

République Algérienne Dsémocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de DJILALI BOUNAAMA DE KHEMIS MILIANA



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Technologie

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention de diplôme

Master

En

Génie Des Procédés

Spécialité :

Génie Pharmaceutique

Titre :

***Etude du pouvoir inhibiteur d'un composé organique
synthétisé (Quinoxaline) vis-à-vis de la corrosion acide
de l'acier***

Réalisé par :

Melle : NASRI Khadidja

Melle : MAGRAOUI Samira

Soutenu le : 24/05/2017

Devant les le jury composé de :

Présidente : Mm BOUSSAHA

Encadreur : Mr KHADRAOUI

Examineur : Mr TOUAFRI

Année Universitaire 2016/2017

Dédicace

Merci Allah "mon dieu" de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire " Ya Hay ya Kayoum "

Je dédie ce travail à l'esprit de ma chère mère Allah yerhamha Je souhaite de tout mon cœur si elle était avec moi aujourd'hui

A mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des études « Que dieu le garde et le protège »

A ma chère et adorable sœur: Asma, je te souhaite une vie pleine de bonheur et de succès.

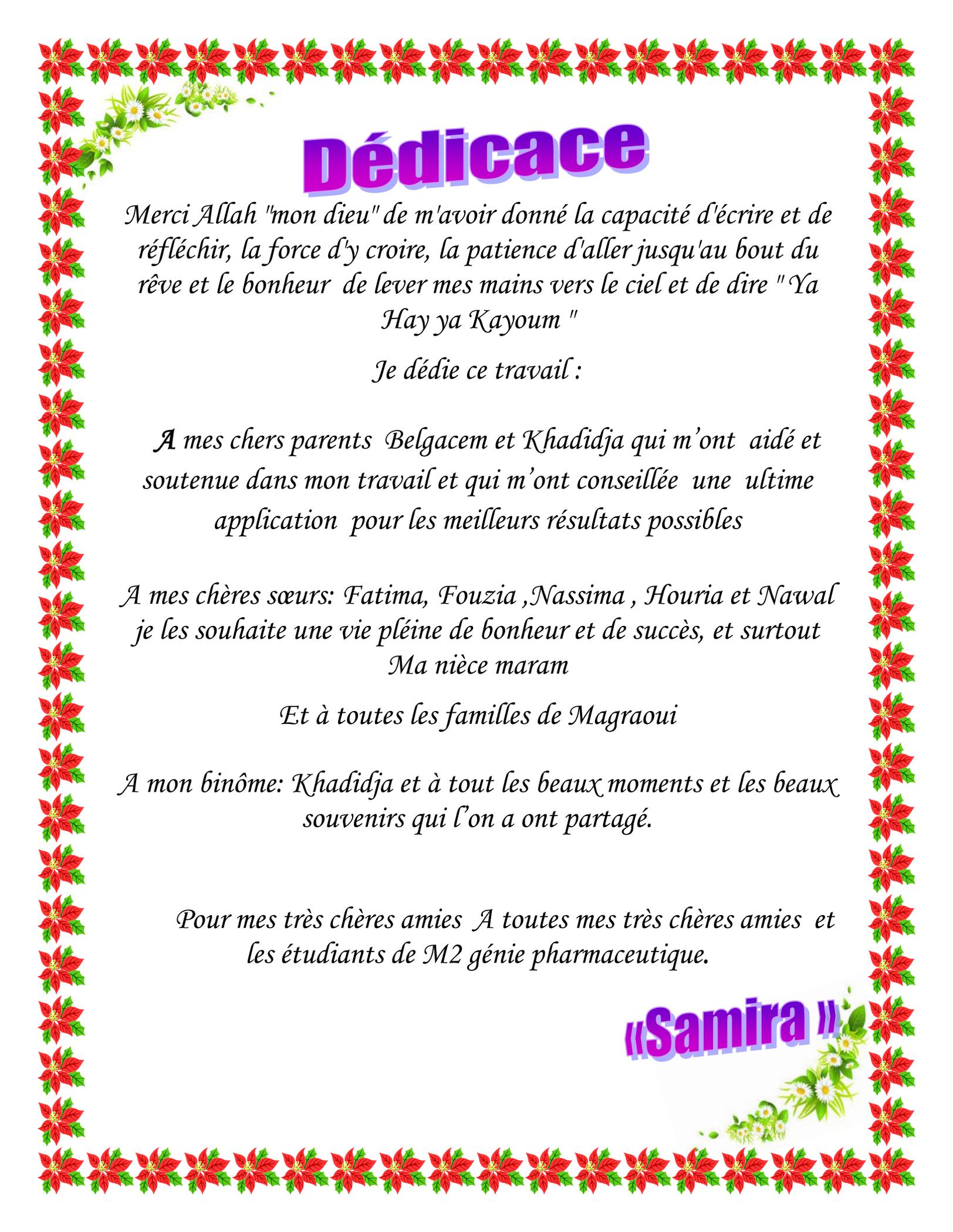
A mes Petits frères: Noureddine et Farouk.

A mon binôme: samira et les beaux moments et les beaux souvenirs qui on a partagé.

A toutes mes amies sans exception et surtout les étudiants de M2 génie pharmaceutique.

A tous ceux qui me sont chères.

«Khadidja »



Dédicace

Merci Allah "mon dieu" de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire "Ya Hay ya Kayoum "

Je dédie ce travail :

A mes chers parents Belgacem et Khadidja qui m'ont aidé et soutenue dans mon travail et qui m'ont conseillée une ultime application pour les meilleurs résultats possibles

*A mes chères sœurs: Fatima, Fouzia ,Nassima , Houria et Nawal je les souhaite une vie pléine de bonheur et de succès, et surtout
Ma nièce maram*

Et à toutes les familles de Magraoui

A mon binôme: Khadidja et à tout les beaux moments et les beaux souvenirs qui l'on a ont partagé.

Pour mes très chères amies A toutes mes très chères amies et les étudiants de M2 génie pharmaceutique.

«Samira»

Remerciement

A ALLAH LE DIEU a absolu qui se révèle, le miséricordieux Le Tout-Pardonnant, celui qui étend sa générosité et Sa miséricorde, le majestueux, qui s'attribue la grandeur du pouvoir et la gloire de sa dignité, qui nous a donné tout le courage pour commencer et continué à réaliser ce travail.

On tient à exprimer nos plus profondes reconnaissances à :

Dr. KHADRAOUI .AEK qui nous a fait l'immense honneur de nous accepter pour diriger ce travail. On le remercie pour son soutien et ces précieux conseils qui nous ont apportée motivation, encouragement durant la préparation de ce mémoire, et pour tout son dynamisme, ses compétences scientifique qui nous permis de mener à bien cette étude.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'analyse, Faculté des Sciences et de la Technologie, nous remercions le responsable du laboratoire

Mr. CHAOUCHI Med.

Nous tenons à remercier monsieur **HACHAMA .K** et monsieur **HELLAL .AEK** pour

Leurs aides

Nous remercions également les membres de jury ; président et examinateurs qui ont bien voulu assister, examiner et juger ce travail.

Nous tenons à remercier également l'ensemble du personnel et enseignants de l'université de **DJILALI BOUNAAMA DE KHEMIS MILIANA** essentiellement « le **département de Technologie** » pour leurs soutiens et leurs précieux conseils qui nous ont encouragés durant tout le cursus universitaire, n'oublions pas **la promotion 2017**.

Khadija et samira

يهدف هذا العمل الى تثبيط تآكل الفولاذ في وسط لحمض هيدروكلوريك (M 1) الكينوكساليين. يمكن ان تستخدم لحماية المعدن من تآكل بمعدلات تثبيط مرضية , كما يمكن استخدام المثبطات لحماية المعدن الصلب من .
قد تمت دراسة تأثير تركيز هذه المركبات على تآكل الفولاذ في الوسط لحمض هيدروكلوريك (M 1) قياسات فقد الوزن , و نوقش تأثير درجة الحرارة و المدة الزمنية على فاعلية هذه المثبطات , وقد تم اقتراح آليات امتزاز هذه نظرية الكثافة الوظيفية
كلمات المفتاحية : تثبيط التآكل، الفولاذ، الوسط الحمضي.

RESUME

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl (1M) par des inhibiteurs synthétisés, ces inhibiteurs pourraient être utilisés pour prévenir la corrosion de l'acier avec des taux d'inhibition acceptables.

L'effet de l'addition de ces composés sur la corrosion de l'acier en milieu acide HCl (1M) a été étudié en utilisant les mesures de pertes de poids.

L'effet de la concentration des substances étudiées ainsi que l'influence de la température la durée du temps d'immersion sur leurs comportements inhibiteurs ont été abordés. Des mécanismes d'adsorption de ces composés à la surface de l'acier ont été proposés. On a fait une étude de DFT sur l'inhibiteur de quelque paramètre tel que HOMO et LUMO.

Mots clés : Inhibiteur de corrosion, acier, Acide. DFT .HOMO .LUMO

ABSTRACT

This work is devoted to the corrosion inhibition of steel in 1M HCl acid medium by synthetics inhibitors; these compounds could be used to prevent the corrosion of steel with satisfactory inhibition rates.

The effect of the addition of these compounds on the corrosion of mild steel in acidic (1M) HCl has been studied using measurements of weight loss; the effect of the concentration of studied substances, as well as the influence of temperature on their behavior inhibitors was discussed.

The effect of addition of these compounds on the corrosion of steel in 1M HCl acid media was studied using the weight loss measurements. The effect of the concentration of substances was studied; the influence of temperature and immersion time on their inhibitory behaviors was discussed. Adsorption mechanisms of these compounds to the surface of the steel have been proposed. A DFT study was carried out on the inhibitor of some parameter such as HOMO and LUMO.

Keywords: Inhibitor, steel, acid, DFT, HOMO, LUMO

Abréviation et notation

C : Concentrations

°C : Degré Celsius

Dm : la différence entre la masse initiale M1 et la masse finale M2 en mg

Ea : énergie d'activation

E : efficacité inhibitrice en %

E= (E_{HOMO}-E_{LOMO}): le gab d'énergie

g : Gramme

HCl : Acide chlorhydrique

HOMO : Orbital moléculaire occupé le plus élevé)

K_{ads} : la constante d'équilibre d'adsorption

K : kelvin

KI : iodure de potassium

LUMO: Orbital moléculaire inoccupé le plus bas

L : Litre

M : Molaire

m : masse molaire

min : Minute

mg : milligramme

ml : millilitre

ppm : partie par million

µm: Micro mètre

% : Pourcentage

S : surface totale de l'échantillon en (cm²),

t : temps en h

W₀ : vitesse de corrosion sans inhibiteur

W_{inh} : vitesse de corrosion avec inhibiteur

S : L'entropie est une fonction d'état qui sert à mesurer le degré de désordre d'un système
joule/ kelvin (j/k)

G :énergie libre d'adsorption en kj/k

H : la fonction enthalpie correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique kj/k.

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Teneur en masse des éléments présents dans l'acier.....	28
Tableau IV.1 : vitesse de la corrosion et efficacité inhibitrice dans HCl (1M) avec et sans addition de quinoxaline à 303 K par gravimétrie	32
Tableau IV.2 : Vitesses de corrosion et efficacités d'inhibition en absence et en présence de différentes concentrations de quinoxaline à différentes températures.....	35
Tableau IV.3 :Paramètres d'activation de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de 70 ppm de quinoxaline	38
Tableau IV.4 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de quinoxaline sur la surface de l'acier à différentes températures	43
Tableau IV.5 : L'effet s'nergie sur les Vitesses de corrosion et efficacités d'inhibition en présence 70 ppm quinoxaline et de différentes concentrations de KI à différentes températures.....	44
Tableau V.1 : Les paramètres quantiques calculés pour l'inhibiteur quinoxaline.	49
Tableau V.2 : La charge de mulliken d'atome présente dans l'inhibiteur de quinoxaline	51

Liste des figures

Figure I.1. : Corrosion uniforme	04
Figure I.2: Représentation schématique d'une pile de corrosion.	05
Figure I.3: Corrosion Caverneuse	05
Figure I.4: corrosion par piqûres	06
Figure I.5: Schéma du processus de corrosion par piqûres (amorçage).....	06
Figure I.6: Corrosion Inter granulaire	07
Figure I.7: Corrosion sous contrainte	07
Figure I.8: Corrosion et dissolution sélective.....	08
Figure I.9 : Réactions électrochimiques à l'interface métal/solution	09
Figure I.10: Interface métal- solution. Le double couche	09
Figure II.1: Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	15
Figure II.2: Diagramme d'Evans en présence de l'inhibiteur : cathodique, anodique ou mixte	16
Figure II.3: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	29
Figure III.1. Photos représentant l'acier utilisé	26
Figure.III.2. structure chimique de quinoxaline	30
Figure.III.3. : synthèse de quinoxaline	30
Figure III.4. : Photos représentant la Solution inhibitrice quinoxaline.....	31
FigureIII.5: photos représentant les dispositif Expèrimental de la technique de masse perdue.....	33
Figure.IV.1. variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de quinoxaline a 303K	35
Figure .IV.2. Isotherme d'adsorption de Langmuir de quinoxaline à 303 K	36
Figure.IV.3. Droites d'Arrhenius de l'acier pour différentes concentrations de la quinoxaline dans HCl 1M.....	40
Figure.IV.4. Courbes de $\ln(W/T)$ en fonction de $1/T$ pour différentes concentrations de quinoxaline dans HCl 1M.....	40
Figure. IV.5. Isotherme de Langmuir de l'adsorption de quinoxaline pour différentes températures, à la surface de l'acier en milieu HCl 1M.....	43

Liste des figures

Figure.IV.6 Isotherme de Langmuir de l'adsorption quinoxaline G en fonction de températures.....	43
Figure.V.1. structure optimisé de la molécule quinoxaline	52
Figure. V.2. Répartition de la densité HOMO et LUMO d'inhibiteur de quinoxaline....	52

Table des matières

Dédicace

Remerciement

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale..... 01

Chapitre I: Généralité sur la corrosion

I.1.Introduction..... 03

I.2.Définition De La Corrosion..... 03

I.3.Types De Corrosion (Caractérisation Suivant Le Mode D'action Du Milieu)..... 03

I.3.1.Corrosion Chimique (Sèche)..... 03

I.3.2.Corrosion Biochimique..... 04

I.3.3. Corrosion Erosion, Par Frottement Ou Par Cavitation..... 04

I.3.4.Corrosion Electrochimique..... 05

I.4.Les Formes De Corrosion..... 06

I.4.1. Corrosion Uniforme..... 06

I.4.2.Corrosion Galvanique..... 07

I.4.3.Corrosion Caverneuse..... 07

I.4.4. Corrosion Par Piqures..... 08

I.4.5. Corrosion Inter granulaire..... 08

I.4.6.Corrosion Sous-Contrainte..... 09

I.4.7.Corrosion Et Dissolution Sélective..... 10

I.4.8.Corrosion Par Frottement..... 10

I.5. Environnements Corrosifs..... 10

I.6. Aspects Electrochimiques De La Corrosion..... 10

I.6.1. Nature Electrochimique De La Corrosion..... 10

I.6.2. Réaction Electrochimiques De La Corrosion..... 11

I.6.3. Double Couche Electrique..... 12

I.7. Les Facteurs Qui Influencent La Corrosion..... 13

I.7.1. Facteurs Lie Au Milieu..... 13

I.7.1.1. Influence De L'oxygène..... 13

Table des matières

I.7.1.2. Influence Du PH.....	13
I.7.1.3.Salinité.....	14
I.7.1.4.Température.....	14
I.7.2.Facteur Métallurgiques.....	14
 Chapitre II : Lutte Contre La Corrosion Par L'utilisation D'inhibiteurs	
Ii.1. Introduction.....	15
Ii.2.Historique.....	15
Ii.3.Définition.....	15
I.4. Conditions D'utilisation	16
I.4.1. Fonctions Essentielles	16
II.4.2.Utilisation Industrielles Courantes.....	16
II.5.Les Classes D'inhibiteur	17
II.6. Nature Des Molécules De L'inhibiteur.....	17
II.6.1.Les Inhibiteurs Organiques.....	17
II.6.2.Les Inhibiteurs Minéraux.....	17
II.7. Mécanismes D'action Electrochimique	18
II.7.1.Inhibiteurs Anodiques	18
II.7.2.Inhibiteurs Cathodiques.....	19
II.7.3.Inhibiteurs Mixtes.....	19
II.8.Inhibition De La Corrosion Par Les Composes Organiques En Milieu Acide	20
II.8.1. Quelques Exemples Des Recherches Et Des Travaux Utilisant Des Inhibiteurs Synthétisés Utilisent Pour La Lutte Contre La Corrosion	21
II.9. Type d'adsorption.....	22
II.9.1.Adsorption Physique (Physisorption)	22
II.9.2.Adsorption Chimique (Chimisorption)	23
II.9.3.Isothermes D'adsorption.....	23
II.9.3.1.Isotherme De Langmuir	24
II.9.3.2. Sotherme Detemkin.....	24
II.9.3.3.Isotherme De Frumkin.....	24
II.10.Relation Entre La Structure Moléculaire Des Inhibiteurs Et Efficacité inhibitrice	25
II.11. Pouvoir Protecteur Des Films Formes.....	27
II.12.Domaines D'application Des Inhibiteurs.....	27

Table des matières

Chapitre III : Techniques Et Conditions Expérimentales

III.1.Introduction	28
III.2.Méthodes Quantitatives	28
III.2.1.Gravimétrie	28
Iii.2.1.1.Avantages Et Inconvénients De La Gravimétrie	28
- A. Avantages.....	28
- B. Inconvénients.	28
III.3.Procédure Expérimentale.....	29
III.3.1. Polissage.....	29
III.4. Préparation Des Solutions.....	29
III.4.1.Solutions Electrolytiques	29
III.4.2. Solutions Inhibitrices	30
a. Synthèse quinoxaline.....	30
b. Mode opératoire de la solution inhibitrice	31
III.5 .Echantillons Utilise	31
III.6 .Techniques Expérimentales et méthode de calculs	32
III.6.1. Manipulation De La Technique De La Masse Perdue	32
III.6.2. Manipulation	32

Chapitre IV : Inhibition De La Corrosion Par Le Quinoxaline

IV.1 Introduction.....	34
IV.2 Influence De La Concentration Des Inhibiteurs	34
IV.2.1 Methode Gravimetrique	34
IV.2.2 Etude de L'adsorption A 303 K.....	35
IV.3 Influence De La Temperature.....	36
IV.3.1 Influence De La Concentration A Differentes Temperatures.....	36
IV.3.2 Influence De La Temperature Sur Les Isothermes D'adsorption	42
IV.4 Effet De Synergie.....	44
IV. 5 Modes D'action De L'inhibiteur.....	47

Table des matières

Chapitre V : La Théorie De Fonctionnelle De La Densité

V.1. Introduction	48
V.2. Corrélation Entre La Structure Moléculaire Et L'activité Inhibitrice.....	48
V.3. Les Energies Des Orbitales Moléculaires HOMO Et LUMO.....	49
V.4. Résultat Et Discussions.....	50
V.4.1. Étude Computationnelle.....	51
Conclusion générale	55

Introduction générale

La corrosion est un fléau technologique dont les ravages ont été particulièrement importants depuis l'utilisation massive des alliages de fer : on a estimé une perte à 15 % de la production annuelle d'acier ou encore 5 tonnes/seconde. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion.

La corrosion des métaux est dans la grande majorité des cas, une réaction électrochimique (oxydoréduction) qui fait intervenir le métal et son environnement.

En service, les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux ; comme il a été déjà mentionné ci-dessus le processus de la corrosion entraîne une destruction des matériaux métalliques .

Il est connu que la plupart des aciers, est susceptible d'être détruit par la corrosion, c'est-à-dire par réaction chimique ou électrochimique avec le milieu environnement. C'est pourquoi les scientifiques se sont depuis longtemps intéressés à l'étude de la corrosion de ces matériaux dans différents milieux réactionnels [1].

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion).

L'usage des inhibiteur chimique est l'un des moyens pratiques, permettant d'assurer une protection convenable [1,2], des différents composés chimiques de synthèse, organique ou inorganique, sont utilisés comme structures de fonction polaires d'hétéroatomes (S, O, N, etc.), d'hétérocycle et / ou des électrons [4.5], considérées comme responsables du processus d'adsorption de ces inhibiteurs conduisant au blocage des sites actifs de corrosion a la surface métallique [6].

Les nouvelles directives concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que l'utilisation d'inhibiteurs organiques a été largement plébiscitée au cours de cette dernière décennie.

Introduction générale

La demande grandissante de l'utilisation d'inhibiteurs incite de nombreuses entreprises à s'engager sur ce marché socio-économique. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent en termes de protections métallique et environnementale [1].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'obtention d'une solution inhibitrice d'un composé organique synthétisé et à l'étude de son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier dans le milieu acide HCl 1M ; l'action inhibitrice est évaluée à l'aide des mesures pondérales.

Le travail sera présenté en cinq chapitres :

Le premier chapitre, purement théorique, est consacré aux différentes connaissances relatives au phénomène de la corrosion, les différents types et formes.

Le deuxième chapitre, présente un rappel des connaissances du processus de la protection contre la corrosion. Une description des différents types de la lutte, ainsi que la présentation des inhibiteurs comme des moyens efficaces pour la lutte contre la corrosion. Ces approches seront utilisées pour l'exploitation des résultats expérimentaux.

Dans le troisième chapitre, nous intéressons à la préparation des échantillons (électrodes), par plusieurs méthodes, et la préparation de la substance inhibitrice, ainsi qu'une présentation de la méthode d'évaluation de la vitesse de corrosion.

Le quatrième chapitre, consacré à l'étude de l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier, en milieu acide chlorhydrique, en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur. L'effet de la température et de synergie sur le pouvoir inhibiteur de ce composé organique (quinoxaline) seront étudiés.

Le cinquième chapitre consacré à une étude DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité) de quelques propriétés de l'inhibiteur quinoxaline. Nous terminons notre étude par une conclusion générale.

I.1.Introduction :

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc...) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant [1].

La corrosion d'un métal ou d'un alliage ; pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc..., peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, corrosion électrochimique ou corrosion bactérienne.[1].

I.2.Définition de la corrosion :

La corrosion est une dégradation d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux à l'air ou dans l'eau, telles la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton) [1].

I.3.Types de corrosion (caractérisation suivant le mode d'action du milieu) :

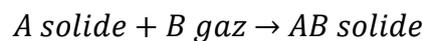
Généralement, on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

I.3.1.Corrosion chimique (sèche) :

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre deux phases l'une est solide (le métal) l'autre est gazeuse. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec un milieu ambiant en absence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique exclue le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement.

L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique CO_2 et sulfureux SO_2 , hydrogène sulfureux H_2S etc...) ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO_2

On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire. L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



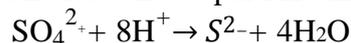
Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, parce que généralement elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution aqueuse [2].

I.3.2. Corrosion biochimique:

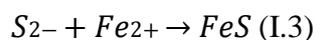
C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types :

A/Chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et qui résulte la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

B/Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc une dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



C/Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains composants du milieu ambiant par des bactéries. En résultat il forme des piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène [2].

I.3.3. Corrosion érosion, par frottement ou par cavitation:

Dans ce cas les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface de métal, généralement il diminue la vitesse de la corrosion.

Cette couche peut être supprimée en certains points par abrasion du métal provoqué par le mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient, il y a une accélération de la corrosion.

Dans le cas de la corrosion par frottement lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et qu'elles se déplacent l'une par rapport à l'autre, leurs surfaces peuvent se détériorer rapidement et devenir impropres aux mouvements ultérieurs.

Pour que la corrosion par frottement puisse apparaître, il faut simultanément:

- l'existence d'une pression de contact entre les deux métaux.
- la présence de vibrations.
- l'existence d'un glissement entre les deux surfaces.
- La présence d'oxygène.

La corrosion par cavitation est due à la présence des bulles de vapeurs qui se forment dans une canalisation, ou au voisinage d'une pièce tournante par suite de l'augmentation locale de la vitesse du liquide où la pression statique devient inférieure à la tension de vapeur du liquide, il en résulte un violent martèlement de la surface métallique et une destruction locale du film de corrosion protecteur, la corrosion peut donc se développer à nouveau[2].

I.3.4. Corrosion électrochimique :

Le phénomène de cette corrosion est le plus important, elle se manifeste lorsqu'un réactif est liquide ou il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique on a : $A \text{ solide} + B \text{ liquide} \rightarrow AB \text{ solide}$

En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent à celui de la matrice.

C'est à dire les métaux ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des inclusions Oxydes, sulfures etc. ou bien des régions écrouis donc les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des microcathodes et des microanodes en court-circuit, c'est à dire constituant des couples électriques(piles).

Lorsqu'une électrode composite est immergée dans un électrolyte, ce qui est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant alimenté par les piles locales [3].

I.4.les formes de corrosion :

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. Il existe une large classification des diverses formes (1-8) de corrosion:

I.4.1. corrosion uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement). C'est la forme la plus courante.

Exemples :

- Oxydation et passivité anodiques
- polissage chimique et électrochimique [4].



Figure.I.1: Corrosion uniforme

I.4.2. corrosion galvanique:

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une, pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif subit une corrosion accélérée par l'autre métal [4].

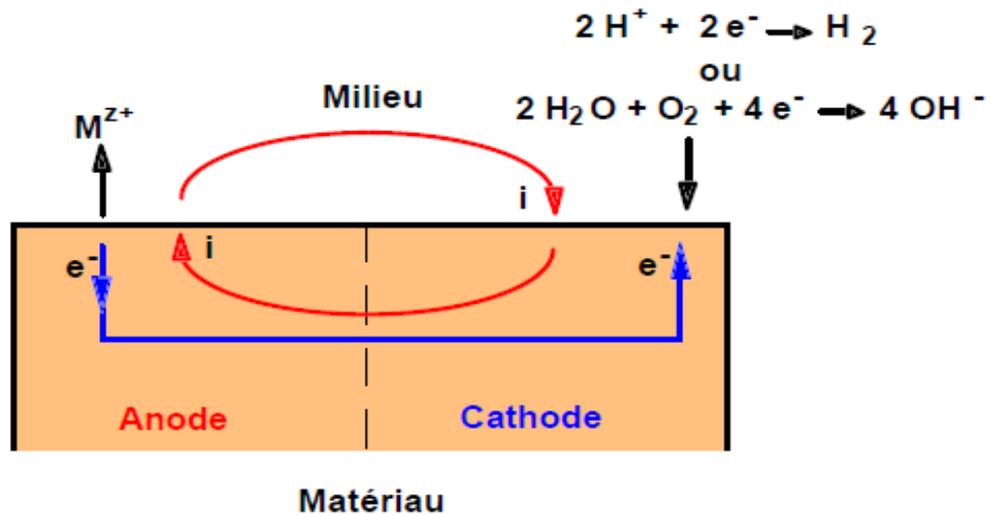


Figure. I.2 : Représentation schématique d'une pile de corrosion

I.4.3. Corrosion caverneuse :

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnants dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints, à l'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient, etc. C'est une attaque électrochimique par "aération différentielle" qui se prolonge par une ou des réactions secondaires [5].



Figure .I.3: Corrosion Caverneuse

I.4.4. Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, etc.) [5].



Figure I. 4: corrosion par piqûres

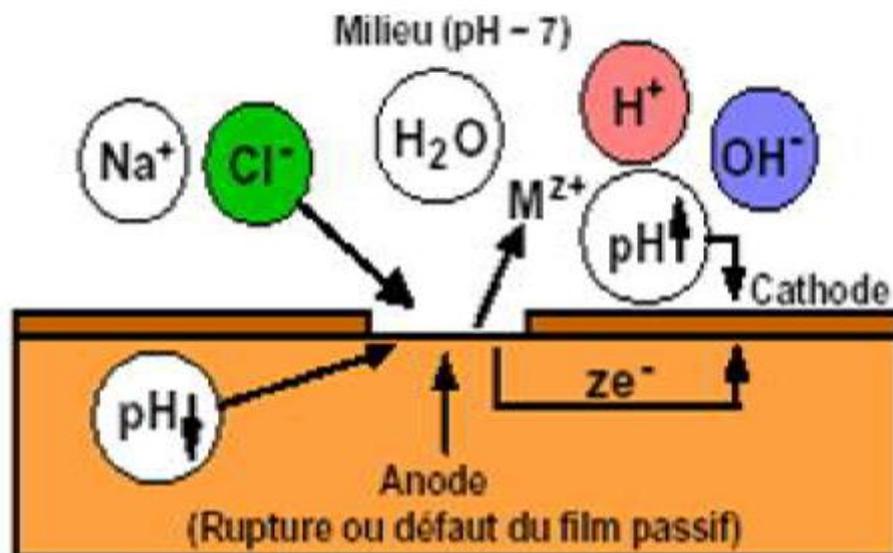


Figure I. 5 : Schéma du processus de corrosion par piqûres (amorçage)

I.4.3. corrosion inter granulaire :

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence

d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants [4].

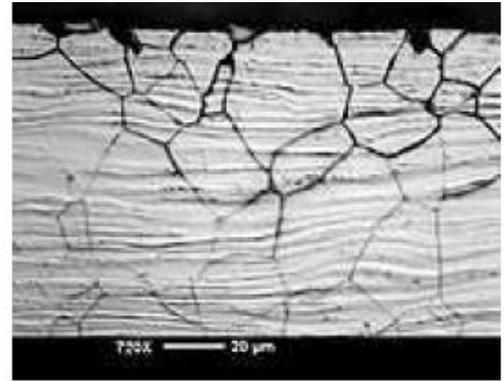
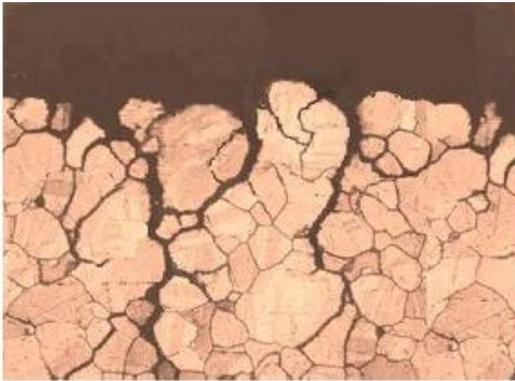


Figure .I.6 : Corrosion Inter granulaire

I.4.4.corrosion sous-contrainte :

La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter granulaires ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement) [5].

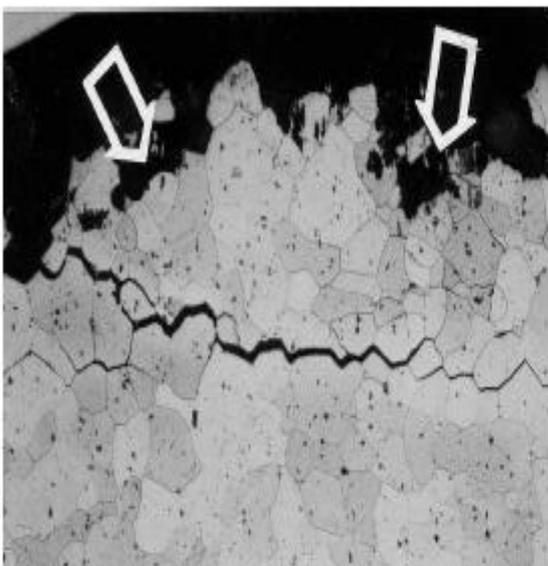


Figure .I.7 : Corrosion sous contrainte

I.4.5. Corrosion et dissolution sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [5].



Figure. I. 8 : Corrosion et dissolution sélective

I.4.6. Corrosion par frottement

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproqué des deux surfaces.

I.5. Environnements corrosifs:

Les environnements corrosifs rencontrés dans les installations pétrolières sont principalement:

- ✓ Les gaz de combustion (SO_2 , SO_3 , CO , CO_2 , O_2 + sels de vanadium) à haute et basse température dans les fours et chaudières.
- ✓ Les acides naphthéniques et les acides polythioniques.
- ✓ L'hydrogène et l' H_2S sec ou humide à haute et basse température.
- ✓ L'eau, l'air, l'humidité, les sols, les vapeurs qui se condensent.
- ✓ Les acides minéraux (HCl , H_2SO_4 , etc.) et les bases (NaOH , NH_4OH , etc....)
- ✓ L'eau de mer (NaCl) et l'eau recyclée (bactéries)[6].

I.6. Aspects électrochimiques de la corrosion :

I.6.1. Nature électrochimique de la corrosion :

La corrosion des métaux est une réaction électrochimique entre un métal et une phase aqueuse. Elle se déroule suivant un processus électrochimique lié à la structure atomique de la matière [7]. Cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et les électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules.

La phase métallique solide comprend ainsi :

- des ions métalliques M^{n+} , disposés suivant un empilement compact rigide qui constitue le réseau cristallin.
- des électrons libres capables de se déplacer à l'intérieur du métal.
- la phase aqueuse qui est un empilement compact déformable et compressible et comprend :
 - Des molécules neutres
 - Des ions positifs (cations) ou négatifs (anions).

La figure 1.9 illustre des réactions électrochimiques susceptibles de se produire à l'interface métal/solution.

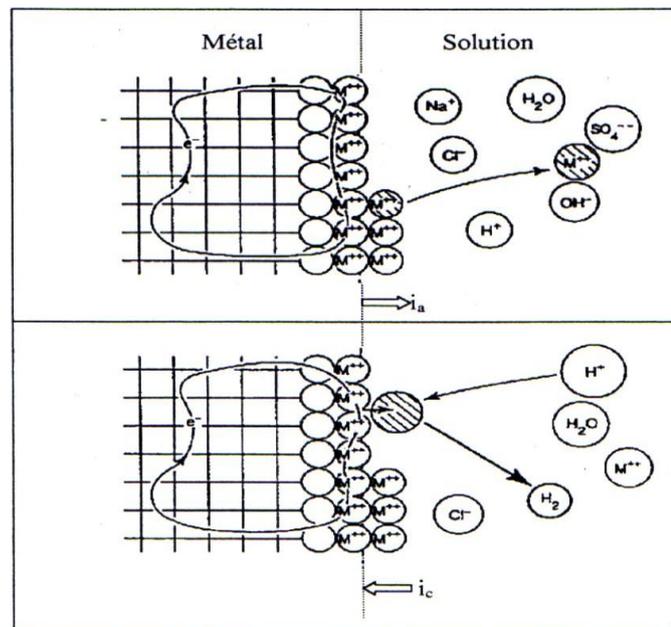
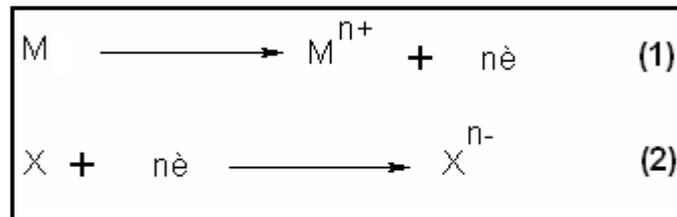


Figure I.9 : Réactions électrochimiques à l'interface métal/solution [8].

I.6.2. Réaction électrochimiques de la corrosion :

La corrosion des métaux est le résultat d'une réaction d'oxydo-réduction, entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement, qui se compose d'une réaction partielle anodique (oxydation du métal) et d'une réaction partielle cathodique (réduction de l'oxydant) :



La première réaction se traduit par un courant anodique i_a , tandis que la deuxième par un courant cathodique i_c .

I.6.3. Double couche électrique :

Les réactions électrochimiques décrites ci-dessus ont lieu à l'interface métal/solution constituée de ce qu'on appelle « double couche » et dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm.

L'immersion du métal dans une solution aqueuse perturbe localement les arrangements des molécules et des ions modifiant la répartition des charges électriques dans l'espace de la double couche. Pour respecter la neutralité électrique, les charges qui apparaissent dans le liquide de l'interface doivent être neutralisées par des charges électriques superficielles égales et opposées sur la surface du métal.

Comme le montre la figure .I.10, la double couche est constituée de trois zones :

- la zone compacte de Stern, d'épaisseur de quelques dixièmes de nanomètres, dans laquelle on trouve des molécules d'eau et des espèces principalement des anions plutôt de petits diamètres comme les chlorures.
- La zone de Helmholtz, dans laquelle on trouve des ions solvates,
- La zone diffuse de Gouy-Chapman, dont l'épaisseur dépend de la force ionique de la solution.

Pour que les réactions électrochimiques aient lieu, il faut que les ions à réduire X^{n-} puissent accéder à la surface du métal et les cations M^{n+} puissent diffuser dans la solution. Cependant, plusieurs phénomènes tendent à freiner les mouvements des ions dans la solution, par exemple une résistance) la diffusion de l'oxygène, ou à ralentir l'oxydation sur l'anode, ou la réduction sur la cathode, parce que la surface du métal a évolué pour de multiples raisons, par exemple le dépôt des produits de corrosion ou d'un inhibiteur [9].

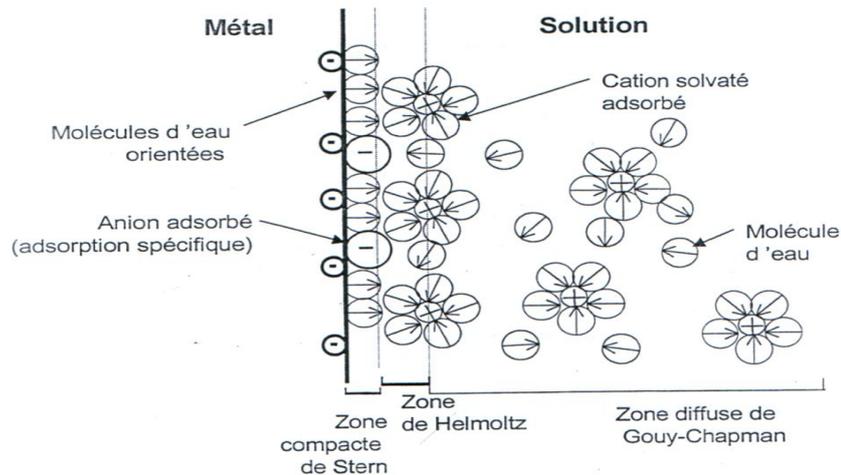


Figure I.10 : Interface métal- solution. Le double couche [10].

I.7. les facteurs qui influencent la corrosion :

La corrosion étant un problème d'interface métal / milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grandes rubriques :

- Les facteurs liés au milieu
- Ceux liés au métal [7].

I.7.1. Facteurs lie au milieu :

I.7.1.1. Influence de l'oxygène :

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages de fer en milieu aèrent. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants : échanges à l'interface air / océan, diffusion et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique et la solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression, La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C pour une salinité de 35. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.[6]

I.7.1.2. Influence du ph

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons à tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peu même provoquer la dissolution d'un film déjàformé. [6]

I.7.1.3.Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux. [6]

I.7.1.4.Température

Généralement, l'augmentation de la température accélère des phénomènes de corrosion car elle diminue des domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. l'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau.[7].

I.7.2.Facteur métallurgiques

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants à savoir :

- ✓ composition de l'alliage.
- ✓ procédé d'élaboration.
- ✓ impureté.
- ✓ traitements mécaniques.
- ✓ traitements thermiques.
- ✓ additions protectrices.
- ✓ caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à échelle du réseau et de la dimension des grains). [8]

II.1. Introduction

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 coût de revient. Cependant des conditions d'application abusives peuvent entraîner des conséquences dangereuses.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même, sur la surface du matériau ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [10].

II.2. 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 protégeaient cette conduite ; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion de conduites en agissant directement sur ces dernières , il s'avère plus pratique d'ajuster les concentration minérales des solution transportées , qui sont à l'origine des dépôts calcaires protecteurs .

En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948 [10], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant de la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation , des raffineries de pétrole,...

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante ce sujet a été recensé , un nombre croissant de résumés , d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970 , 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [10].

II.3. Définition

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [11]

I.4. Conditions d'utilisation :

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente
- Soit comme protection temporaire pendant la période de stockage, de décapage ou de nettoyage). Un inhibiteur peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc[3].

I.4.1. Fonctions essentielles :

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales:

- diminuer la vitesse de corrosion d'un métal, sans modifier 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 pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles[12].

II.4.2. Utilisation industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ❖ Le traitement des eaux (eaux sanitaires ,eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, ect.)
- ❖ L'industrie du pétrole : forage extraction raffinage , stockage et transport , dans cette industrie ,utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations .
- ❖ Les peintures ou les inhibiteurs de corrosion est additifs pour la protection anticorrosion des métaux [12] .
- ❖ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe .

II.5. Les classes d'inhibiteur

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux),
- les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes),
- les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film [13]).

II.6. Nature des molécules de l'inhibiteur

II.6.1. Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [FIA-02]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- le radical amine (-NH₂),
- le radical mercapto (-SH),
- le radical hydroxyle (-OH),
- le radical carboxyle (-COOH) [13].

II.6.2. Les inhibiteurs minéraux :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

II.7. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide),[13]

voire les deux (figure II.1).

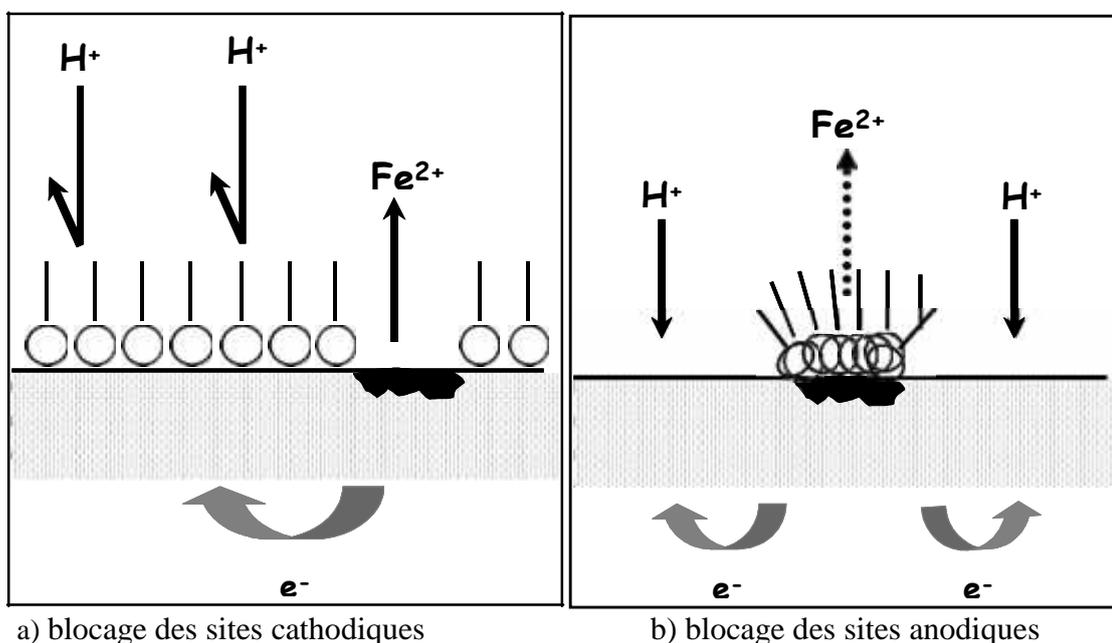


Figure II.1 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acid

II.7.1. Inhibiteurs anodiques :

Ils contribuent à la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqure profonde.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le

potentiel de corrosion dans le sens positif.[10]

II.7.2. Inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

Un inhibiteur cathodique, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif[10].

II.7.3. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodiques. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse de deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion [10]. La figure 1.1 montre schématiquement sur les courbes de polarisation l'influence de ces trois types d'inhibiteurs, dans un système où la cinétique des réactions partielles suivent l'équation de Butler-Vollmer.

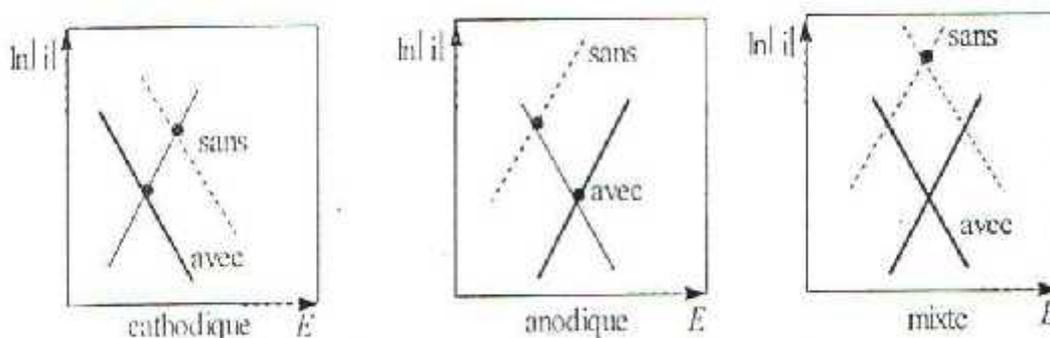


Figure II.2 : Diagramme d'Evans en présence de l'inhibiteur : cathodique, anodique ou mixte.

D'autres théories ont été complétées par la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice [14].

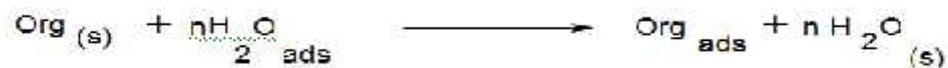
Des techniques expérimentales telles que les méthodes d'analyse ESCA [15], analyse de surface et des méthodes spectroscopiques I.R et RAMAN [16] ont pu contribuer à mieux connaître le mécanisme d'inhibition.

II.8. Inhibition De La Corrosion Par Les Composes Organiques En Milieu Acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus 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 par l'intermédiaire des principaux mécanismes suivants :

- ✓ Changement de la structure de double couche à l'interface métal/ électrolyte ; les vitesses de réactions électrochimiques sont ainsi affectées[17].
- ✓ Formation d'une véritable barrière physique.
- ✓ Diminution de la réactivité du métal.
- ✓ Participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

Dans les solutions aqueuses, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal à cause de leur caractère polaire. Alors, les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [18], 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. La connaissance des facteurs influençant le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

II.8.1. Quelques exemples des recherches et des travaux utilisant des inhibiteurs synthétisés utilisé pour la lutte contre la corrosion

Hoar et Khera [19].D'après l'examen de la littérature, les composés à base de thiophène ont été largement étudiés comme inhibiteur de corrosion dans les solutions d'acide sulfurique et chlorhydrique à différentes concentrations .Yurt et all [20] ont étudié l'action de quelques composés contenant du thiophène sur la corrosion d'un acier au carbone dans le milieu acide chlorhydrique de 0.1M, les mesures électrochimiques stationnaires et transitoires indiquent que les composés étudiés agissent essentiellement comme l'inhibiteur anodique, la variation de l'efficacité inhibitrice dépend principalement du type de la nature des substituant actuels dans la molécule d'inhibiteur et l'adsorption suit le modèle de Temkin, l'effet de la température permet de déterminer les valeurs de l'énergie d'activation, enthalpies d'activation et entropies d'activation. De même, Malak et all [21] ont étudié l'effet de thiophène sur la corrosion du fer en H_2SO_4 par des mesures de capacité de polarisation de double-couche, aucun changement de mécanisme n'a été observé par l'addition de thiophène, mais une diminution significative du taux d'évolution d'hydrogène a été observée, les résultats prouvent que le thiophène est adsorbé sur la surface de fer selon l'isotherme de Temkin. Benabdellah et all [22] ont étudié le pouvoir inhibiteur d'un nouveau composé : triphenyltin 2-thiophene carboxylate en milieu H_3PO_4 2M. Les mesures stationnaires indiquent que le composé étudié agit essentiellement comme l'inhibiteur cathodique.

Plusieurs travaux ont été faits sur l'inhibition de la corrosion du fer et des aciers par des dérivées de pyridine et pyrazole. Plusieurs types de pyridine ont été étudiés par Aouniti et all [23] comme inhibiteurs de la corrosion de fer en milieu chlorhydrique. Le caractère inhibiteur de ces composés dépend aussi bien de la concentration que de la composition chimique de l'inhibiteur. Grigorev [24] admit que l'adsorption de la molécule de pyridine en milieu acide se fait à travers la forme protonnée de la molécule. L'adsorption de la pyridine sous sa forme cationique sur la surface du métal est de type physique.

L'inhibition de la corrosion du fer et d'acier en milieu acide par des composés pyrazoliques a fait l'objet de plusieurs travaux réalisés dans notre laboratoire. Ainsi, Hammouti et all [25] ont étudié le pouvoir inhibiteur d'une série de nouveaux composés pyrazoliques en milieu HCl 0.3M. Les mesures stationnaires indiquent que les composés étudiés agissent essentiellement comme l'inhibiteur cathodique sans modification du mécanisme de réduction du proton H^+ . D'autre part, Aouniti et all [26] ont mis en évidence la capacité de nouveaux dérivés pyrazoliques à limiter l'attaque du fer dans le milieu HCl. Ils

Chapitre II: Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

ont montré que l'introduction des substituants tels que $-OH$, $-COOH$, $-CO_2CH_3$ et $-Cl$ sur le cycle pyrazolique augmente l'efficacité inhibitrice. De même, Benabdellah et all [28] ont étudié par gravimétrie et par des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires l'effet de certains composés bipyrazoliques vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M. Chetouani et all [27] ont étudié le pouvoir inhibiteur d'une série de nouveaux composés tripyrazoliques en milieu HCl 1M. Les mesures électrochimiques stationnaires indiquent que le *N, N, N*-tris [(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl) méthyl] amine agit essentiellement comme l'inhibiteur mixte sans modification du mécanisme de réduction du proton H^+ .

Plusieurs travaux ont été faits sur l'inhibition de la corrosion du fer en milieux acides par les pyridazines. Ces études ont été faites pour montrer la corrélation entre structure-efficacité inhibitrice. Sotelo et all [28] ont montré que le 5-Alkylidène-6-phenyl-(2H)-pyridazi-3-one qui possède des groupements (COOR, COMe) sur le fragment Alkylidène fait augmenter l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide. McIntyre et all [29] ont observé que le pyridazine 38 MAPK, qui possède des formes isomères dues à la position du groupe aryle et l'hétéroaryle relative à l'atome d'azote dans la deuxième position du pyridazine, est un excellent inhibiteur, dans des travaux très récents. Ainsi, Bouklahet et all [30] ont étudié l'inhibition par quelques composés nouvellement synthétisés de pyridazine vis-à-vis de la corrosion du fer pur dans la solution de H_2SO_4 (0.5M). Ils ont prouvé que la présence de l'atome du chlore en position ortho augmente l'efficacité d'inhibition.

II.9.Type d'adsorption

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

II.9.1.Adsorption physique(physisorption)

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

En termes d'interaction électrostatique, une molécule organique peut avoir le même comportement d'adsorption avec deux métaux de nature différente, lorsque le potentiel de ceux-ci a le même écart par rapport aux potentiels de charge nulle respectifs. Ce

comportement a été vérifié par Antropov pour l'adsorption sur le fer et le mercure des composés chargés. L'adsorption des cations d'inhibiteurs peut se faire d'une manière coopérative ou concurrentielle avec les ions halogénures. Dans le cas de l'adsorption coopérative, les ions organiques sont adsorbés sur la surface du métal recouverte par un

Chapitre II: Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

film d'ions halogènes déjà adsorbés. Dans l'autre cas, le composé organique déplace les molécules d'eau adsorbées et les remplace avec les ions halogènes. En outre, la physisorption est un processus relativement rapide, indépendante de la température et caractérisé par une faible énergie d'adsorption[10].

II.9.2.Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Cette adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont de même type que celles qui sont impliquées, lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible), spécifique pour chaque métal et engendre une couche monomoléculaire.

L'adsorption chimique est le type d'interaction la plus importante qui peut se développer entre un inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface du métal. Ce sont des réactions qui font intervenir un transfert de charges ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales *d* insaturées de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes .

Il est évident que le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituant doués d'effet donneur. Certains auteurs ont utilisé le principe d'acide et de base de Lewis pour expliquer l'adsorption chimique des inhibiteurs de la corrosion .En effet, l'efficacité inhibitrice augmente pour une série de composés organiques dans le sens suivant : $O < N < S < P$.

Dans le cas des composés aromatiques ou des systèmes insaturés, la densité électronique sera affectée par l'introduction des substituant qui peuvent augmenter ou diminuer l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

En outre, la chimisorption est un processus lent, dépend de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation[10].

II.9.3.Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont les plus couramment

Chapitre II: Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

utilisés, Isotherme de Langmuir, Isotherme de Temkin et celle de Frumkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes en nous attachant à expliciter les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas [10].

II.9.3.1. Isotherme de Langmuir

Dans ce cas, on suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte et que la fraction non recouverte ($1 - \theta$) réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur.

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

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

où K_{ads} est une constante d'équilibre du processus d'adsorption ; C est la concentration de l'inhibiteur en solution et θ est le taux de recouvrement.

En effet, cette isotherme implique les hypothèses suivantes

- 1- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode.
- 2- Absence d'hétérogénéité de surface.
- 3- Pour des activités élevées dans la solution, il y a recouvrement à saturation de l'électrode par l'espèce adsorbée [10].

II.9.3.2. Isotherme de Temkin

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

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads} \cdot C \quad (1.2)$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation de θ en fonction de $\ln C$. Cette variation doit être linéaire. La valeur de a caractérise l'attraction ou la répulsion entre les espèces adsorbées [10].

II.9.3.3. Isotherme de Frumkin

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-f\theta) = K_{ads} \cdot C \quad (1.3)$$

Chapitre II: Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

Où K_{ads} est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ; C est la concentration en produit adsorbé et f est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption avec . L'allure de la courbe en fonction de $\ln C$ a la forme d'un « S ».

Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. Il apparaît donc que l'isotherme de Frumkin peut [10].

II.10. Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité inhibitrice

Parmi les inhibiteurs de corrosion acide, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées . 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.

D'autres paramètres structuraux peuvent influencer l'efficacité des inhibiteurs, nous retiendrons essentiellement :

- ✓ L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution.
- ✓ Le poids moléculaire des composés impliqués, pris à des concentrations égales. Un accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines, nitriles ou mercaptans peut entraîner une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Ce résultat est attribué à l'effet inductif des groupements méthyle.
- ✓ La configuration moléculaire qui a été clairement mise en évidence avec des composés tels que les sulfites et les amines aliphatiques. Des auteurs considèrent que la présence des composés inhibiteurs réduit la surface du métal électrochimiquement réactionnel.
- ✓ L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément.

La synergie est obtenue par des composés possédant plusieurs groupements fonctionnels : c'est l'effet de la synergie intramoléculaire. Plusieurs travaux ont été réalisés afin de corréler l'effet des substituants à l'efficacité d'inhibition des molécules à base de

Chapitre II: Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

pyridine, d'aniline, d'amines aliphatiques de sulfides.

Généralement, la substitution d'un hydrogène par un élément donneur d'électrons augmente la densité électronique au niveau du groupement fonctionnel et favorise la chimisorption, il en résulte donc une meilleure efficacité inhibitrice.

Plusieurs auteurs, dans leurs travaux sur les imines cycliques, ont montré que l'augmentation de l'angle de la liaison C-N-C avec le nombre de carbones, conduit à une meilleure disponibilité des électrons libres sur l'azote. Ce résultat explique l'efficacité inhibitrice remarquable de l'imine cyclique à 9 atomes de carbone.

Quand le recouvrement de la surface augmente, différentes interactions latérales entre les espèces adsorbées peuvent se développer. De telles interactions peuvent influencer l'efficacité inhibitrice. Ainsi, dans le cas des molécules contenant de longues chaînes hydrocarbonées, les interactions de Van der Waals entre le substrat et l'électrolyte, conduisent souvent à une forte adsorption, donc une augmentation d'inhibition.

Les molécules organiques utilisés 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 $-NH_2$ (amine) ; $-OH$ (hydroxyle) ; $-PO_3^{2-}$ (méta phosphate). La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, bloque partiellement la surface active (figure I. 14)[10].

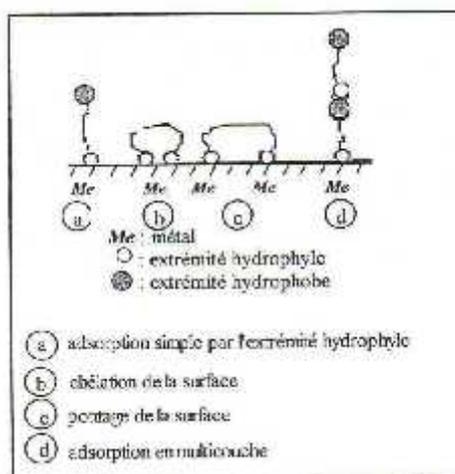


Figure.I.14) : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique[10].

Chapitre II: Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

II.11. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \cdot 100 \quad (1.1)$$

i_{corr} et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques[10].

II.12. Domaines D'application Des Inhibiteurs

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application. En effet, ils sont utilisés en milieu acide pour éviter principalement l'attaque chimique de l'acier et en milieu neutre pour protéger les circuits d'eau de refroidissement.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont employées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins jouent également un rôle important.

Pour les phases gazeuses, on emploie les inhibiteurs de corrosion pour une protection temporaire des différents objets emballés pendant le transport et stockage [10].

Ces composés inhibiteurs, ayant une grande pression de vapeur, s'adsorbent sur la surface métallique pour la protéger contre la corrosion atmosphérique.

III.1. Introduction :

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales gravimétrie. Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

Dans le présent travail, nous avons utilisé la technique de la masse perdue afin de déterminer le comportement de notre acier vis-à-vis du phénomène de la corrosion uniforme dans l'acide (HCl 1M) avec et sans inhibiteur ; cette étude permet également d'évaluer la vitesse de la dissolution de métal qui s'effectue dans un milieu déterminé à une concentration donnée afin de déterminer le pouvoir inhibiteur de la substance testée.

III.2. Méthodes quantitatives :

III.2.1. Gravimétrie :

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids M ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. Afin de réaliser les mesures gravimétriques, on a effectué des essais sur un acier sous forme de pièces carré de 1.5 cm de diamètre et de 1.5cm

III.2.1.1. Avantages et inconvénients de la gravimétrie :

a. Avantages:

- L'avantage de cette méthode est qu'elle est relativement précise (incertitude sur la balance).

b. Inconvénients:

- La vitesse de corrosion mesurée est une vitesse moyenne; l'adhérence des produits de corrosion nécessite un décapage qui peut provoquer une attaque du métal; reproductibilité n'est pas toujours appréciable (son emploi impose les conditions d'une dissolution générale en l'absence de la formation d'une couche épaisse au cours de la

corrosion ou de son inhibition) ; ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Le temps de manipulation est très long.

III.3. Procédure expérimentale

III.3.1. Polissage

La préparation des surfaces des échantillons est effectuée avec du papier abrasifs de granulométrie décroissante 150, 220, 400,600, 800,1000et 1200 mesh afin d'obtenir une surface lisse, ayant un aspect d'un miroir.

Ensuite, les échantillons ont été lavés avec une solution savonneuse, puis rincés avec de l'eau distillée. Une fois séchés, elles sont stockées dans un dessiccateur.



Figure III.1. Photos représentant l'acier utilisé

III.4. Préparation des solutions :

III.4.1. Solutions électrolytiques :

Les solutions électrolytiques ont été obtenues comme suit:

- 1M de HCl a été obtenue en dissolvant 85 g de HCl de 37% et de densité $d= 1.186$ et une fraction molaire $X = 35.4 \%$ dans un litre d'eau distillée.
- Les électrolytes obtenus ont été stockés dans des bouteilles en verre

III.4.2. Solutions inhibitrices :

L'inhibiteur utilisé dans ce travail :

- **Le Quinoxaline :**

3-(2-methoxy-3-oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalin-2-yl)propanoate de méthyle 9

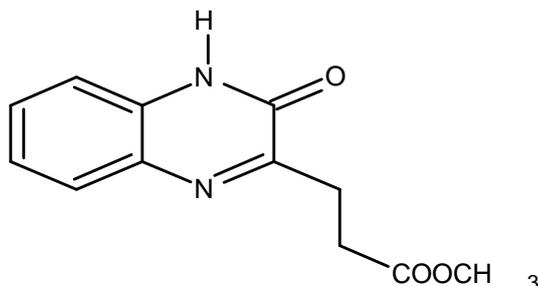


Figure.III.2. structure chimique de quinoxaline

a. Synthèse de quinoxaline

Une solution de 1g de 2-oxoglutarate de diméthyle dans 10 mL de méthanol absolu est égouttée à la température ambiante et sous agitation à une solution de 0,621g d'ortho phénylènediamine dans 20 mL de méthanol absolu. Après 4 heures d'agitation à 20°C, on évapore le solvant sous vide, le produit formé est recristallisé dans le méthanol.

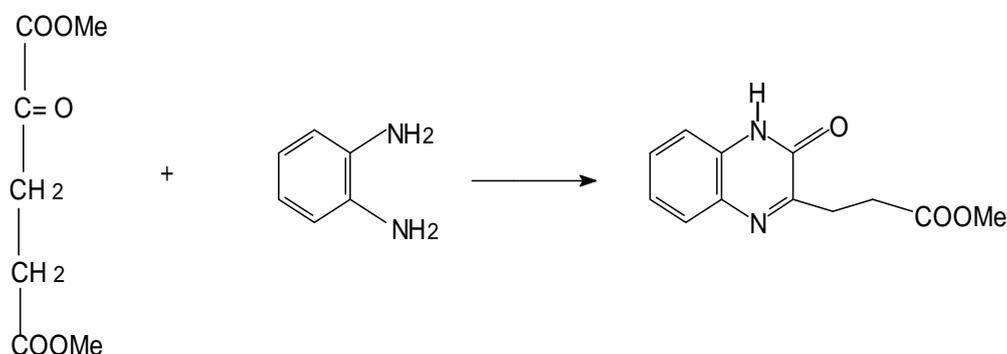


Figure.III.3. : synthèse de quinoxaline

- Sa formule chimique est (C₁₂H₁₂N₂O₃) et sa masse moléculaire est M =: 232g/mole.
- Aspect : Cristaux marron clair (Vanille).
- Rendement : 53%.
- Point de fusion : 220-221°C
- IR (KBr) : (cm⁻¹) = 1662 et 1724 (C= O), 3008 (N- H), 1662.5(C=C), 1504et 1562(C-C), 1261.4et 1303.8(C-O) ,891.1 (C=C-H).

b. Mode opératoire de la solution inhibitrice

On dissout 0.02 g d'inhibiteur quinoxaline d'un aspect Cristaux marron clair (Vanille) dans 20 ml d'éthanol de 96% (le quinoxaline peut dissout seulement dans éthanol ou le méthanol) et on met et compléter le volume avec la solution de HCl 1M jusqu'a on obtient 200 ml de la solution inhibitrice.



Figure.III.3. photos représentant la solution inhibitrice quinoxaline

III.5. Echantillons utilisés :

Le matériau utilisé dans notre travail est fourni par PROMETAL de Miliana, constitué d'un acier doux, de nuance européenne EN10209, DC06EK. La composition chimique de ce métal est donnée dans le tableau III.1

Tableau III.1. Teneur en masse des éléments présents dans l'acier.

Désignation	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Fe
%massique	0,003	0,009	0,183	0,006	0,018	0,068	0,0098	0,101	balance

III.6. Techniques expérimentales et méthode de calculs

la vitesse de corrosion est déterminée après 6h d'immersion à température constante égale à 303K.

La vitesse de corrosion est calculée par la formule suivante :

$$W = \frac{dm}{S.t} \text{ (mg/h.cm}^2\text{)} \dots\dots\dots (3-1)$$

Où, $dm = (m_1 - m_2)$ représente la différence entre la masse initiale m_1 et la masse finale m_2

t : est le temps (heure)

S : est la surface du métal exposée à la solution d'étude en cm^2 .

Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de 2 essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$E (\%) = ((w_0 - w_{\text{inhib}}) / w_0) \times 100 \dots\dots\dots (3-2)$$

W_0 et w_{inhib} représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur.

III.6.1. Manipulation de la technique de la masse perdue :

Le dispositif expérimental nécessite les matériels et les produits de laboratoire suivant :

- Echantillons en acier, Balance de précision de sensibilité (0.0001g), béccher de 60 ml, Spatule, Bain marée, Papier abrasive, Fiole, Chauffe balan, KI, Verre de montre, Pipette, Eprouvette

III.6.2. Manipulation :

Les échantillons d'acier utilisés, sous forme carrée de dimensions 1,5 cm x 1,5 cm x 0,05 cm, sont immergés verticalement pendant 6 heures dans la solution corrosive, en absence d'agitation, maintenue à température constante (303 K). A la fin de l'expérience, les produits de corrosion sont éliminés et les échantillons sont à nouveau pesés.



Figure. III.4. Photos représente les dispositif Expérimental de la technique de masse perdue

Chaque échantillon fini, est pesé. Sa masse, sa surface totale ainsi que les paramètres de la solution (concentration, etc.) et la durée de test ont été mentionnées dans des tableaux. L'échantillon a été suspendu dans un bûcher contenant 60 ml de solution. Les concentrations, des inhibiteurs utilisés, varient de 0 ppm à 100 ppm, et la durée de l'immersion a été fixée à 6h. A la fin de chaque expérience, l'échantillon a été retiré, puis nettoyé à l'eau. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dent souple. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage, l'échantillon a été repesé, sa nouvelle masse a été également reportée dans les mêmes tableaux.

IV.1 Introduction

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux, immergé dans une solution de HCl de concentration 1M, en présence et en absence d'un inhibiteur synthétiques (quinoxaline), ont été obtenus par la méthode de perte de masse (gravimétrique). Ces résultats sont présentés sous forme de tableaux et de graphes .

IV.2. Influence de la concentration des inhibiteurs

IV.2.1 Methode gravimetrique :

L'étude de l'action inhibitrice de quinoxaline à différentes concentration sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M est effectuée par la gravimétrie à 303 K durant 6 heures d'immersion. L'efficacité inhibitrice E (%) est calculée par la relation (3.2) . Les résultat sont donnée dans le tableau IV.1 et la figure VI.1

Tableau IV.1 : vitesse de la corrosion et efficacité inhibitrice dans HCl (1M) avec et sans addition de quinoxaline à 303 K par gravimétrie .

Concentration (ppm)	W (mg/cm ² .h)	Eg (%)	
0	0,62222	0	0
10	0,42222	32.1426	0,321426
20	0,25926	58.3332	0,583332
30	0,22963	63.0951	0,630951
40	0,22222	64.2856	0,642856
50	0,21852	64.8828	0,648828
60	0,14074	77.8828	0,773809
70	0,12963	79,1666	0,791666
80	0,2037	67,2618	0,672618
90	0,18889	69,6427	0,696427
100	0,27778	55,357	0,55357

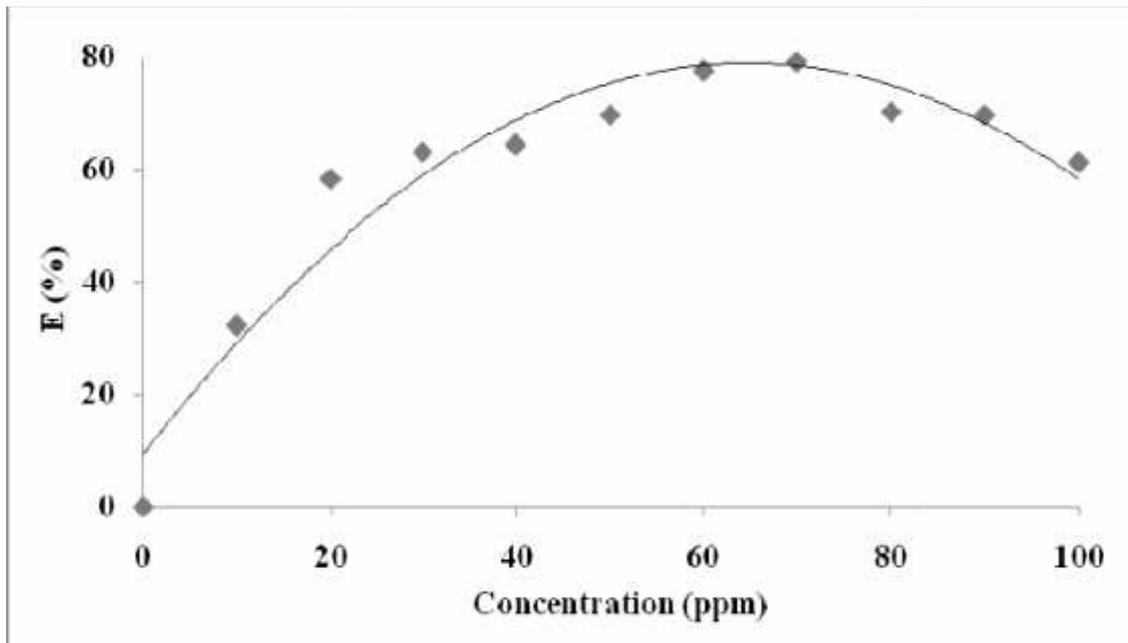


Figure.IV.1. variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de quinoxaline à 303K.

L'examen des résultats gravimétriques permet de noter que:

- ❖ la vitesse de corrosion (W) diminue avec l'augmentation de la concentration de quinoxaline testé et par conséquent, l'efficacité inhibitrice (E) augmente avec la concentration et atteint un pouvoir inhibiteur de 79,16 % en présence de 70 ppm de quinoxaline .
- ❖ L'augmentation de l'efficacité d'inhibitrice avec la concentration de quinoxaline est peut être attribué à l'augmentation de la surface recouverte par l'adsorption des molécules inhibitrices issues de quinoxaline sur la surface du métal .
- ❖ La vitesse de corrosion diminue en fonction de l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur jusqu'à atteindre une valeur optimale qui est la concentration optimale.

IV.2.2 Etude de l'adsorption a 303 K :

La vitesse de corrosion est proportionnelle à la surface de métal non recouverte par l'inhibiteur. Le tracé des courbes C/θ en fonction de la concentration C donne des droites (figure IV.2), indiquant que l'adsorption de ces inhibiteurs en milieu HCl 1 M se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir.

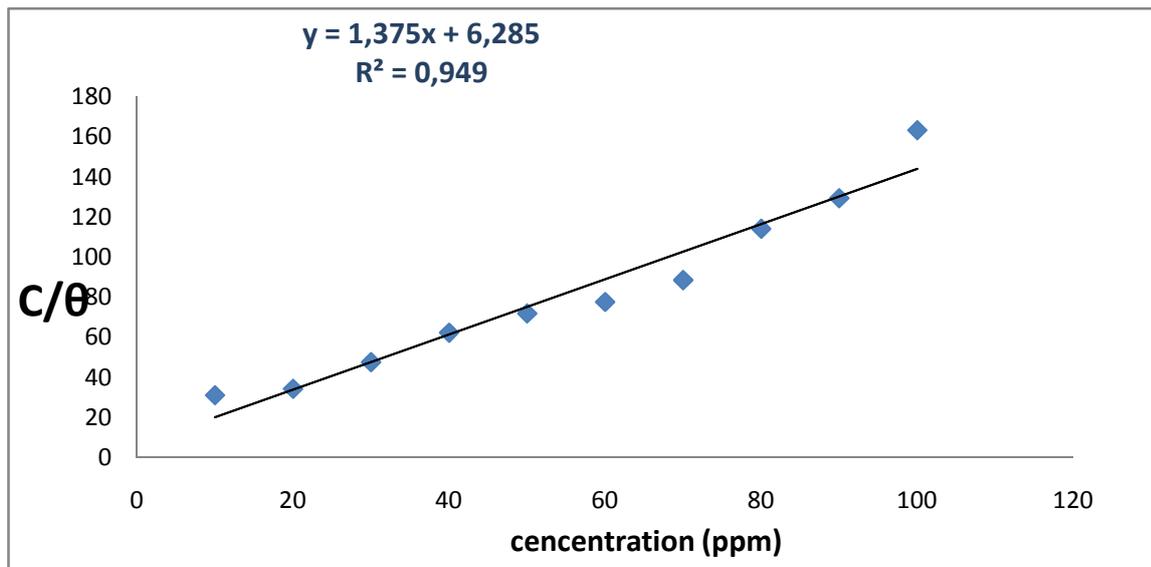


Figure .IV.2. Isotherme d'adsorption de Langmuir de quinoxaline à 303 K

IV.3. Influence de la température

IV.3.1 Influence de la concentration à différentes températures

L'effet de la température sur l'effet inhibiteur de quinoxaline a été étudié à différentes concentrations de l'inhibiteur dans le domaine de température 303K durant 6h et (313- 343 K) durant 1h d'immersion par la méthode de gravimétrie.

Les valeurs des vitesses de dissolution de l'acier, en absence et en présence de l'inhibiteur et de l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations sont regroupées dans le tableau IV.2.

L'analyse des résultats de ce tableau, permet d'observer une augmentation des vitesses de corrosion, en présence et en absence de l'inhibiteur avec la température, quelle que soit la concentration avec une augmentation remarquable de l'efficacité inhibitrice.

Hoar et Holliday [31] ont suggéré que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice aux hautes températures peut-être due à l'énergie d'activation élevée utilisable pour l'adsorption, et à la vitesse de diffusion élevée de la molécule de l'inhibiteur.

Singh et al. [32] considèrent qu'avec l'augmentation de la température, certains changements chimiques apparaissent dans la molécule de l'inhibiteur en provoquant une augmentation dans les densités électroniques au niveau des centres d'adsorption de la molécule et par conséquent, une amélioration dans l'efficacité de l'inhibiteur.

Selon Talati et Gandhi [33], la quantité de l'inhibiteur déposée à la surface du métal est

plus grande à haute qu'à basse température. Ceci augmente l'aire de la surface du métal recouverte par les molécules de l'inhibiteur.

Tableau IV.2 Vitesses de corrosion et efficacités d'inhibition en absence et en présence de différentes concentrations de quinoxaline à différentes températures.

Température (K)	Concentration (ppm)	W (mg/cm ² .h)	Eg (%)	
303	Blanc(Hcl 1M)	0,62222	0	
	10ppm	0,42222	32,1426	0.3214
	20ppm	0,25926	58,3332	0.5833
	30ppm	0,22963	63,0951	0.630951
	40ppm	0,22222	64,2856	0.6409
	50ppm	0,1888889	69,642749	0.6964
	60ppm	0,14074	77,3809	0.7738
	70ppm	0,12963	79,1666	0.7916
	80ppm	0,1851852	70,237989	0.7023
	90ppm	0,18889	69,6427	0.6964
	100ppm	0,2407407	61,309386	0.6130
313	Blanc(Hcl 1M)	1,6	0	0
	10ppm	0,93333333	41,666667	0.4166
	20 ppm	0,86666667	45,833333	0.4583
	30 ppm	0,86666667	45,833333	0.4583
	40ppm	0,84444444	47,222222	0.4722
	50ppm	0,75555556	52,777778	0.5277
	60ppm	0,55555556	65,277778	0.6527
	70ppm	0,46666667	70,833333	0.7083
	80ppm	0,6	62,5	0.625
	90ppm	0,77777778	51,388889	0.5138
	100ppm	0,86666667	45,833333	0.4583

323	Blanc(Hcl 1M)	2,55555556	0	0
	10ppm	1,8222222	28,695653	0.2869
	20ppm	1,4888889	41,739131	0.4173
	30ppm	1,35555556	46,956523	0.4695
	40ppm	1,24444444	51,304349	0.5130
	50ppm	1,17777778	53,913044	0.5391
	60ppm	0,95555556	62,608696	0.6260
	70ppm	0,75555556	70,434783	0.7043
	80ppm	0,82222222	67,826088	0.6782
	90ppm	0,95555556	62,608696	0.6260
	100ppm	1,2222222	52,173914	0.5217
333	Blanc(Hcl 1M)	9,88888889	0	0
	10ppm	7,22222222	26,966292	0.2696
	20ppm	5,48888889	44,494382	0.4449
	30ppm	5,46666667	44,719101	0.4471
	40ppm	5,24444444	46,966292	0.4696
	50ppm	4,31111111	56,404494	0.5640
	60ppm	3,33333333	66,2921135	0.6629
	70ppm	2,77777778	71,910112	0.7191
	80ppm	2,8	71,685393	0.7168
	90ppm	3,9777778	59,775281	0.5977
	100ppm	4,4222222	55,280899	0.5528
343	Blanc(Hcl 1M)	9,6	0	0
	10ppm	5,8	39,583333	0.3958
	20ppm	5,7111111	40,509259	0.405

30ppm	5,37777778	43,981481	0.4398
40ppm	4,95555556	48,37963	0.4837
50ppm	4,2222222	56,018519	0.5601
60ppm	3,8888889	59,490741	0.5949
70ppm	2,77777778	71,064815	0.7106
80ppm	3	68,75	0.6875
90ppm	4,4666667	53,472222	0.5347
100ppm	5,24444444	45,37037	0.4537

Dans le but d'obtenir plus de détails sur le processus de corrosion, les paramètres d'activation tels que (E_a), l'enthalpie (H°_a) et l'entropie (S°_a) sont évalués à partir de l'étude de l'effet de la température en utilisant la loi d'Arrhenius et l'équation de transition d'Arrhenius suivantes:

$$W = A \exp - \frac{E_a}{RT} \quad (4.1)$$

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp \frac{\Delta S^\circ}{R} \exp \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4.2)$$

Où : W est la vitesse de corrosion, R est la constante des gaz parfaits, T est la Température absolue, A est le facteur pré-exponentiel, h est la constante de Planck et N est le nombre d'Avogadro.

La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les concentrations étudiées est donnée par la figure IV.3. À partir de ces droites, nous pouvons calculer les énergies d'activation.

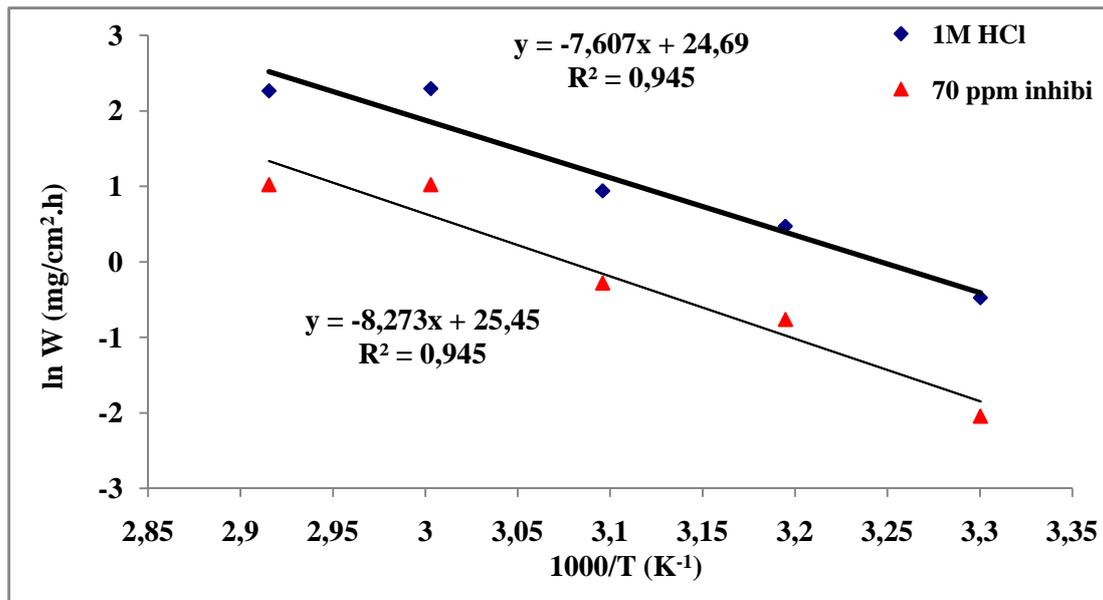


Figure.IV.3 Droites d'Arrhenius de l'acier pour différentes concentrations de la quinoxaline dans HCl 1M.

La figure IV.3 montre la variation de Ln (W) en fonction de l'inverse de la température sous forme des droites avec une pente de $(-E_a / R)$ à partir des quelles les valeurs de E_a a sont calculées (Tableau IV.3)

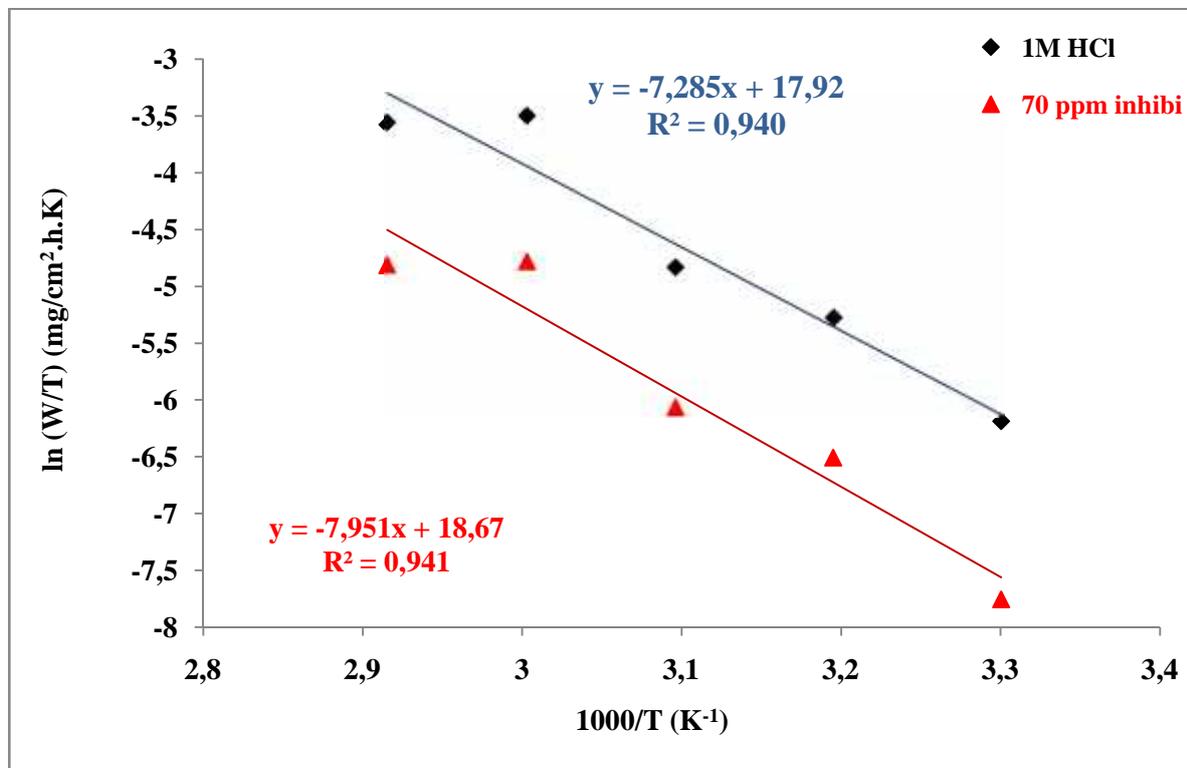


Figure .IV.4. Courbes de ln (W/T) en fonction de 1/T pour différentes concentrations de quinoxaline dans HCl 1M.

La figure IV.4 montre la variation de $\ln(W/T)$ en fonction de l'inverse de la température sous forme des droites avec une pente de $(-H_a/R)$ et l'extrapolation de ces droites donnent les valeurs de $\ln(R/Nh) + S_a/R$ à partir des quelles les valeurs de H_a et S_a sont calculées (Tableau IV.3).

Tableau IV.3 Paramètres d'activation de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de 70 ppm de quinoxaline .

Systemes	E_a (kJ/mo)	H_a (kJ/mol)	S_a (J/mol.K)	$E_a - H_a$ (kJ/mol)
HCl 1M	63.29	60.61	292.50	2.68
70 ppm quinoxaline	68.83	66.15	298.74	2.68

L'examen de ces résultats permet de constater que :

L'addition de quinoxaline provoque une variation de la valeur de l'énergie d'activation (Tableau IV.3). Cette variation est due probablement à l'augmentation du taux de recouvrement assuré par de molécules protectrices adsorbées sur la surface du métal .

L'augmentation des valeurs de E_a en présence de 70 ppm de quinoxaline par rapport au blanc est typique à la physisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier. Riggs et Hurd ont attribué la diminution de l'énergie d'activation E_a à un déplacement de la réaction de corrosion à la partie couverte de la surface métallique. Schmid et Huang[34] ont constaté que l'adsorption des molécules organiques de l'inhibiteur stoppe les réactions anodiques et cathodiques sur la partie recouverte (protégée), mais elles sont moins rapides sur la partie non couverte de la surface métallique.

-Les valeurs positives de l'enthalpie d'activation (H_a) reflètent la nature endothermique de la réaction de dissolution de l'acier.

-L'augmentaion des valeurs positives de l'entropie S implique que la vitesse représente une dissociation plutôt qu'une association, signifiant qu'il y a diminution de l'ordre lors de l'intervention de l'inhibiteur (lors de transformation des réactifs en complexe activé).

Nous remarquons aussi que les valeurs de l'énergie d'activation E_a et celle de l'enthalpie H_a varient de la même façon avec la concentration d'inhibiteur $E_a - H_a = 2.68$, vérifiant la relation thermodynamique entre E_a et H_a

$$E_a - H_a = RT \quad \text{Avec } T = 322 \text{ K.}$$

IV.3.2 Influence de la température sur les isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme qui conduit à l'adsorption des composés organiques sur la surface. Afin d'obtenir un modèle d'isotherme, le taux de recouvrement de la surface métallique en fonction de la concentration en inhibiteur doit être obtenu. Ce taux de recouvrement (θ) de la surface métallique pour chacun des extraits a été calculé par le rapport $E/100$. Les isothermes les plus fréquemment utilisées sont Langmuir, Frumkin, Temkin, etc...

Le tracé de la courbe C/θ en fonction de C de thymol (Figure IV.5) à différentes températures permet de vérifier l'isotherme de Langmuir et de calculer les paramètres d'adsorption tels que la constante d'équilibre d'adsorption, l'enthalpie et l'entropie d'adsorption en exploitant les équations suivantes :

$$K_{abs} = \frac{1}{55.5} \exp - \frac{\Delta G_{abs}^{\circ}}{RT} \quad (4.3)$$

$$G^{\circ}_{ads} = H^{\circ}_{ads} - T S^{\circ}_{ads} \quad (4.4)$$

Où: H°_{ads} , S°_{ads} et K_{ads} sont respectivement l'enthalpie d'adsorption, l'entropie d'adsorption et la constante d'équilibre d'adsorption.

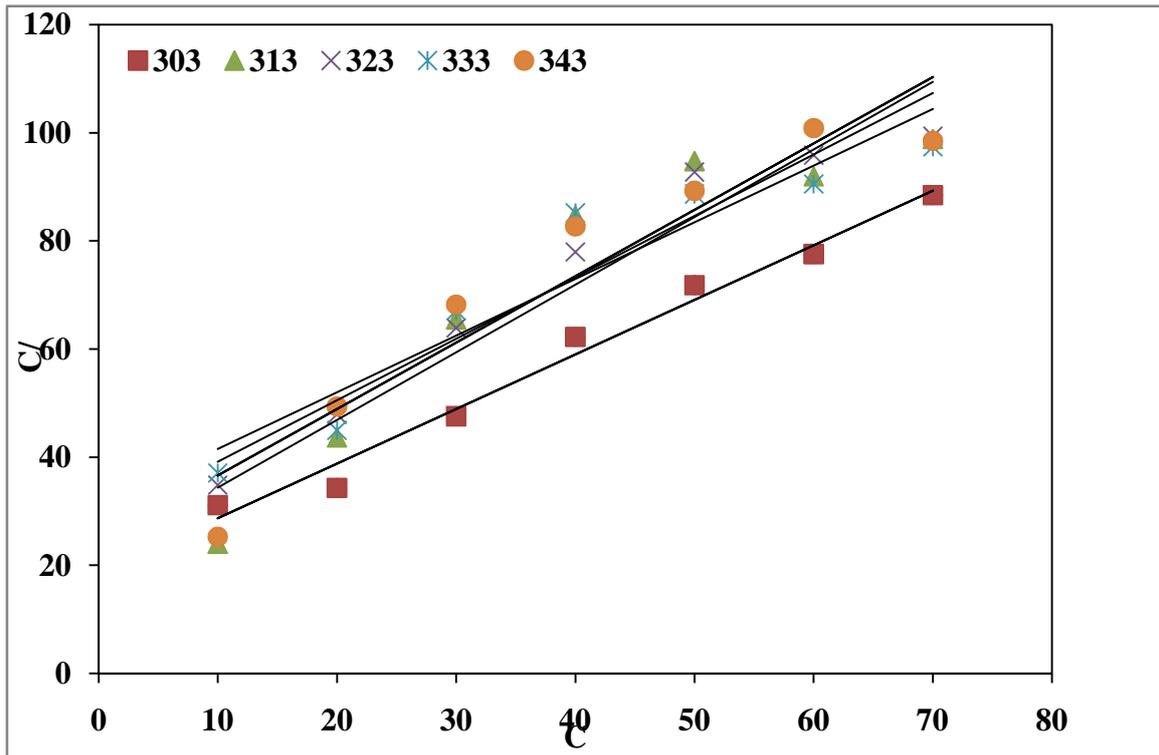


Figure.IV.5 Isotherme de Langmuir de l'adsorption quinoxaline pour différentes températures, à la surface de l'acier en milieu HCl 1M.

La figure IV.5 montre la variation de C/ en fonction de la concentration sous forme des droites.

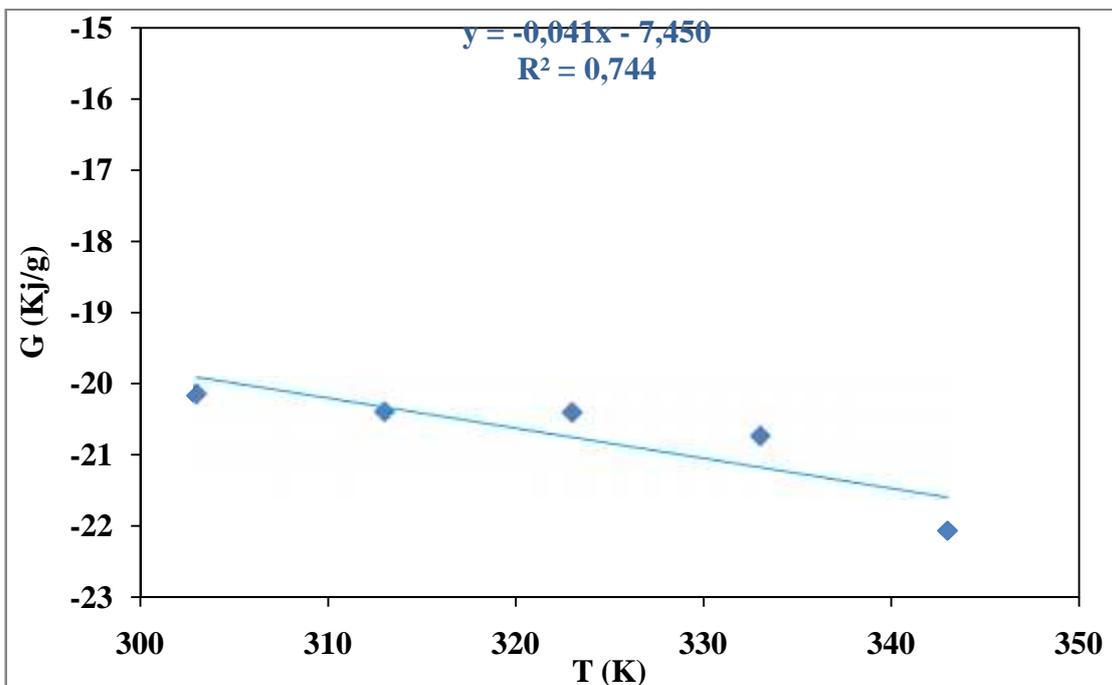


Figure IV.6 : G en fonction de la température T(K)

La figure IV.6 montre la variation de G en fonction de la température sous forme d'un droite avec une pente de $(-H^{\circ}_{ads})$ et l'extrapolation de ce droite donnent les valeurs de $(-S^{\circ}_{ads})$ à partir des quelles les valeurs de H°_a et S°_a sont mentionné dans (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 Paramètres thermodynamiques d'adsorption de quinoxaline sur la surface de l'acier à différentes températures.

Température (K)	K_{ads} (L/mg)	G°_{ads} (kJ/g)	H°_{ads} (kJ/g)	S°_{ads} (J/g.K)
303	0,05376344	-20,1701423	-7.45	41.22
313	0,04576659	-20,4164513		
323	0,03603604	-20,4263612		
333	0,03221649	-20,7483404		
343	0,04108463	-22,0653214		

Les valeurs négatives H°_{ads} de quinoxaline ($H^{\circ}_{ads} = -7.45 \text{ kJ/g}$) montrent que l'adsorption d'inhibiteur est un processus exothermique.

Les valeurs négative de G°_{ads} de quinoxaline montrent la spontanéité de processus. Plusieurs chercheurs pensent que pour les valeurs de G°_{ads} proches de -20 kJ/mol , ceci correspondant aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption).

Les valeurs positives de l'entropie standard S°_{ads} en présence de quinoxaline impliquent une augmentation du désordre lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées.

La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température est typique à l'adsorption physique, ainsi l'augmentation que des valeurs de E_a avec la présence de quinoxaline. Les valeurs négatives de G°_{ads} , montrent la spontanéité du processus d'adsorption.

IV.4 Effet de synergie

L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution, dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément. La synergie est obtenue par des composée possédant plusieurs groupements fonctionnels : c'est l'effet de la synergie intramoléculaire [35].

Plusieurs travaux ont été réalisés afin de corréliser l'effet des substituant à l'efficacité d'inhibition des molécules à base de pyridine, d'aniline, d'amines aliphatiques, de sulfides.

Généralement, la substitution d'un hydrogène par un élément donneur d'électrons augmente la densité électronique au niveau du groupement fonctionnel et favorise la chimisorption, il en résulte donc une meilleure efficacité inhibitrice .

Tableau IV .5 L'effet s'engie sur les Vitesses de corrosion et efficacités d'inhibition en présence 70 ppm quinoxaline et de différentes concentrations de KI
À différentes températures

Température (K)	70ppm +Concentration de KI mM	W (mg/cm ² .h)	Eg (%)
303	0	0,6222	0
	0.5	0.1222	80.3571
	1	0.1185	80,9523
	1.5	0.0963	84.5232
	2	0.0963	84.5238
	2.5	0.1	83.9285
	3	0.1111	82.1428
313	0	1,6	0
	0.5	0,3333	79.1667
	1	0,2	87.5
	1.5	0,1555	90.2778
	2	0,1111	93.0556
	2.5	0,1777	88.8889
	3	0,1555	90.2778
323	0	2,5555	0
	0.5	0,6666	73.913
	1	0.6444	74.7826
	1.5	0.7111	72.1739
	2	0.5555	78.26.9
	2.5	0.6444	74.7826
	3	0,6888	73.0435

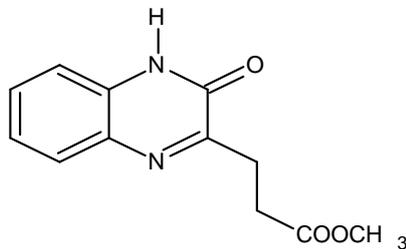
333	0	9,8888	0
	0.5	1.6888	82.9213
	1	1.2666	87.191
	1.5	1.9777	80
	2	1.1555	88.3146
	2.5	1.6888	82.9213
	3	1.5777	84.0449
343	0	9,6	0
	0.5	2.6666	72.2222
	1	2.1333	77.7778
	1.5	2.0666	78.4722
	2	1.8222	81.0185
	2.5	1.9778	79.3981
	3	2.2444	76.6204

Les résultats présentés dans ce tableau nous a permis de constaté l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'addition de KI et ce quelque soit la température. Nous remarquons :

L'addition de KI en milieu corrosif s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion. Cette diminution est d'autant plus marquée quand la concentration en sel est élevée. En effet, E(%) du KI augmente avec l'accroissement de sa concentration dans l'acide chlore hydrique et atteint une valeur maximale de 93% en présence de quelques mg du KI. Cette différence d'efficacité est généralement attribuée à la forte tendance d'adsorption des ions bromure (I^-).

IV.5 Mode d'action de l'inhibiteur

Le quinoxaline sous le nom 3-(2-methoxy-3-oxo-1, 2, 3,4-tetrahydroquinoxalin-2-yl) propanoate de méthyle 9 de formule brute : $C_{12}H_{12}N_2O_3$ et la structure chimique :



L'atome d'oxygène de quinoxaline peut être facilement protoné dans la solution acide, en raison de la densité d'électrons, conduisant à la formation de l'espèce inhibitrice de charge positive. L'adsorption peut se produire par une et/ou plusieurs manières :

1. Interactions électrostatique entre l'inhibiteur de charge positive (la forme protonée de quinoxaline) avec les ions chlorures (Cl^-) chargés négativement spécifiquement adsorbés sur la surface métallique.
2. Interactions donneur-accepteur entre les électrons de groupement carbonyle ($C=O$) et les orbitales « d » vacantes des atomes de fer.
3. Interactions entre les doublets non liants de l'hétéroatome (oxygène) de la molécule inhibitrice et les orbitales vacantes (d) des atomes de fer sur la surface métalliques.

V.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très convenable pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif. L'introduction de ce système de particules indépendantes a été capable de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique, la partie Négligée de cette énergie est due au fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock est exacte). Donc la théorie de la fonctionnelle de la densité peut être appliquée à priori à n'importe quel atome ou groupement d'atomes, en particulier les réseaux cristallins. En principe la méthode de Kohn – Sham permet de calculer l'énergie de l'état fondamental du cortège électronique associé à un ou plusieurs atomes en tenant compte de l'ensemble des électrons du système ; ce type de calcul est dit 'tout électrons'. En pratique, on cherche souvent à limiter le nombre de fonctions d'onde $j(\cdot)$ (donc d'électrons) à prendre en compte pour diminuer les temps de calcul tout en gardant une description physique acceptable du gaz électronique[36].

V.2. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice

La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques. Le présent travail a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques des composés quinoxaline afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (EI (%)).

Les indices quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ($E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), le moment dipolaire (μ), L'électronégativité absolue (χ), La dureté absolue (χ), la mollesse (χ) et les densités de charges de Mulliken ainsi que la fraction d'électrons transférés (N) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal ont été calculés et corrélés avec l'efficacité inhibitrice.

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 03 [37], la géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la méthode

DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité) [37] au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d,p) [37].

V.3. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Le premier chimiste qui a mis en évidence le rôle des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les mécanismes réactionnels en chimie c'est Kenichi Fukui [38]. Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, E_{HOMO} , qui est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule a été rapportée. La littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal. Une molécule qui a une grande E_{HOMO} jouera le rôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible E_{LUMO} où les orbitales moléculaires sont vides. Des valeurs élevées d' E_{HOMO} facilitent ainsi l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et donc l'efficacité inhibitrice en influençant le processus de transfert électronique à travers la couche adsorbée. Des relations similaires ont été retrouvées entre la vitesse de corrosion et l'énergie de bande (le gap) E , ($E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) [38].

L'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée (E_{LUMO}) d'une molécule est associée à son pouvoir accepteur d'électrons : plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande. Par conséquent, plus la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible) [39]. Les paramètres quantiques tels que : E_{HOMO} , E_{LUMO} , E ont été calculés pour l'inhibiteur quinoxaline et sont regroupés dans le tableau V.1.

V.4. Résultat et discussions

HOMO et le LUMO sont intéressants pour enquêter Parce qu'ils donnent une idée des régions de la Molécule avec tendance à donner ou à accepter des électrons.

A partir de la figure V.1.

La géométrie optimisée au niveau b3lyp = 6-31g (d, p) de Quinoxaline en tant que composant majoritaire, leur frontière moléculaire correspondante Les orbitales (HOMO et LUMO) sont présentées à la figure V.1. Les Niveaux d'énergie, à savoir, E_{HOMO} , E_{LUMO} et E calculés en Les unités atomiques (u.a. ou Hartree) sont représentées dans le tableau V.1.

Tableau V.1. Les paramètres quantiques calculés pour l'inhibiteur quinoxaline

Énergie moléculaire	Quinoxaline	Fe	Fe2+	Fe3+
E_{LUMO}	-0.06898	-0.12376	-0.70608	-1.12498
E_{HOMO}	-0.23133	-0.20181	-1.00063	-1.76592
Écart énergétique ()	0.16235	0.07805	0.29455	0.64094

Un inhibiteur de corrosion idéal a une plus grande tendance à faire un don d'électrons, à recevoir des électrons Ou se lie fortement à la surface métallique [39], ce qui suggère que le Quinoxaline peut donner des électrons à la surface métallique via HOMO (fraction indole) Et accepter les électrons de la surface métallique à travers LUMO (groupe carbonyle).

En outre, la valeur E_{HOMO} pour Quinoxaline a été de -0.23133 a.u. qui était plus élevée (moins négative) que celle des valeurs de fer (-0.20181, -1.00063 et -1.76592 a.u.). La littérature montre qu' E_{HOMO} est souvent associé à la capacité de don d'électrons de la molécule. Une valeur plus élevée d' E_{HOMO} Pour Quinoxaline que de fer suggère clairement qu'il a un plus grand potentiel de faire un don Électrons [39].

Avec des valeurs inférieures de E_{LUMO} , une plus grande capacité d'adsorption et une meilleure inhibition de corrosion peuvent être attendues.

Généralement, une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptant d'électrons et possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas, et par conséquent un pouvoir inhibiteur important [40]. Ces inhibiteurs ont donc des pouvoirs donneurs d'électrons similaires.

L'écart énergétique de quinoxaline est minimum a une valeur faible valeur de E (0.16235 eV), ce qui facilite son adsorption à la surface métallique en augmente son efficacité inhibitrice.

La différence, $E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (le gap) est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de E se traduit par une efficacité inhibitrice importante. Lorsque E diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente.

V.4.1. Étude computationnelle.

Les calculs DFT et les corrélations ont été effectués sur les Quinoxaline, Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Il est généralement admis que les valeurs de E_{HOMO} indiquent la capacité de don d'électrons de la molécule et que l'efficacité d'inhibition augmente en augmentant la valeur de E_{HOMO} . Les valeurs élevées de E_{HOMO} indiquent que la molécule a tendance à donner des électrons aux orbitales inoccupées du métal avec un orbital vide à faible énergie [40].

Une augmentation des valeurs de E_{HOMO} facilite l'adsorption et donc l'inhibition de la corrosion. E_{LUMO} indique la capacité des molécules à accepter les électrons; Avec des valeurs inférieures de E_{LUMO} , une plus grande capacité d'adsorption et une meilleure inhibition de corrosion peuvent être attendues [40]. Les structures optimisées de Quinoxaline avec des schémas de numérotation sont représentées sur la figure 3 qui est illustrée ci-dessous.

Les valeurs énergétiques totales données dans le tableau V.1 montrent la stabilité des molécules qui est $\text{Fe} > \text{Quinoxaline} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$.

L'écart d'énergie, $E = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$, est un paramètre important et est fonction de la réactivité de la molécule inhibitrice vers l'adsorption sur la surface métallique. Au fur et à mesure que E diminue, la réactivité de la molécule augmente, entraînant une augmentation de l'efficacité d'inhibition de la molécule [40].

Les calculs montrent une corrélation évidente entre la surface moléculaire des molécules et l'efficacité d'inhibition.

Dans le système de corrosion, l'inhibiteur agit comme une base de Lewis, tandis que le métal agit comme un acide de Lewis. Les métaux en vrac sont des acides doux et, par conséquent, les inhibiteurs de base douce sont les plus efficaces pour l'inhibition de la corrosion acide de ces métaux. Il est également conforme.

Une molécule dure a un grand écart énergétique et une molécule douce présente un faible fossé énergétique. Les molécules douces sont plus réactives que les dures car elles pourraient facilement offrir des électrons à un accepteur.

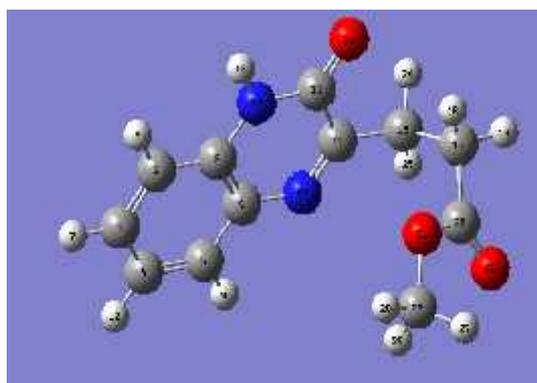
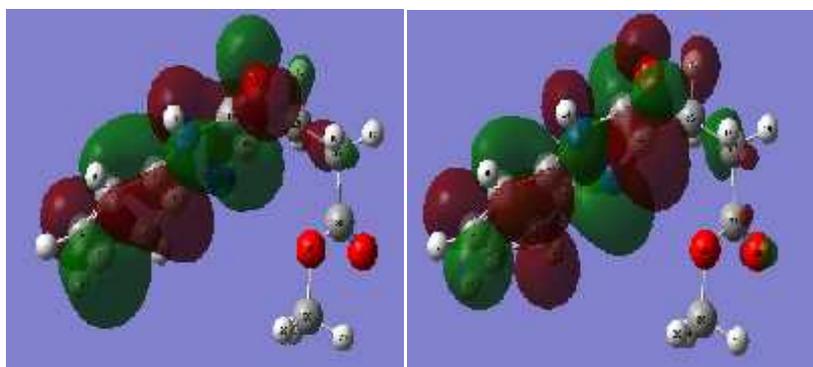


Figure.V.1.structure optimisé de la molécule quinoxaline



HOMO

LUMO

Figure. V. 2. Répartition de la densité HOMO et LUMO d'inhibiteur de quinoxaline

Tableau .V. 2. La charge de Mulliken d'atome présent dans l'inhibiteur
De quinoxaline

Atomes	Charge
C1	-0.088752
C2	-0.120338
C3	0.356903
C4	0.224001
C5	-0.098388
C6	-0.095153
H7	0.097359
H8	0.092241
H9	0.109395
H10	0.094558
C11	0.235606
N12	-0.648779
H13	0.270566
C14	0.587008
O15	-0.521081
C16	-0.232116
C17	-0.249993
H18	0.152038
H19	0.130782
C20	0.596846
O21	-0.457448
O22	-0.477788
N23	-0.520214
H24	0.13394
H25	0.134089
C26	-0.08413
H27	0.130161
H28	0.116582
H29	0.132105

Les charges de Mulliken des atomes ont été calculées et sont regroupées dans le tableau. V.2. L'examen de ces résultats montre que tous les hétéroatomes ont des charges négatives avec une densité électronique élevée. Ces atomes se comportent donc comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface du fer[40]. À partir des valeurs du tableau. V.2, il est possible d'observer que tous les atomes d'azote et d'oxygène présentent un excès considérable de charge négative (-0,648779 ; -0,521081 ; -0,457448 ; -0,477788 ; -0,560214) pour N12 , O15, O21,O22, N23, respectivement, et des charges négatives autour de la plupart des atomes de

carbone de cycles aromatiques ($C16 = -0,232116$, $C17 = -0,249993$) dans le cas de quinoxaline , ceci montre que ces les atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption de fer. En conséquence, la molécule Quinoxaline peut être adsorbée sur la surface d'acier utilisation de ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion.

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par le composé organique suivant : *3-(2-methoxy-3-oxo-1, 2,3,4-tetrahydroquinoxalin-2-yl)propanoate de méthyle 9* (quinoxaline) en milieu agressif d'acide chlorhydrique 1M par la méthode de gravimétrie, Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés a été établie.

Le travail effectué sur l'alliage d'acier, nous a permis d'étudier, par la méthode de gravimétrie, l'influence de quinoxaline comme des inhibiteur de corrosion et par la présence du KI et d'étudier l'effet :

- De la concentration de KI;
- De la concentration d'inhibiteur on présence de la meilleur concentration de KI ;
- De la température pour les deux cas.

Le critère de ce travail étant :

- La vitesse de corrosion W , l'efficacité inhibitrice E

A la lumière de notre travail, on peut tirer les informations suivantes :

- L'alliage subira de corrosion uniforme dans une solution de l'acide chlorhydrique.
- L'augmentation de la concentration d'inhibiteur (quinoxaline) dans le milieu diminue la vitesse de corrosion, quelque soit la température de corrosion.
- La vitesse de corrosion augmente avec la température.
- L'augmentation des valeurs des énergies d'activation en présence de nos inhibiteurs, nous a permis de tirer l'information sur le mécanisme d'action d'inhibiteur.
- L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier suit l'isotherme de langmuir.
- L'augmentation de la concentration de KI en présence de 70 ppm de l'inhibiteur (quinoxaline) dans le milieu diminue la vitesse de corrosion, quelque soit la température de corrosion.
- Par contre l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et du KI.

La géométrie des molécules d'inhibiteur a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory). Les indices chimiques quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale

Conclusion générale

moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}), le gap ($E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), d'électrons transférés. Cette étude a conduit aux résultats suivants :

- Ñ les valeurs d' E_{HOMO} indiquent la capacité de donner d'électrons de la molécule et que l'efficacité d'inhibition augmente en augmentant la valeur d' E_{HOMO} .
- Ñ Les valeurs élevées de E_{HOMO} indiquent que la molécule a tendance à donner des électrons aux orbitales inoccupées du métal avec un orbital vide à faible énergie.
- Ñ Une augmentation des valeurs d' E_{HOMO} facilite l'adsorption et donc l'inhibition de la corrosion. E_{LUMO} indique la capacité des molécules à accepter les électrons.
- Ñ L'espace d'énergie, $E = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$, est un paramètre important et est fonction de la réactivité de la molécule inhibitrice vers l'adsorption sur la surface métallique. Au fur et à mesure que E diminue, la réactivité de la molécule augmente, entraînant une augmentation de l'efficacité d'inhibition de la molécule.
- Ñ Les calculs montrent une corrélation évidente entre la surface moléculaire des molécules et l'efficacité d'inhibition.

Finalement, ce travail a permis de mettre en valeurs les propriétés inhibitrices du quinoxaline avec des pourcentages d'inhibition similaires voire plus élevés que ceux que l'on retrouve dans la littérature.

Référence bibliographie

- [1]: N, Berdjouh, M , Degachi, Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide, thèse de magister, Université d'el-oued,2014.
- [2]: O. Radovico, Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, p.330 (1990).
- [3]: L.Felloni Corros.Sci., 8 (1968) 133.
- [4]:E.Mc.Cafferty, N.Hackerman, J, Electrochem.Soc., 119 (1972) 999.
- [5]:K.C.Pillai, R.Narayan, Corros.Sci., 22 (1982) 13.
- [4]:A. Atkinson, A. Marshall, Corros.Sci.18 (1978) 427.
- [6]: M. Bendahou, M. Benabdellah, B. Hammouti, Pigment and Resin Technol. 35 (2006) 95.
- [7]: E Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour, M. Berrabah, Transactions of the SAEST. 39 (2004) 58.
- [8]: A. Bouyanzer, B. Hammouti, Pigment and Resin Technol. 33 (2004) 287.
- [9]: E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Benkaddour, Appl. Sur. Sci .13 (2005)199.
- [10] : AEK. Khadraoui."Extraction et pouvoir de bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier" thèse de doctorat, Université de Blida 1, 2014
- [11] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 823.
- [12]: B.MEZHOUD, synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Mémoire de Magistère, Université de Mentouri —Constantine. 2011
- [13]: A. Y. El-Etre, Corros. Sci. 45 (2003) 2485.
- [14]:A. Y. El-Etre, M. Abdallah, Corros. Sci. 42 (2000) 731.
- [15]: M.Fontana, corrosion engineering, 3rd edition, Mc Graw Hill International Edition, New York, (1987)556.
- [16] : J.L.Crolet, Interfaces et Surfaces en Métallurgie, Trans. Tech. Publications ; Suisse, (1975).

Référence bibliographie

- [17] J.L.Crolet, Revue de l'institut Français du pétrole, 34 (1979) 929.
- [18] : J.Philibert, A.Vegnes, Y. Bréchet, P.Combrade, Métallurgie, Masson, Paris, (1998).
- [19] :M.Pourbaix ; Atlas d'équilibre électrochimique ; Edition Masson (1967).
- [20] : R.Agrawal,T.K.G.Namboodhiri,J. Appl. Electrochem,22 (1972)383
- [21] : J.Bernard.L'oxydation des métaux-tomes 1.Guathier – Villars. (2001)76.
- [22]:K. Aramaki et N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 568.
- [23]: T.P. Hoar et R.P Khera, I European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara Italy, (1960) 73.
- [24]: [166] Z.Szklarska-Smialowska et M.Kaminski, Corros. Sci. 13(1973) 1.
- [25]: A.A.Samarkandy, A.O.Al-Oubi, R.M.Khalil, A.A.Abdel Fattah, Bull. Electrochem., 17 (2001) 111.
- [26]:A.Ouchrif, A.Yahyi, B.Hammouti, A.Dafali, M.Benkaddour, A.Ettouhami, Bull. Electrochem., 19 (2003) 455.
- [27]: A.Yurt, A.Balaban, S.Ustun Kandemir, G.Bereket, B.Erk, Mater. Chem. Phys., 85 (2004) 420.
- [28]: Malak M. Abou-Romia, Mohamed M.Hefny, J.Electroanal. Chem., 136 (1982) 339.
- [29]: M. Benabdellah, A. Aouniti, A. Dafali, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Yahyi and A. Ettouhami, Appl. Surf. Sci., 252 (2006) 8341-8347.
- [30]: A.Aouniti, B.Hammouti, S.Kertit, M.Brighli, Bull. Electrochem., 14 (1998) 193.
- [31]: V.P.Grigo'ev, V.V.Kuznetsov, Zashch, Metal, 4 (1968) 203.
- [32]: V.P.Grigo'ev, V.V.Kuznetsov, V.V.Ekilik, O.E.Shelepin, Zr.Prihl.Khim, 42 (1969) 804.
- [33]: B.Hammouti, R.Salghi, S.Kerrtit, J.Electrochem. Soc., 47 (1998)31.
- [34]: A.Aouniti, B.Hammouti, M.Brighli, S.Kertit, F.Berhili, S.Elkadiri,A.Ramdani, J. Chim.Phys., 93 (1996) 1262.

Référence bibliographie

[35]: 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.

[36]: H.S.M. Al-sawaad, "Thermodynamic and quantum chemistry study for dimethylol-5-methyl hydantoin and its derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel N-80 in raw water (cooling water system)" *J. Mater. Environ. Sci.* 2 (2011)

[37]: A **Khadraoui**, A. Khelifa, H. Boutoumi, Y. Karzazi, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, "The Oil from *Mentha Rotundifolia* as Green Inhibitor of Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid". ***Chemical Engineering Communications*** 203 (2016) 270-277. [38]: M. E. Ikp, I. I. Udoh, P. C. Okafor, U. J. Ekpe, and E. E. Ebenso" *Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour of Extracts from *Piper guineensis* on Mild Steel Corrosion in Acid Media*" *international journal of electrochemical science*, 7 (2012) 12193 - 12206

[39]: H. Hanane, "Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles Molécules bases de Schiff.", Université Ferhat Abbas – Setif-1, Faculté De Technologie, Thèse de doctorat, 2015.

[40] : I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, *Corros. Sci.* 57 (2001) 3-8.