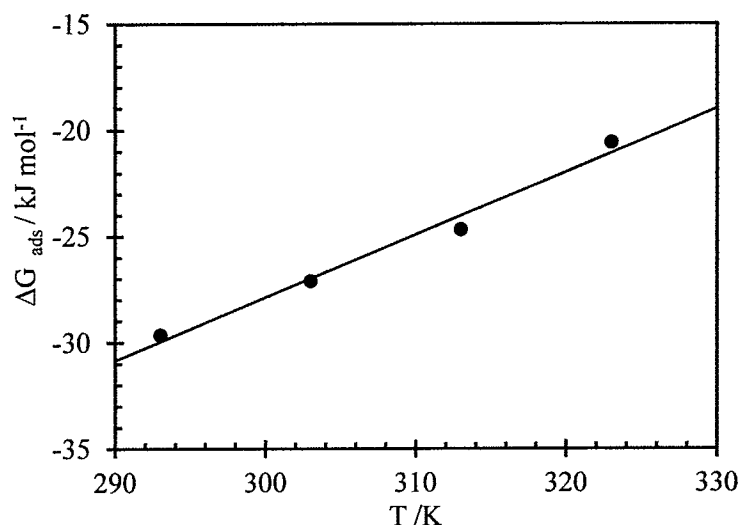


Figure 5.18 : Variation de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température

Tableau 5.10 : Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur GOS à différentes températures

Température (°K)	K (L/g)	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ (J/mol.K)
293	150,18	-29,02	-116.7	-296
303	68,54	-27,11		
313	25,26	-24,68		
323	4,69	-20,58		

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, un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 0$) peut impliquer l'adsorption physique et/ou la chimisorption [163]. Dans notre cas la valeur déterminée par extrapolation de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ est négative, indiquant que l'inhibiteur GOS est physisorbé sur la surface métallique. La valeur de $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ en présence de GOS est également négative traduisant une diminution du désordre à l'interface métal-solution pendant l'adsorption du GOS sur aluminium [164].

5.4.4.4. Analyse de la surface par microscopie

a) Analyse de la surface par microscopie optique

Les images au microscope optique ont été principalement utilisées pour la caractérisation de l'alliage d'aluminium 2017 et pour aider à la confirmation de l'effet inhibiteur de tensioactifs synthétisés. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope de marque Olympus PMG3. Les micrographies ont été acquises par l'intermédiaire du logiciel d'analyse d'images Aphélon. Le microscope possède un mode macro pour capturer des images à faible grossissement.

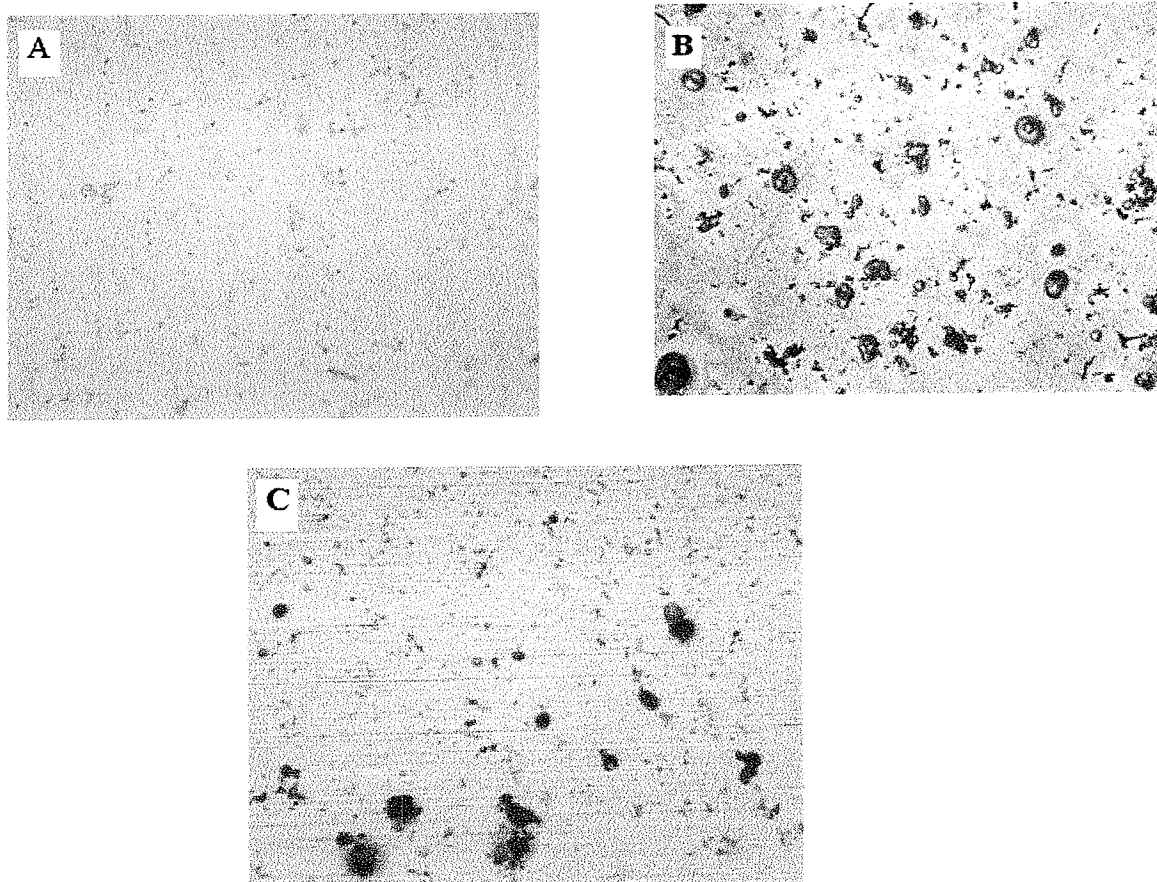


Figure 5.19 : Micrographie de la surface de l'aluminium, (A) avant immersion, (B) après 2 h d'immersion dans HCl 1M et (C) après immersion dans HCl 1M + 0.5 g/L GOS

Nos observations au microscope optique ont porté sur des échantillons de l'aluminium 2017 brut avant immersion (Figure 5.19.A), après 2 h d'immersion à

20°C dans HCl 1M seul (figure 5.19.B), et avec addition de 0.5 g/L de GOS (figure 5.19.C).

La Figure 5.19 (B) révèle la forte attaque de la surface de l'aluminium en absence de l'inhibiteur, nous remarquons des taches noires de taille importante correspondant aux piqûres de corrosion. Par contre, en présence de GOS dans les mêmes conditions expérimentales, seulement quelques piqûres de taille beaucoup moins importante sont observées sur la figure 5.19 (C), ceci montre que le GOS limite l'accès de l'électrolyte à la surface et il donne une efficacité inhibitrice importante vis-à-vis la corrosion de l'aluminium 2017.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de deux étapes consécutives. La première étape décrit la synthèse de tensioactifs anioniques à partir de quelques coupes pétrolières algériennes. Nous avons mis au point une méthode de synthèse rapide et facile, basée sur la sulfonation directe d'une variété de coupes pétrolières algériennes à savoir, Gasoil (GO), Kérosène (KE), solvant lourd (SL) et essence totale (ET) ; leurs produits sulfonés sont respectivement : Gasoil sulfoné (GOS), Kérosène sulfoné (KES), solvant lourd sulfoné (SLS) et essence totale sulfoné (ETS)

Après purification de produits synthétisés, les rendements sont calculés par rapport à la quantité initiale de la coupe pétrolière utilisée, ces résultats confirment que seuls les composés aromatiques sont sulfonés. En effet le rendement de synthèse augmente avec l'augmentation en composés aromatiques et dépend principalement à la nature de la coupe pétrolière.

La synthèse de tensioactif se fait avec l'oléum comme agent de sulfonation. Nous avons en premier lieu caractérisé les coupes pétrolières et les produits de synthèse par les techniques spectroscopiques : UV et FTIR. Les spectres UV montrent des absorbances aux alentours de $\lambda=220-280$ nm correspond à l'absorption des aromatiques. Les spectres FTIR montrent l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques de groupement SO_3H à 1228, 1091 et 1046 cm^{-1} , elles prouvent que la réaction de sulfonation a eu lieu.

La deuxième étape consiste à déterminer l'efficacité de ces tensioactifs synthétisés sur la tenue à la corrosion de l'alliage d'aluminium 2017 en milieu acide 1M, par des méthodes gravimétriques et électrochimiques à la fois stationnaire (courbes de polarisation potentiodynamique) et transitoire (mesure de l'impédance électrochimique).

L'addition des tensioactifs au milieu corrosif, à une température de 20°C, a montré que les quatre produits synthétisés possèdent un pouvoir inhibiteur

remarquable dans le milieu considéré, cela se traduit par une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Cette augmentation est d'autant plus marquée que la concentration en composé ajouté à l'électrolyte est élevée. Une comparaison de l'action de ces inhibiteurs permet de classer leur pouvoir dans le sens GOS > KES > SLS > ETS. Ce résultat prouve que l'augmentation de la longueur de la partie hydrophobe de chaînes alkyl forment une couche non polaire plus épaisse, établissant une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Ce qui conduit à un blocage du phénomène de corrosion.

Les études électrochimiques stationnaires montrent que les courbes de polarisation présentent un large domaine de linéarité indiquant que la loi de Tafel est bien vérifiée dans ce domaine, les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites parallèles, indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'aluminium se fait selon un mécanisme d'activation pure et que le mécanisme de réduction du proton n'est pas modifié par l'addition de l'inhibiteur. Les résultats d'impédances électrochimiques montrent que les diagrammes de Nyquist obtenus présentent deux boucles, une capacitive à la haute fréquence liée au transfert de charge du processus de dissolution de l'aluminium et l'autre inductive à la basse fréquence, liée aux processus de relaxations de l'espèce adsorbée sur la surface de l'électrode et au développement de la surface de la partie non recouverte. Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux a été obtenu en utilisant le circuit équivalent proposé.

Les résultats trouvés montrent que les tensioactifs synthétisés sont des inhibiteurs cathodiques en milieu chlorhydrique et le temps d'immersion n'affecte pas beaucoup l'efficacité d'inhibition, indiquant que l'inhibiteur adsorbé à la surface de l'aluminium est stable avec le temps d'immersion. En outre, il a été montré, par l'utilisation des différentes isothermes d'adsorption, que le mode d'action des inhibiteurs obéit à l'isotherme de Langmuir.

L'étude de l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur montre que l'augmentation de la température du milieu corrosif de 293 à 323K provoque une diminution de l'efficacité inhibitrice. Cette approche thermodynamique nous a permis, tout d'abord, de quantifier plusieurs paramètres thermodynamiques, à savoir,

l'énergie d'activation E_a , l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) et l'entropie standard d'adsorption (ΔS°_{ads}). Ces données montrent que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'alliage d'aluminium 2017 se fait majoritairement via des liaisons électrostatiques. Les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption impliquent que ces composés sont fortement adsorbés à la surface métallique et ceci d'une manière spontanée. Cette adsorption est facilitée par la présence des paires d'électrons sur les atomes de soufre et d'oxygène, des électrons π des noyaux aromatiques et aussi par la présence des interactions attractives entre la charge négative du groupement SO_3^- et la charge positive de l'alliage d'aluminium 2017, formant une barrière par la chaîne hydrocarbonée sur la surface de métal .

L'analyse de la surface par microscopie optique, montre que la présence de l'inhibiteur limite l'accès de l'électrolyte à la surface, en donnant une efficacité inhibitrice importante vis-à-vis la corrosion de l'alliage d'aluminium.

La comparaison des résultats obtenus dans ce travail, à travers les méthodes gravimétriques et électrochimiques stationnaires et transitoires utilisées, montre une cohérence satisfaisante.

En perspectives de ce travail, nous envisageons d'élargir notre étude sur l'inhibition de la corrosion de l'aluminium et d'autres métaux fréquemment utilisés dans l'industrie, tels que le fer et le zinc dans d'autres milieux corrosifs (HCl, H_2SO_4 , NaCl...). L'utilisation de quelques méthodes d'analyse de surface, telles que, l'XPS, le Raman,...qui conduisent à la mise en évidence des mécanismes d'inhibition et renseignent sur l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'aluminium.

REFERENCES

1. C. Vargel : Corrosion de l'aluminium. Dunod, 1999.
2. M. Pourbaix : Atlas des équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars et Cie Ed., 1963.
3. J. Barralis et G. Maeder : Précis de métallurgie - Élaboration, Structures-propriétés, Normalisation. Nathan, 2002.
4. M. Bethencourt : Behaviour of the alloy AA2017 in aqueous solutions of NaCl, Corros. Sci., 51, 518–524, 2009.
5. Z. Szklarska-Smialowska : Pitting corrosion of aluminum. Corros. Sci., 41(9), 1743–1767, 1999.
6. R. G. Buchheit : A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys. J. Electrochem. Soc., 142(11), 3994–3996, 1995.
7. T. Suter et R. C. Alkire : Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3. J. Electrochem. Soc., 148(1), B36–B42, 2001.
8. N. Birbilis et R. G. Buchheit : Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys. J. Electrochem. Soc., 152(4), B140–B151, 2005.
9. J. Li, Z. Ziqiao, J. Na et T. Chengyu : Localized corrosion mechanism of 2XXX-series Al alloy containing S(Al_2CuMg) and θ (Al_2Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1. Mater. Chem. Phys., 91(2-3), 325–329, 2005.
10. R. G. Buchheit, R. Grant, P. Hlava, B. Mckenzie et G. Zender : Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. J. Electrochem. Soc., 144(8), 2621–2628, 1997.
11. V. Guillaumin et G. Mankowski : Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. Corros. Sci., 41(3), 421–438, 1999.
12. N. Dimitrov, J. Mann et K. Sieradzki : Copper redistribution during corrosion of aluminum alloys. J. Electrochem. Soc., 146(1), 98–102, 1999.
13. J. Jorcin, C. Blanc, N. Pebere, B. Tribollet et V. Vivier : Galvanic coupling between pure copper and pure aluminum. J. Electrochem. Soc., 155(1), C46–C51, 2008.
14. M. Vukmirovic, N. Dimitrov et K. Sieradzki : Dealloying and corrosion of Al alloy 2024-T3. J. Electrochem. Soc., 149(9), B428–B439, 2002.
15. M. A. Jakab, D. A. Little et J. R. Scully : Experimental and modeling studies of the oxygen reduction reaction on AA2024-T3. J. Electrochem. Soc., 152(8), B311–B320, 2005.
16. J. Safrany : Anodisation de l'aluminium et de ses alliages. Techniques de l'ingénieur, 2001.
17. G. M. Brown et K. Kobayashi : Nucleation and growth of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA 2024-T3. J. Electrochem. Soc., 148, B457–B466, 2001.
18. W. Zhang, B. Hurllet et R. G. Buchheit : Characterization of chromate conversion coating formation and breakdown using electrode arrays. J. Electrochem. Soc., 149, B357–B365, 2002.

19. C. Le Pen : Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique et de courants thermostimulés de polymères chargés hydrodiluables pour peintures aéronautiques. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2000.
20. M. Zheludkevich, R. Serra, M. Montemor, K. Yasakau, I. M. Salvado et M. Ferreira : Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance. *Electrochim. Acta*, 51(2), 208–217, 2005.
21. C. Fiaud : Inhibiteurs de corrosion. *Techniques de l'ingénieur*, 1990.
22. C. Breslin, G. Treacy et W. Carroll : Studies on the passivation of aluminium in chromate and molybdate solutions. *Corros. Sci.*, 36(7), 1143–1154, 1994.
23. A. Kolics, A. Besing et A. Wieckowski : Interaction of chromate ions with surface intermetallics on aluminum alloy 2024-T3 in NaCl solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 148(8), B322–B331, 2001.
24. L. Gancs, A. Besing, R. Bujak, A. Kolics, Z. Nemeth et A. Wieckowski : Interaction of chromate with aluminum in NaCl solutions. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5(4), B16–B19, 2002.
25. R. McCune, R. Shilts et S. Ferguson : A study of film formation on aluminum in aqueous solutions using Rutherford backscattering spectroscopy. *Corros. Sci.*, 22(11), 1049–1065, 1982.
26. B. Shaw, G. Davis, T. Fritz et K. Olver : A molybdate treatment for enhancing the passivity of aluminum in chloride-containing environments. *J. Electrochem. Soc.*, 137(1), 359–360, 1990.
27. H. Konno, S. Kobayashi, H. Takahashi et M. Nagayama : The hydration of barrier oxide films on aluminum and its inhibition by chromate and phosphate ions. *Corros. Sci.*, 22, 913–923, 1982.
28. H. Guan et R. G. Buchheit : Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 by vanadate conversion coatings. *Corrosion*, 60, 284–296, 2004.
29. M. Iannuzzi, T. Young et G. S. Frankel : Aluminum alloy corrosion inhibition by vanadates. *J. Electrochem. Soc.*, 153(12), B533–B541, 2006.
30. M. Bethencourt, F. Botana, J. Calvino, M. Marcos et M. Rodriguez-Chacon : Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review. *Corros. Sci.*, 40(11), 1803–1819, 1998.
31. B. Hinton, N. Ryan, D. Arnott, P. Trathen, L. Wilson et B. Williams : The inhibition of aluminium alloy corrosion by rare earth metal cations. *Corrosion Australasia*, 10, 12–17, 1985.
32. D. Arnott, B. Hinton et N. Ryan : Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA 7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution. *Corrosion*, 45, 12–18, 1989.
33. F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim et H. Shih : Corrosion protection of Al alloys and Al based metal matrix composites by chemical passivation. *Corrosion*, 45, 615–629, 1989.
34. A. J. Aldykiewicz, Jr., H. S. Isaacs et A. J. Davenport : The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum-copper alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 142(10), 3342–3350, 1995.
35. A. Aldykiewicz, Jr., A. Davenport et H. Isaacs : Studies of the formation of cerium rich protective films using X-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods. *J. Electrochem. Soc.*, 143(1), 147–154, 1996.
36. A. Aballe, M. Bethencourt, F. Botana et M. Marcos : CeCl₃ and LaCl₃ binary

- solutions as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al alloy in NaCl solutions. *J. Alloys Compd.*, 323-324, 855–858, 2001.
37. D. Zhang, L. Gao et G. Zhou : Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group. *Corros. Sci.*, 46(12), 3031–3040, 2004.
 38. C. Casenave : Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen de systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromatés. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1994.
 39. C. Casenave, N. Pebere et F. Dabosi : An electrochemical impedance study of the corrosion inhibition of aluminum alloy in neutral chloride solutions. *Materials Science Forum*, 192-194, 599–610, 1995.
 40. L. Garrigues, N. Pebere et F. Dabosi : An investigation of the corrosion inhibition of pure aluminum in neutral and acidic chloride solutions. *Electrochim. Acta*, 41(7-8), 1209–1215, 1996.
 41. H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shabani, B. Aligholipour et D. Seifzadeh : The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution. *Appl. Surf. Sci.*, 252(12), 4039–4047, 2006.
 42. A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Hamitouche, R. Mehdaoui, « Inhibitive effect by extract of *Mentha rotundifolia* leaves on the corrosion of steel in 1 M HCl solution », *Res Chem Intermed* 40, 961-972, 2014.
 43. A. Khadraoui, A. Khelifa, L. Touafri, H. Hamitouche, R. Mehdaoui, « Acid extract of *Mentha pulegium* as a potential inhibitor for corrosion of 2024 aluminum alloy in 1M HCl », *J. Mater. Environ. Sci.* 4, 663-670, 2013.
 44. K. Adardour, R. Tourir, M. Elbakri, Y. Ramli, M. Ebn Touhami, H. El Kafsaoui, C. Kalounji Mubengayi, E.M. Essassi, *Res. Chem. Intermed.*, In Press, DOI 10. 1007/s11164-012-0934-x.
 45. M.M. Stefanel, B.M. Vuano, C.E Mayer, *Corros.* 57, 898 (2001) 5. N. Zazi & A. Bouabdallah & O. Aaboubi J.-P. Chopart, *J Solid State Electrochem* 14,1705, 2010.
 46. M. M. Fares, A.K. Maayta, M. M. Al-Qudah, *Corros. Sci.* 60, 112, 2012.
 47. M.A. Amin, S.S. Abd El Rehim, A.S. El-lithy, *Electrochim. Acta* 55, 5996, 2010.
 48. M.A. Quraishi, R. Sardar, D. Jamal, *Mater. Chem. Phys.* 71, 309, 2001
 49. A. Bansawal, P. Anthony, S.P. Mathur, *Br. Corros. J.* 35, 301, 2000
 50. H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, *Electrochim. Acta* 50, 3446, 2005
 51. G. Boisier, N. Portail, N. Pébère, *Electrochim. Acta* 55, 6182, 2010
 52. H. Luo, Y.C. Guan, K.N. Han, *Corr. Sci.* 54, 619, 1998
 53. S.S. Abd El Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, *Mater. Chem. Phys.* 78, 337, 2002
 54. M. Hosseini, S.F.L. Mertens, M.R. Arshadi, *Corros. Sci.* 45, 1473, 2003
 55. S.S. Abd El Rehim, M.A. Amin, S.O. Moussa, A.S. Ellithy, *Mater. Chem. Phys.* 112, 898, 2008.
 56. S.S. Abd El Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, *Corros. Sci.* 46, 5, 2004.
 57. A.K. Maayta, N.A.F. Al-Rawashdeh, *Corros. Sci.* 46, 1129, 2004.

58. R.F.V. Villamil, P. Corio, J.C. Rubim, S.M.L. Agostinho, J. Electroanalytical Chem. 535, 75, 2002.
59. A. Tizpar, Z. Ghasemi, Appl. Surf. Sci. 252, 8630, 2006.
60. D. Zhang, P. Zhang, H. Zou, G. Chu, W. Wu, Z. Zhu, L. Shao, J. Chen, Chem. Eng. Proc. 49, 508, 2010.
61. A. El-sayed, Corros. Prev. Control 43, 23, 1996.
62. B. El-Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Mater. Chem. Phys. 77, 489, 2002.
63. F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, B. Mernari, H. Eltari, J. Hetrocycl. Chem. 36, 149, 1999.
64. M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, Appl. Surf. Sci. 236, 155 (2004) 25. H. Ashassi-Sorkhabi, T.A. Aliyev, S. Nasiri, R. Zareipoor, Electrochim. Acta 52, 5238, 2007.
65. H. Ma, S. Chen, B. Yin, S. Zhao, X. Liu, Corros. Sci. 45, 867, 2003.
66. W. Scheider, J. Phys. Chem. 79, 127, 1975.
67. T. Pajkossy, J. Electroanal. Chem. 364, 111, 1994.
68. P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, Electrochim. Acta 51, 4011, 2006.
69. Q. Qu, Z.Z. Hao, L. Li, W. Bai, Y.J. Liu, Z.T. Ding, Corros. Sci. 51, 569, 2009.
70. L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros. Sci. 42, 703, 2000.
71. A. Khadraoui, A. Khelifa, Res. Chem. Intermed, 2013.
72. M. Hadi, M. R. Samarghandi, G. McKay, Chem. Eng. J. 160, 408, 2010.
73. Jakobi, G., Lohr, A., Schwuger, M.J., Jung, D., Fischer, W.K., Gerike, P., Kunstler, K., "Detergents. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Fifth ", completely, 1985.
74. Puisieux, F. et Paris, J., « Les surfactifs : principales propriétés et classification », 2^{ème} Colloque de Dermopharmacie et Cosmétologie, Paris, 1975.
75. Bouvet, P., « Procédé chimiques unitaires: Sulfonation des composés aromatiques »
Technique de l'Ingénieur J 5740
76. Salager, J.L., " Surfactifs types et usages ", laboratoire de formulation, Interface Rhéologie et Procédés, Universidad de Los Andeses Facultad de Ingenieria. Cahier FIRP N° F300-A
Module d'enseignement en phénomènes interfaciaux Vénézuéla) Version 2, Aout 2002.
77. Oldenhove de Guertechin, L., "Surfactants Classification", In: Handbook of detergents, G. Broze, Ed. Marcel Dekker Inc., New York, 7-46, 1999
78. Modler, R. F., Rene, W., and Yuka, Y., « Linear alkylate sulfonates_» CEH Marketing Research Report, février 1996. Publié by the Chemical Economics Handbook—SRI International, 1-20, 1998.
79. Lavoué, Jérôme., Bégin, Denis., Gérin, M., " La substitution des solvants par les nettoyants aqueux : Le dégraissage des métaux ", Bilans de connaissances ; ed. irsst. Université de Montréal, 14-21, 2002
80. Rahim, A., Ahmed Zaid, T. et Chitour, C.E., « Essais de sulfonation en continu d'une charge commerciale d'Alkyl benzènes dans un réacteur a film a paroi ondulée », Tome II, Alger, 10-13, 1998.
81. Puisieux, F et Seiller, M., « Galenica 5, les systèmes disperses, agents de surface et émulsions », Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 1983.
82. Berthod, Alain., «Mise au point : Structures physico-chimiques des milieux dispersés, micelles, émulsions et microémulsions », Journal de Chimie Physique, V. 80, n°5, 1983.
83. Poré, J., «Emulsions, micro émulsions, émulsions multiples », Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 2001.
84. Murry, J., « Chimie organique, les grands principes », Edition Technique et Documentation, Dunod, Paris, 161-176, 1998.

85. Bruckner, R., « Mécanisme réactionnels en chimie organique », Edition Technique et Documentation, Dunod, Paris, 167, 1999.
86. Arnaud, P., « Cours de chimie organique », 14^{ème} Edition, Bordas, Paris, 1985.
87. Puisieux, F., « Les surfactifs et les émulsionnants », Centre D'études pharmaceutiques, Paris, 1973.
88. Badawy, A.M., "Préparation and evaluation of some anionic surfactants from petroleum fractions", *Journal Tenside Detergents*, V.21, n° 5, 247-248, 1984.
89. Gilbert, Alain., « Mise au point : Structures physico-chimiques des milieux dispersés, micelles, émulsions et microémulsions », *Journal de Chimie Physique*, V. 80, n°5, 1983.
90. A. Tizpar, Z. Ghasemi, The corrosion inhibition and gas evolution studies of some surfactants and citric acid on lead alloy in 12.5 M H₂SO₄ solution, *Appl. Surf. Sci.* 252, 8630 (2006)
96. F. Kellou-Kerkouche, A. Benchettara, S. Amara, Effect of sodium dodecyl benzene sulfonate on the corrosion inhibition of Fe-1Ti-20C alloy in 0.5M H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 26–33
97. A. Ghanbarzadeh, E. Akbarinezhda, Sulfonation of base oils as corrosion inhibitor for temporary protection of steel in atmospheric environment, *Progress in Organic Coatings* 56 (2006) 39–45.
98. Sayed S. Abd El Rehim, Mohammed A. Amin, S.O. Moussa, Abdallah S. Ellithy, The corrosion inhibition of aluminum and its copper alloys in 1.0M H₂SO₄ solution using linear-sodium dodecyl benzene sulfonate as inhibitor, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 898–906.
99. G. Hefter, N. North et S. Tan : Organic corrosion inhibitors in neutral solutions; Part I - Inhibition of steel, copper, and aluminum by straight chain carboxylates. *Corrosion*, 53, 657–667, 1997.
100. Bayoumi, Sodium dodecylsulfate_ benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes in chloridric acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 535 (2002) 75_83.
101. H. Ashassi-Sorkhabi, Inhibiting effects of some synthesized organic compound on the corrosion of St-3 in 0.1N H₂SO₄ solution, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5238–5241.
102. Dourna Asefia, Niyaz Mohammad Mahmoodib, Mokhtar Aramic, Effect of nonionic co-surfactants on corrosion inhibition effect of cationic gemini surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 355 (2010) 183–186.
103. M.A. Migahed, E.M.S. Azzam, A.M. Al-Sabagh, Corrosion inhibition of mild steel in 1 M sulfuric acid solution using anionic surfactant, *Materials Chemistry and Physics* 85 (2004) 273–279.
104. R. Fuchs-Godec, Effects of surfactants and their mixtures on inhibition of the corrosion process of ferritic stainless steel, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2171–2179.
105. H. Gao, Q. Li , Y. Dai, F. Luo, H.X. Zhang, High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science* 52 (2010) 1603–1609.
106. A.M. Abdel-Gaber, E. Khamis, H. Abo-Eldahab, Sh. Adeel, Novel package for inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions, *Materials Chemistry and Physics* 124 (2010) 773–779.

107. P.C. Goonetilleke, D. Roy, Relative roles of acetic acid, dodecyl sulfate and benzotriazole in chemical mechanical and electrochemical mechanical planarization of copper, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2696–2707.
108. Susai Rajendran, S. Mary Reenkala, Noreen Anthony, R. Ramaraj, Synergistic corrosion inhibition by the sodium dodecylsulphate–Zn²⁺ system, *Corrosion Science* 44 (2002) 2243–2252.
144. Xianghong Li, Shuduan Deng, Hui Fu, Guannan Mu, Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and anionic surfactant, *Corrosion Science* 50 (2008) 2635–2645.
145. Xianghong Li, Shuduan Deng, Hui Fu, Guannan Mu, Synergistic inhibition effect of rare earth cerium(IV) ion and sodium oleate on the corrosion of cold rolled steel in phosphoric acid solution, *Corrosion Science* 52 (2010) 1167–1178.
146. Dourna Asefi, Mokhtar Arami, Niyaz Mohammad Mahmoodi, Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium, *Corrosion Science* 52 (2010) 794–800.
147. Dourna Asefi, Niyaz Mohammad Mahmoodi, Mokhtar Arami, Effect of nonionic co-surfactants on corrosion inhibition effect of cationic gemini surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 355 (2010) 183–186.
148. M.A. Deyaba, S.S. Abd El-Rehim, S.T. Keera, Study of the effect of association between anionic surfactant and neutral copolymer on the corrosion behaviour of carbon steel in cyclohexane propionic acid, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 348 (2009) 170–176.
149. R. Fuchs-Godec, Effects of surfactants and their mixtures on inhibition of the corrosion process of ferritic stainless steel, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2171–2179.
150. M.A. Migahed, M. Abd-El-Raouf, A.M. Al-Sabagh, H.M. Abd-El-Bary, Effectiveness of some non ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil fields, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4683–4689.
151. Nabel A. Negm*, Mohamed F. Zaki, Corrosion inhibition efficiency of nonionic Schiff base amphiphiles of *p*-aminobenzoic acid for aluminum in 4N HCL, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 322 (2008) 97–102.
152. A. Hadj Ziane « synthèse des tensioactifs anioniques à partir de coupes pétrolières algériennes caractérisation et application en récupération assistée du pétrole », thèse de Magister, Université de Blida, 1994.
153. Di Zhang, Peng-Yuan, Application of HIGEE process intensification technologie in synthesis of petroleum sulfonate surfactant, *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 508-513.
154. Di Zhang, Peng-Yuan Syntesis of Petroleum Sulfonate Surfactant by Different Sulfonating Agent, *Chinse Journal of Chemical Engineering*, 18 (5) 848-855 (2010).
155. L. Garrigues, N. Pebere et F. Dabosi, *Electrochim. Acta*, 41(7-8), 1209–1215, 1996.
156. H. Ma, S. Chen, B. Yin, S. Zhao, X. Liu, *Corros. Sci.* 45, 867, 2003.
157. W. Scheider, *J. Phys. Chem.* 79, 127, 1975.
158. T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.* 364, 111, 1994.
159. J. A. Gonzalez, V. Lopez, E. Otero et A. Bautista, *J. Electrochem. Soc.*, 147(3), 984–990, 2000.
160. J. A. Gonzalez, V. Lopez, A. Bautista, E. Otero et X. R. Novoa, *J. Appl. Electrochem.*, V29(2), 229–238, 1999.
161. H. Guan et R. G Buchheit, *Corrosion*, 60, 284–296, 2004.
162. V. Guillaumin et G. Mankowski, *Corros. Sci.*, 41(3), 421–438, 1999.
163. L. Hao et B. R. Cheng, *Metal Finishing*, 98(12), 8–10, 2000.

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

PUBLICATIONS

1. **R. Mehdaoui**, A. Khelifa, O. Aaboubi , «Inhibiting effect of some synthesized surfactants from petroleum oils on the corrosion of aluminium in hydrochloric acid solution», **Res Chem Intermed DOI 10.1007/s11164-013-1222-0, Avril 2013.**

2. A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Hamitouche, **R. Mehdaoui**, «Inhibitive effect by extract of *Mentha rotundifolia* leaves on the corrosion of steel in 1 M HCl solution », **Res Chem Intermed 40 (2014) 961-972.**

3. A. Khadraoui, A. Khelifa, L. Touafri, H. Hamitouche, **R. Mehdaoui**, « Acid extract of *Mentha pulegium* as a potential inhibitor for corrosion of 2024 aluminum alloy in 1M HCl », **J. Mater. Environ. Sci. 4 (2013) 663-670**

4. M. Belayachi, H. Serrar, A. Zarrouk, **R. Mehdaoui**, H. Oudda, « Investigation of inhibition effect of 2,8-bis(4-chlorophenyl)-3-hydroxy-4,6-dioxo-4,6-dihydropyrimido[2,1-b][1,3]thiazine-7-carbonitrile on carbon steel corrosion in HCl solution », **Scholars research library 4 (2013) 208-217.**

5. S.Moulay, **R.Mehdaoui**, «Hydroquinone/catechol-bearing polyacrylic acid: redox polymère », **J. Reactive and Functional polymers 61 (2004) 264-275.**

6. S.Moulay, **R.Mehdaoui**, «Poly(methacrylic acid)-Bound DihydroxybenzeneUnits : Redox Polymers», **J. Applied Polymer Science 100 (2006) 954-961.**

7. A. Khadraoui, A. Khelifa, H. Boutoumi, H. Hamitouche, **R. Mehdaoui**, « Adsorption and inhibitive properties of *Ruta chalepensis* L. Oil as green Inhibitor of steel in 1M hydrochloric acid Medium», **Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 3334-3348**

COMMUNICATIONS

1. **R. Mehdaoui**, A. Khelifa, A. Hadj Ziane, « Synthèse des inhibiteurs anioniques de corrosion à partir d'une variété de coupes pétrolières algériennes : application à la corrosion de l'acier X52 ». **8ème Congrès de la Société Algérienne de Chimie. Béjaïa, 26-27-28 Mai.2009.**

2. **R. Mehdaoui**, A. Khelifa, H. Boutoumi, A. Hadj Ziane, A. Khadraoui « Etude de l'effet inhibiteur de tensioactif synthétisés à base de plat format contre la corrosion de l'acier ». **2ème Congrès international de la corrosion. Tunisie, 03-06 Novembre 2010.**

3. **R. Mehdaoui**, A. Khelifa, A. Khadraoui, «Inhibition de la corrosion de l'aluminium 2017 au moyen des inhibiteurs anioniques en milieu chlorure ». **5ème Conférence Francophone sur les Spectroscopies d'Electrons XPS. Louvain-la-Neuve, Belgique, 23-25 Mai 2012.**

4. **R. Mehdaoui**, A. Khelifa, O. Aaboubi , «EIS studies of anionic surfactants inhibiting effect of Al-2017 corrosion in HCl aqueous solutions ». **9th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS2013), Okinawa, Japon, 16-21 Juin 2013.**