

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
بلحاج بوشعيب جامعة عين تموشنت
Université–Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et des Technologie
Département des sciences de la matière



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en: Chimie Macromoléculaire
Domaine: Science de Matière
Filière: Chimie
Spécialité: Chimie Macromoléculaire
Thème

**L'étude de l'inhibition de corrosion de cuivre dans un milieu acide
par des matériaux mésoporeux**

Présenté Par:

- 1) M^{elle} CHIKH BEKADA Kawther
- 2) M^{elle} SIDI YAKOUB Houria

Devant le jury composé de:

Dr. AYACHI Hichem	M C B	U.AT.B.B (Ain Temouchent)	Président
Dr. RAMDANI Nassima	M C B	U.AT.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice
Pr. CHOUKCHOU-Braham Esma	Professeur	U.A.B.B (Tlemcen)	Encadrante
Dr. BAILICH Zohra	M C A	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Co-Encadrante

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتَى
إِنَّ رَبَّهُ لَسَدِيدٌ
إِلَىٰ عَرْشِهِ الرَّحِيمُ
الَّذِي يُخْرِجُ الْحَيَّ مِنَ الْمَوْتِ
وَيُرْسِلُ الرِّيحَ بَأَمْرِهِ
فَتُحْمَلُهُ السَّحَابُ
وَيَضْحَكُ وَهُوَ الْكَافِرُ
الَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتَى
إِنَّ رَبَّهُ لَسَدِيدٌ
إِلَىٰ عَرْشِهِ الرَّحِيمُ

قال الله تعالى

"وإذ قال ربك للملائكة إني جاعل في الأرض خليفة قالوا أتجعل فيها من يفسد فيها ويسفك الدماء ونحن نسبح بحمدك ونقدس لك قال إني أعلم ما لا تعلمون(30) وعلم آدم الأسماء كلها ثم عرضهم على الملائكة فقال أنبئوني بأسماء هؤلاء إن كنتم صادقين(31) قالوا سبحانك لا علم لنا إلا ما علمتنا إنك أنت العليم الحكيم(32) قال يا آدم أنبئهم بأسمائهم فلما أنبأهم بأسمائهم قال ألم أقل لكم إني أعلم غيب السماوات والأرض وأعلم ما تبون وما كنتم تكتمون(33)".

سورة البقرة- الآيات من 30 إلى 33.

Remerciements

Nos remerciements nôtres créateur ALLAH , Ce tout puissant pour le courage qu'il nous a donné pour réaliser ce travail.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire TOXICOMED de l'Université ABOU-BAKR BELKAÏD Tlemcen.

J'adresse nos sincères remerciements à Madame Esma CHOUKCHOU-BRAHAM, professeure à l'Université de Tlemcen notre Encadrante du mémoire, pour son bon humeur, son suivie, et ses conseils judicieux.

Nous tenons aussi à remercier notre Co-Encadrante Madame Zohra BAILICH Maitre de Conférences à l'Université de Belhadj Bouchaïb Ain Temouchent pour son aide et son suivie.

Nos remerciements s'adressent aux membres du jury, Monsieur Hichem AYACHI Maitre de Conférences à l'Université de Belhadj Bouchaïb Ain Temouchent d'avoir voulu présider ce jury et Madame Nassima RAMDANI Maitre de Conférences à l'Université de Belhadj Bouchaïb Ain Temouchent d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous tenons à remercier Monsieur Tarik ATTAR Maitre de Conférences à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées pour son aide et ses conseils judicieux.

J'exprime nos vifs remerciements et reconnaissances à Monsieur Abbes BENCHADLI Doctorant au sein du laboratoire TOXICOMED, pour son aide.

Dédicaces

A mes chers parents

A ma mère et mon âme

pour son soutien, ses prières et son réconfort pendant toutes ces années d'études, elle as su m'inculquer le sens de la responsabilité, et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite.

A mon très cher papa

pour ta patience sans fin, ta compréhension et ses encouragement ainsi que le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter. Que ce modeste travail soit l'exaucement de tes vœux tant formulés, le fruit de tes innombrables sacrifices.

A mes chers frères

mon bras droit Akram et mon petit frère Mouad que j'adore.

A mes chersgrands pères

Si Trari et Boumedien qui m'ont accompagné par leurs prières.

A la mémoire de mes grandes mères

j'aurais tant aimé que vous soyez présents, Que dieu ait vos âmes dans sa saint miséricorde.

A mes chers cousines

Anhar ,Manelet tout mes cousines .

A tout ma famille

CHIKH BEKADA

A tout ma famille maternel

HADJ BOULENOIR

Kawther CHIKH BEKADA

Dédicaces

A l'aide de Dieu le tout puissant jusqu'à pu achever ce modeste travail que je le dédie à :

A mes chers parents

A ma mère source inépuisable amour pour son soutien, ses prières ,ses sacrifices et son reconfort pendant toute les années d'étude qui a su m'inculquer la confiance en soi et le sens de responsabilité

A mon père en temoigne de ma profonde reconnaissance pour ses efforts,ses encouragement et son soutient indisponsable

Les remercier serait trop peu pour exprimer mes profondes reconnaissance et mes amours

A mes chers grands-parents

Qui m'ont toujours soutenue et encourager je les souhaite laungue vie et beaucoup de sante Belkacem , Malika et Fatima

A mes chers frères

Douaa et Youcef que je les adore

A mes tantes maternels

Meriem et Leila et ses enfants Hanane ,Sarra,Younes et Dania qui sont toujours a mes coté

Amon oncle

Mohamed le généreux

A toute la famille

SIDI YAKOUB

A mes copines

Badra ,Wafae et Asma

Ames cousines

Wafaa,Chaimae et Hanane

A tous ceux qui m'ont supporté et encouragé.

A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études.

A tous les étudiant(e)s de ma promotion.

Houria SIDI YAKOUB

Sommaire

Chapitre: Rappels bibliographiques

I.1	Généralités sur la corrosion	2
I.1.1	Définition	3
I.1.2	Types de la corrosion	3
I.1.2.a	Corrosion chimique	3
I.1.2.b	Corrosion électrochimique	3
I.1.2.c	Corrosion biochimique	3
I.1.3	Facteurs de corrosion	4
I.1.4	Formes de la corrosion	4
I.1.4.a	Corrosion uniforme	4
I.1.4.b	Corrosion localisée	4
I.1.5	La vitesse de corrosion	5
I.2	Généralités sur l'inhibiteur de la corrosion	5
I.2.1	Définition	5
I.2.2	Propriétés de l'inhibiteur de corrosion	6
I.2.3	Les utilisations des inhibiteurs	6
I.2.4	Les conditions de fonctionnement des inhibiteurs	7
I.2.5	Classement des inhibiteurs	7
I.2.6	Matériaux mésoporeux de type SBA 15	8
I.2.7	Les matériaux mésoporeux utilisés comme inhibiteurs	9
I.3	Généralités sur l'Adsorption	10
I.3.1	Définition	10
I.3.2	Type d'adsorption	10
I.3.2.a	Adsorption physique	10
I.3.2.b	Adsorption chimique	10

I.3.3	Les isothermes d'adsorption	10
I.3.3.a	Isotherme de Langmuir	10
I.3.3.b	Isotherme de Temkin	11
I.3.3.c	Isotherme de Frumkin	11

Chapitre II: Partie expérimentale

II.1	Introduction	12
II.2	Enchantions et produits	12
II.2.a	Echantillons	12
II.2.b	Inhibiteur de corrosion	13
II.2.c	Milieu électrolytique	13
II.2.d	Les matériels	13
II.2.e	Protocole expérimentale	14
II.3	Méthode pondérale	14
II.3.a	Préparation des solutions	15
II.3.b	Préparation de Cu/SBA 15 et Ni/SBA 15	15

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1	Introduction	17
III.2	Effet de la nature de l'acide sur la corrosion de pièces de cuivre	17
III.3	Effet de concentration	18
III.4	Effet du temps d'immersion	20
III.5	Effet de température	23
III.6	Calculs de l'énergie d'activation	26
III.6.1	Calculs des paramètres thermodynamiques	28
III.7	Isothermes d'adsorption	31
III.9	Conclusion	36

Conclusion Générale	37
----------------------------	-----------

Références	38
-------------------	-----------

Liste des abréviations

C: Concentration (mol.L^{-1})

C_{inh}: Concentration de l'inhibiteur

E: Efficacité inhibitrice en (%)

W_{Corr}: Vitesse de corrosion sans inhibiteur

W_{inh}: Vitesse de corrosion avec inhibiteur

Δm : Perte de masse exprimée en **mg**

S: Surface de l'échantillon exposé en **cm²**

T: Température en **K**

t: Temps d'immersion en **h**

Θ : Fraction de sites occupés par l'inhibiteur

E_a: Energie d'activation

ΔH_a : Enthalpie d'activation (kJ.mol^{-1})

ΔS_a : Entropie d'activation (kJ.mol.K^{-1})

ΔG_a : L'enthalpie libre d'activation (kJ.mol^{-1})

K_{ads}: constante d'adsorption

ΔH_{ads} : Enthalpie libre d'adsorption (kJ.mol^{-1})

ΔS_{ads} : Entropie d'adsorption ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

ΔG_{ads} : L'enthalpie libre d'adsorption (kJ.mol^{-1})

A: Constante d'Arrhenius

Matériaux mésoporeux à base de Cuivre: Cu/SBA 15

Matériaux mésoporeux à base de Nickel: Ni/SBA 15

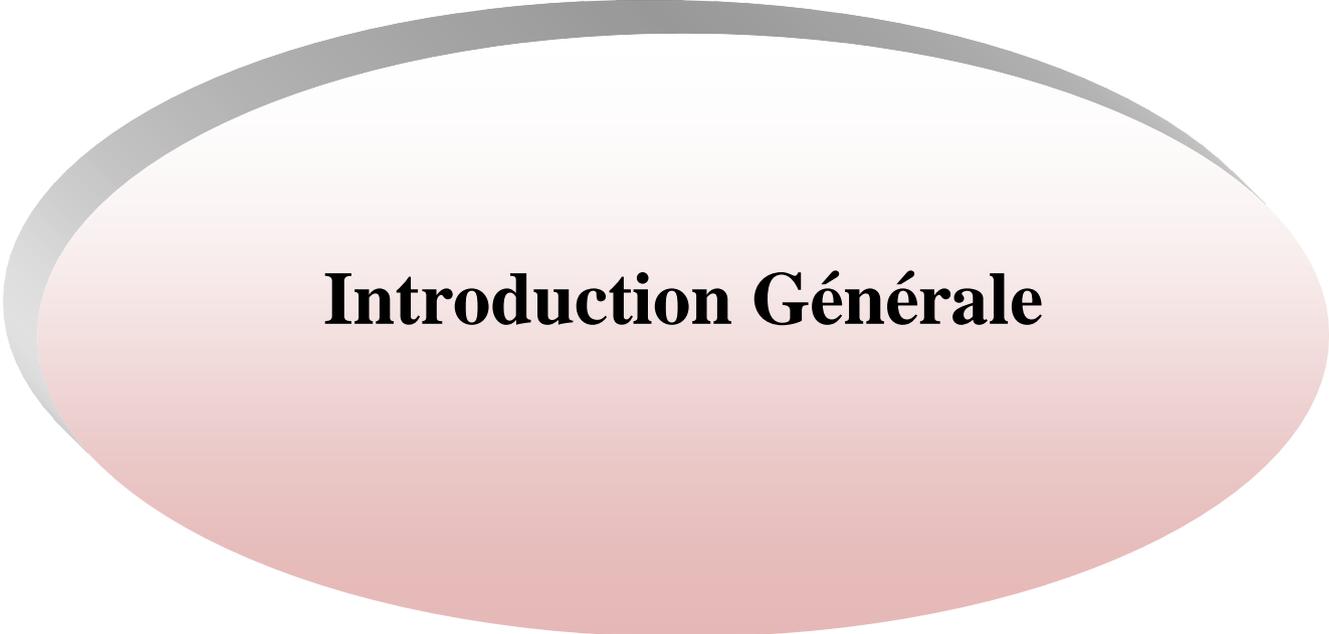
HNO₃: Acide nitrique

Liste des figures

Figure I.1	Exemples de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion	2
Figure I.2	Structure de la SBA 15	8
Figure II.1	Les pièces de cuivre	15
Figure II.2	Le pied à coulisse	16
Figure II.3	La balance utilisé	16
Figure III.1	Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction des différents milieux acides pour les pièces de cuivre	17
Figure III.2	Evolution de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteurs.	19
Figure III.3	Evolution de la perte de masse en fonction des temps d'immersion à la concentration optimale et pour l'acide HNO_3 à 308 K.	21
Figure III.4	Evolution de la vitesse de corrosion pour différentes temps et à une température de 308 K.	22
Figure III.5	Les efficacités inhibitrices en fonction de la variation de la température à différentes concentration en inhibiteur.	24
Figure III.6	Evolution de la vitesse de corrosion en présence et en absence d'inhibiteur à différentes températures.	25
Figure III.7	Logarithme népérien de la vitesse de corrosion en fonctions de l'inverse de différentes températures.	27
Figure III.8	Logarithme népérien de la vitesse de corrosion sur la température en fonction de l'inverse de la température	29
Figure III.9	Isotherme d'adsorption de Langmuir	32
Figure III.10	Isotherme d'adsorption de Temkin	33
Figure III.11	Isotherme d'adsorption de Frumkin	34

Liste des tableaux

Tableau I.1	Principaux facteurs de corrosion.	3
Tableau II.1	Synthèses SBA 15 de Ni et Cu	13
Tableau III.1	L'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteurs et à différentes températures	18
Tableau III.2	Les efficacités inhibitrices en fonction de la variation de la température à différentes concentration en inhibiteur	20
Tableau III.3	Variation de l'efficacité d'inhibition et vitesse de corrosion et inhibitrice et la perte de masse du temps d'immersion	23
Tableau III.4	Paramètres d'activation de la dissolution de cuivre en absence et en présence de Cu/SBA 15 et Ni/SBA 15 dans HNO ₃ 1 M	30
Tableau III.5	Les coefficients de corrélation pour les isothermes d'adsorption de Cu/SBA 15	35
Tableau III.6	Les coefficients de corrélation pour les isothermes d'adsorption de Ni/SBA 15	35
Tableau III.7	Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des deux inhibiteurs sur les pièces de cuivre à différentes températures dans HNO ₃ 1 M	36



Introduction Générale

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollution sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

L'utilisation des métaux dans le domaine industriel est très large à cause de leurs caractères mécaniques et chimiques. On trouve par exemple des conduites métalliques qui transportent des différents produits chimiques, des colonnes pour opérations unitaires. Toutes les installations industrielles sont construites essentiellement des métaux. Cependant avec le temps on observe une détérioration de ces installations à cause de plusieurs facteurs dont la corrosion reste le facteur prédominant. Pour remédier aux problèmes liés à la corrosion, on change le métal utilisé dans le plus part des cas, mais cette méthode s'avère très coûteuse, ce qui nous conduit à chercher d'autres moyens plus efficaces ^[1].

En matière de protection, Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique ^[2].

L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à de faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement. Un inhibiteur peut fonctionner par adsorption sur la surface métallique entraînant ainsi la réduction de la vitesse corrosion. La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion.

Les matériaux mésoporeux sont des structures caractérisées par un système bien ordonné de grand pores avec des dimensions poreuses uniformes comprises entre 2 et 50 nm ^[3].

Les matériaux mésoporeux de type SBA 15 sont utilisés pour encapsuler l'inhibiteur de corrosion ^[4]

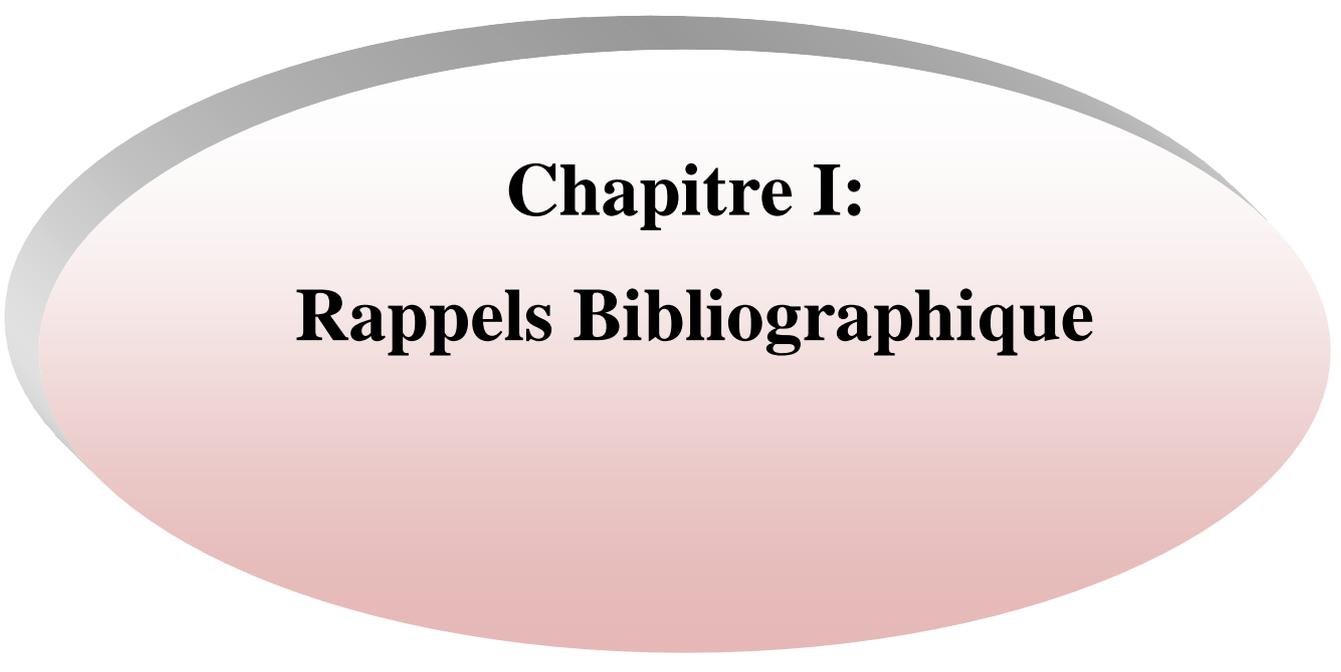
L'objectif de notre travail est d'étudier l'inhibition de corrosion de cuivre dans un milieu acide nitrique par deux matériaux mésoporeux type SBA 15, l'un contient le Cu/SBA 15 et l'autre contient du Ni/SBA 15.

Le présent travail répartirent trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré pour rappels bibliographique sur la corrosion, l'inhibiteur et les matériaux mésoporeux.

Le second chapitre traite l'aspect expérimental en présentant les différents produits et matériaux utilisés.

Le troisième chapitre résume les résultats obtenus et la discussion et nous terminons par une conclusion générale résumant les principaux résultats



Chapitre I:
Rappels Bibliographique

Chapitre I: Rappels Bibliographique

I.1. Généralités sur la corrosion

I.1.1. Définition

la corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie ^[5].

Ou encore comme une réaction inter faciale irréversible d'un matériau avec son environnement ^{[6] [7]}.

L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer, elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. 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.

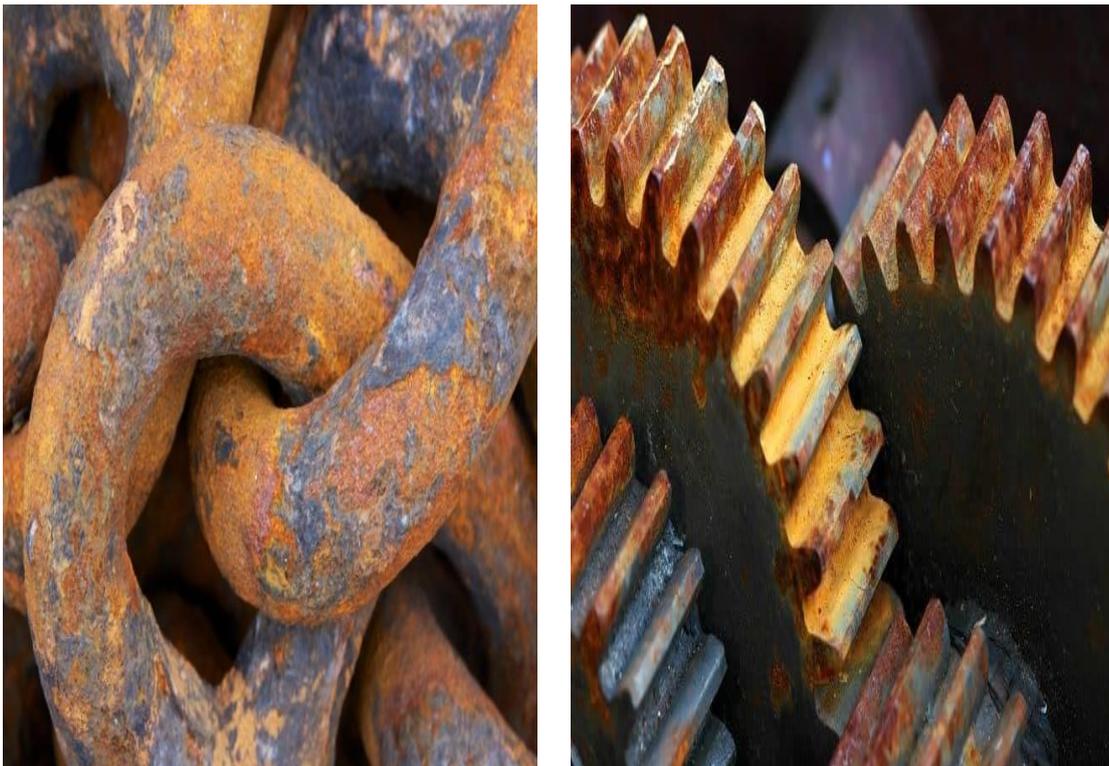


Figure I.1: Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion

Chapitre I: Rappels Bibliographique

I.1.2. Types de corrosion

La corrosion de métaux ou alliages peuvent avoir différentes formes: uniforme, locale, etc. La corrosion peut être réalisée selon différents procédés, chacun représentant un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion biochimique ^[8].

I.1.2.a. Corrosion chimique

Elle peut être causée par des milieux atmosphériques (oxygène, humidité du dioxyde de carbone, dioxyde de soufre et autres produits industriels). Ce type de corrosion comprend généralement un processus de conversion d'un métal en oxyde en formant une couche de surface. La corrosion chimique n'implique pas le passage du courant ^[9].

I.1.2.b. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique se caractérise par la corrosion de métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissout. Ce phénomène se produit chaque fois qu'il existe une hétérogénéité dans l'un des composants de la paire formée par le métal et le réactif, entraînant la formation d'une batterie ou d'une micro batterie, où l'anode et la cathode sont sur la même partie métallique. La corrosion de la partie anodique s'accompagne d'un courant à travers l'électrolyte, de l'anode à la cathode ^[10].

I.1.2.c. Corrosion biochimique

Cette forme d'attaque peut être identifiée par certaines caractéristiques, selon que les micro-organismes agissent sur le processus de corrosion d'une ou de plusieurs manières:

- En agissant directement sur la vitesse de réaction de l'anode ou de la cathode.
- En créant un environnement corrosif.
- Promouvoir la production de cellules électrolytiques en surface grâce à la croissance et à la reproduction des micro-organismes.

Chapitre I: Rappels Bibliographique

I.1.3. Facteurs de corrosion

Le tableau I.1 représente les principaux facteurs de corrosion.

Tableau I.1: Principaux facteurs de corrosion. ^[11]

Facteurs de milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant de temps
-Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu -Température - Pression	-Composition de l'alliage - Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique	- Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique - Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur -Procédés d'assemblage	- Vieillessement - Tension mécanique - Modification des revêtements -Protecteurs

I.1.4. Formes de la corrosion

Formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée ^[12] ^[13]Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes comme exemple:

Corrosion uniforme.

Corrosion localisée.

I.1.4.a. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface ^[14]. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif ^[15]. Cette forme de corrosion est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques. Les concepteurs d'appareillages peuvent en tenir compte en prévoyant des surépaisseurs consommables par la corrosion. Ce type de corrosion est donc souvent peu dangereux même s'il peut être très coûteux ^[16].

I.1.4.b. Corrosion localisée

La corrosion localisée survient sur une partie du métal à un taux bien supérieur au reste de la surface, elle peut avoir plusieurs formes ^[17] ^[18], De façon globale, Si la progression de la corrosion s'accomplit à une vitesse uniforme en tout point de la surface, on parle de corrosion uniforme.

Chapitre I: Rappels Bibliographique

Si la progression des vitesses de corrosion est non homogène, on parle de corrosion localisée [19]

Il y a différentes formes de la corrosion par exemple:

- **La corrosion galvanique (corrosion bimétallique):** comme son nom l'indique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. Un des métaux sera oxydé (sites anodiques) tandis que l'autre sera réduit (sites cathodiques). C'est le premier (le moins noble des deux) qui sera corrodé.
- **La corrosion érosion:** est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide

I.1.5. La vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend de:

Effet de la température: accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport.

Effet de l'acidité: une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu.

Régime hydrodynamique: hydrodynamique fixe les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire.

La salinité: les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires.

I.2. Généralités sur l'inhibiteur de la corrosion

I.2.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui est ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [20].

I.2.2. Propriétés de l'inhibiteur de corrosion

Un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales:

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- Être stable en présence d'autres constituants.
- Être stable dans le domaine de températures utilisé.

Chapitre I: Rappels Bibliographique

- Être efficace à faible concentration.
- Être efficace dans les conditions d'utilisation.
- Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser.
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées.

En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement.

I.2.3. Les utilisations des inhibiteurs

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application ^[21]:

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc..).
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.2.4. Les conditions de fonctionnement des inhibiteurs

- **La nature du métal:** un inhibiteur efficace sur le fer ne l'est pas nécessairement sur le cuivre, c'est-à-dire la protection de deux métaux nécessite deux inhibiteurs ^{[22] [23]}.
- **La concentration en inhibiteur:** il existe une concentration minimale efficace qu'il est important de connaître, mais aussi maximale qu'il ne faut dépasser ^{[24] [25]}.
- **La température:** l'inhibiteur perd en général ses propriétés protectrices à une température élevée ^[26].
- **La propreté de la surface métallique:** une surface propre nécessitera une plus faible quantité du même produit qu'une surface encrassée par des produits de corrosion préexistants ^[27].
- **La nature du milieu:** la présence d'ions agressifs (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) peut modifier le comportement d'un inhibiteur.

Chapitre I: Rappels Bibliographique

I.2.5. Classement des inhibiteurs

➤ Les inhibiteurs organiques:

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées [6].

L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau.

Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène.

Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, car le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote.

La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration.

L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur.

L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité.

➤ Les inhibiteurs inorganiques (minéraux):

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides.

Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux.

Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [27].

➤ Inhibiteurs mixtes:

Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

➤ Les inhibiteurs agissant par adsorption:

Sont en général les inhibiteurs organiques.

Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées.

Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur.

Chapitre I: Rappels Bibliographique

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

I.2.6. Matériaux mésoporeux de type SBA 15

En 1998 un groupe des chercheurs de l'Université de Santa-Barbara en Californie a réussi à développer une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, désignée par le générique SBA 15, en utilisant des copolymères amphiphiliques neutres (connus par la marque commerciale: Pluronic BASF,USA) en milieu fortement acide.

Les matériaux mésoporeux SBA 15 sont décrits par une structure hexagonale et présentent des tailles de pores uniformes très élevées dans une gamme allant de 46 à 300 Å avec des épaisseurs de mur allant de 31 à 64 Å qui leur confère une meilleure stabilité hydrothermique [28].

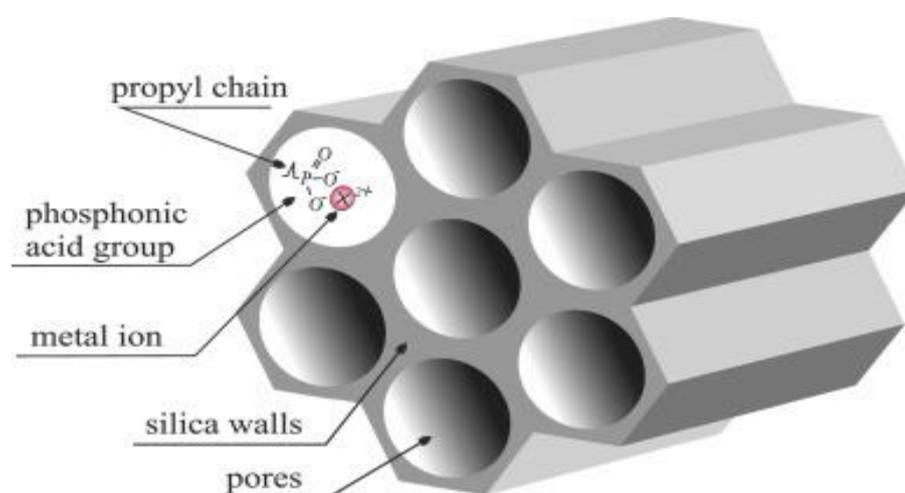


Figure I.2: Structure de la SBA15

Chapitre I: Rappels Bibliographique

I.2.7. Les matériaux mésoporeux utilisés comme inhibiteurs

Les matériaux mésoporeux à base de silice ont gagné en popularité dans protection contre la corrosion au cours de la dernière décennie. les matériaux mésoporeux de silice ont été utilisés en tant que réservoirs d'inhibiteurs dans la matrice des films protecteurs polymères ^[29] ^[30].

Les cations métalliques comme le zinc ^[31] ^[32] ont été largement utilisé comme inhibiteurs de corrosion inorganiques dopés dans certains conteneurs.

Asadi et al. ^[33] ont utilisé des nanotubes d'halloysite dopés au zinc pour améliorer les propriétés anticorrosion du revêtement intelligent. Javidparvar et al. ont montré l'effet d'inhibition de la corrosion des cations de cérium libérés du graphène matériaux mésoporeux d'oxydes pour le cas d'échantillons d'acier dans un environnement contenant des chlorures. Ils ont démontré que la libération de Les cations Ce^{+3} des matériaux mesoporeux pourrait créer une couche protectrice sur le superficie métallique. Ávila-González et al. ^[34] ont étudié les matériaux poreux (SBA 15) tels que stockés particules d'inhibiteur ($Fe(NO_3)_3$).

Un anticorrosion intelligent trol d'acier doux dans une solution de chlorure neutre rapportée que les meilleures conditions expérimentales étaient les revêtements avec 5% de particules de silice et 3,1 ppm d'inhibiteur. en utilisant un matériau mésoporeux (SBA 15) comme matrice et le fluconazole (F) comme inhibiteur, L'efficacité de ce système a été testée sur de l'acier doux substrats, évaluant son comportement dans un milieu chlorure/sulfure solution neutre de phate (comme principaux indicateurs de corrosivité atmosphérique, selon l'International norme ISO 9223) ^[35] par impédance électrochimique.

I.3. Généralités sue l'Adsorption

I.3.1. Définition

Il s'agit de l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Le mécanisme est particulièrement important en milieu acide ^[36].

I.3.2. Types d'adsorptions

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte ^[37].

Chapitre I: Rappels Bibliographique

I.3.2.a. Adsorption physique

Ce phénomène est dû aux forces faibles, du type Van Der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface.

Phénomène réversible, il n'implique aucune énergie d'activation.

I.3.2.b. Adsorption chimique

Une chaleur d'adsorption plus élevée caractérise l'adsorption chimique, qui implique des liaisons fortes. Ce processus nécessite parfois une énergie d'activation. Généralement, une seule couche d'atomes ou de molécules est adsorbée, ^[38].

I.3.3. Les isothermes d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration à température constante.^[39] Peuvent souvent être représentées par l'une des isothermes classiques tel que, Langmuir, Temkin et Frumkin...

I.3.3.a. Isotherme de Langmuir

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

($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_a(1 - \theta) C_{in} \theta \quad (I.1)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (I.2)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_a(1 - \theta) C_{in} \theta = K_{des}\theta \quad (I.3)$$

Ce qui donne l'équation de l'isotherme de Langmuir

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_a}{K_{des}} C_{in} \theta = K C_{in} \theta \quad (I.4)$$

Chapitre I: Rappels Bibliographique

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

$$\theta = \frac{K C_i n h}{1 + b C_i n h} \quad (\text{I.5})$$

Où K désigne le coefficient d'adsorption, K_{ads} et K_{des} sont respectivement, les constantes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur.

I.3.3.b. Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbé est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonctions de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$\theta = -\frac{\ln k}{2a} - \frac{\ln c}{2a} \quad (\text{I.6})$$

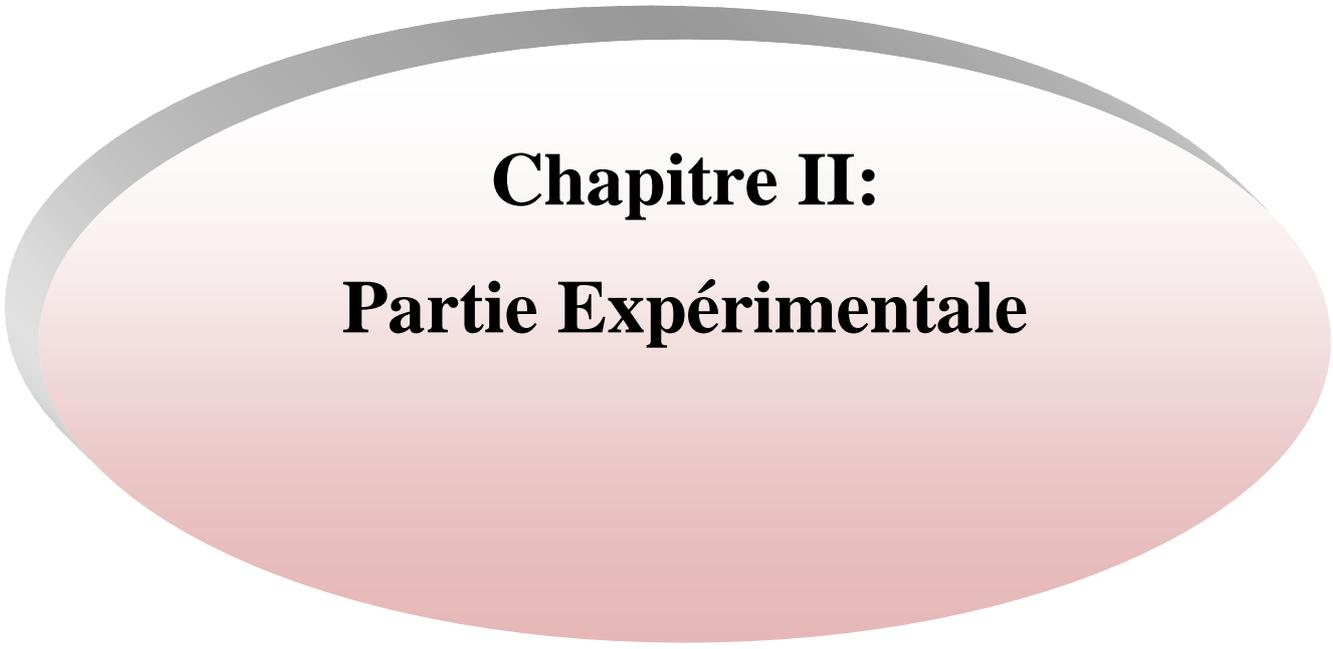
Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, k désigne le coefficient d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

I.3.3.c. Isotherme de Frumkin

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

$$\ln \frac{\theta}{C(1-\theta)} = \ln K + 2a\theta \quad (\text{I.7})$$

Le paramètre (a) est une constante d'interaction entre particules adsorbées exprimant la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si $a > 0$, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si $a < 0$, les interactions sont répulsives, si $a = 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir ^[40].



Chapitre II:
Partie Expérimentale

Chapitre II: Partie Expérimentale

Dans ce chapitre nous allons citer les différents produits et matériaux utilisés ainsi que la méthode de mesure gravimétrique.

II.1.Introduction:

Les matériaux mésoporeux présentent un arrangement régulier des pores et d'importants surfaces spécifiques, de plus le matériau mésoporeux SBA 15 a une stabilité hydrothermique élevée faisant de ce matériau un matériau potentiel dans diverses applications.

Principalement dans le domaine de la catalyse. Nous avons synthétisé deux matériaux mésoporeux Type SBA 15, contenant soit du Cuivre, soit du Nickel, ces derniers sont des mésoporeux avec une structure hexagonale et une surface spécifique élevé de l'ordre de 1000 m²/g.

II.2.Échantillons et produits

II.2.a.Echantillons

L'étude a été réalisée sur des pièces en cuivre

II.2.b.Inhibiteur de corrosion

Les matériaux mésoporeux a base de Cu/SBA 15 et Ni/SBA 15 sont utiliser comme des inhibiteurset ils sont notés respectivement:

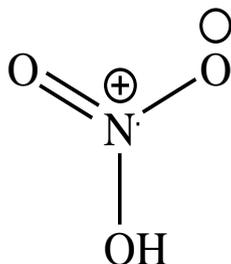
Tableau II.1:Synthèses SBA 15 de Ni et Cu

Matériaux		Cu/SBA 15	Ni/SBA 15
Si/Cu	Si/Ni	60	60
d100 (nm)		11,90	9,30

Chapitre II: Partie Expérimentale

II.2.c.Milieu électrolytique

Au cours de cette étude nous avons utilisé une solution corrosive (solution acide) des solutions aqueuses préparés de solutions commerciales, d'acide nitrique.



Masse molaire: 63g/mol

La solution préparée est de 1 M en HNO₃

Densité: 1,19g/cm³

Cas: 7697 – 37-2

Degré de pureté: 37%

II.2.d.Matériels

- Bêchers (50mL)
- Eprouvettes graduées (50mL)
- Fioles jaugées (1L)
- Bouchon en verre
- Entonnoir
- Agitateur magnétique
- Balance électromagnétique avec chauffage
- Barreau
- Cristallisoir
- Verre de montre
- Spatule
- Pissette
- Des pièces métalliques
- Un bain marie (PHYWE)
- Une balance de précision (SARTORIUS).
- Des flacons avec bouchons
- Une polisseuse à papier abrasifs
- Des papiers abrasifs (SAITAC) de granulométrie (SiC#400, SiC#800, SiC#1000, SiC#1200) utilisés pour le polissage des échantillons
- Pied à coulisse
- Un séchoir
- Des fils
- Polisseuse

Chapitre II: Partie Expérimentale

II.3. Protocole expérimentale

II.3.a. Méthode gravimétrie

La gravimétrie est une méthode qui repose sur la mesure de la perte de masse Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

Les mesures de perte de poids 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 d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface d'aire S pendant un temps t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive, afin de mesurer la vitesse de corrosion.

La vitesse n'a de signification que lorsque l'attaque est répartie uniformément sur toute la surface. L'efficacité inhibitrice d'un composé est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de la corrosion du système électrochimique en absence et en présence de l'inhibiteur. Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$W_{cor} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (\text{mg/h.cm}^2) \quad (\text{II.1})$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{II.2})$$

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{W_{cor} - W_{inh}}{W_{cor}} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

Où W_{corr} et W_{inh} sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur ^[41].

Chapitre II: Partie Expérimentale

II.3.b.Préparation des solutions

Solution d'acide nitrique (HNO₃)

Dans une fiole jaugé de 1 L on prépare une solution de concentration $C = 0,5 \text{ M}$ par une concentration initial $C_i = 12,5 \text{ M}$ de HNO₃ liquide et un volume $V_i = 82,85 \text{ mL}$ et on complète par l'eau distiller jusqu'à trait de jauge et on agite bien.

II.3.c.Préparation de Ni/SBA 15 et Cu/SBA 15

Afin de préparer la solution de l'inhibiteur on a pesé 0,12 g de Ni/SBA 15 et Cu/SBA 15 puis on les à mis dans une fiole jaugée 1000 mL et on complète avec la solution HNO₃ 0,5 M jusqu'à trait de jauge. On prépare les autres solutions de l'inhibiteur par dilution avec

La solution HNO₃ 0,5 M. Pour la préparation des échantillons de pièces de cuivre destinés aux mesures gravimétriques, on procède aux étapes suivantes:

- Polissage des pièces à l'aide de papier abrasif de la granulométrie 100 jusqu'à 1200 grades pour que leurs surfaces soient parfaitement lisses.



Figure II.1: Les pièces de cuivre

- Prendre les mesures des pièces (longueurs a, largeurs b, épaisseurs c) avec le pied à coulisse et on calcule la surface selon la relation suivante:

$$S = 2 \times (a \times b) + (a \times c) + (b \times c) \quad (\text{II.4})$$

Chapitre II: Partie Expérimentale



Figure II.2: Le pied à coulisse

- Pesée des pièces à l'aide d'une balance analytique à haute précision

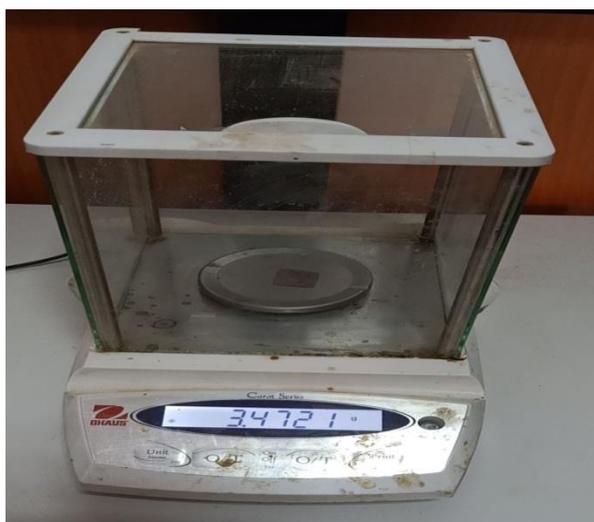
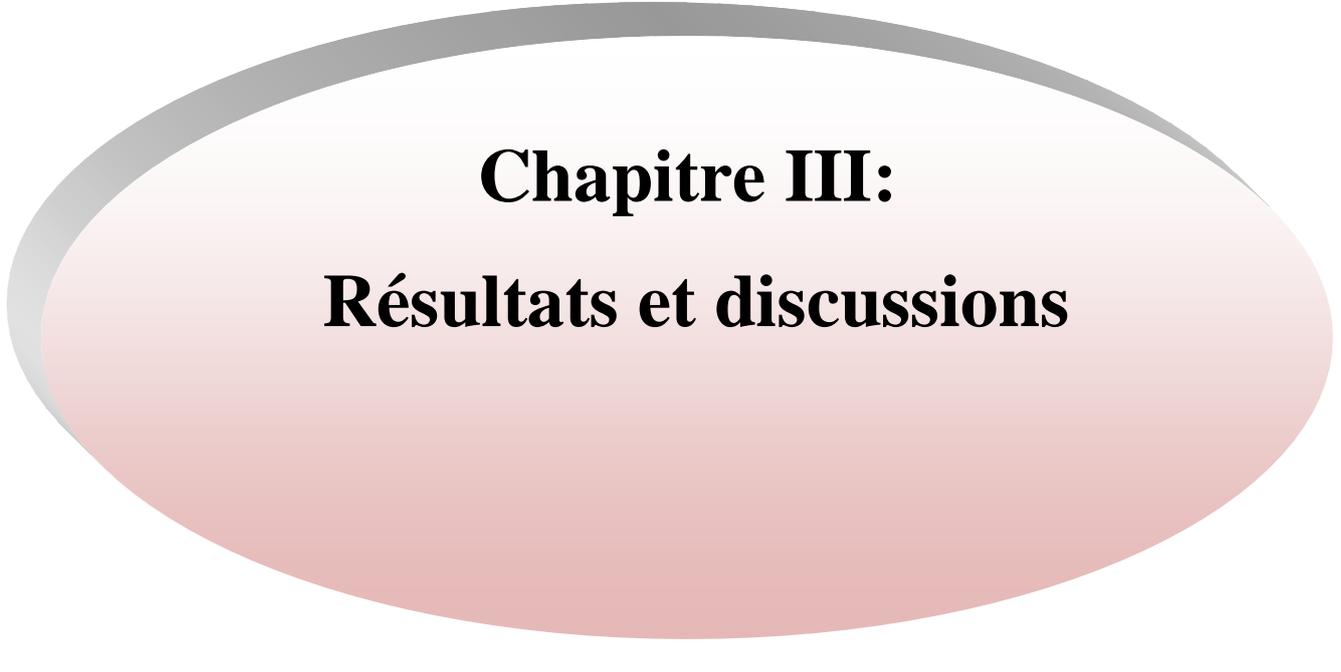


Figure II.3: La balance utilisée

- Dégraissage à l'acétone
- Séchage des pièces à l'aide d'un séchoir électrique.
- Immérgés une fois dans les flacons de la solution corrosif et une autre fois dans la solution inhibitrice dans une position incliné, après sont mis dans un bain-marie réglé à chaque essai à une température et à des temps précis.
- A la fin de chaque test les pièces testées sont rincées avec de l'eau distillée et séchées ensuite, les pièces sont pesées.



Chapitre III:
Résultats et discussions

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1.Introduction

La corrosion de nos échantillons des pièces de cuivre dans notre étude a été déterminée par la méthode gravimétrique (la perte de masse), plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que l'effet de la concentration, la température et le temps d'immersion. Ces mesures sont répétées trois fois pour un même échantillon pour une meilleure précision des résultats.

III.2. Effet de la nature de l'acide sur la corrosion des pièces de cuivre

Dans le but d'étudier l'effet de la nature de l'acide sur l'efficacité de l'inhibition de la corrosion et la vitesse de corrosion, nous avons testé différents acides comme milieu corrosif: l'acide nitrique, l'acide sulfurique. Les autres paramètres sont constants $T=308\text{ K}$, $C_{inh}=0,4\text{ g/L}$, le temps d'immersion est de 1h. Les résultats de l'efficacité l'inhibition sont donnés dans la figure III.1.

La figure III.1 présente les résultats de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion

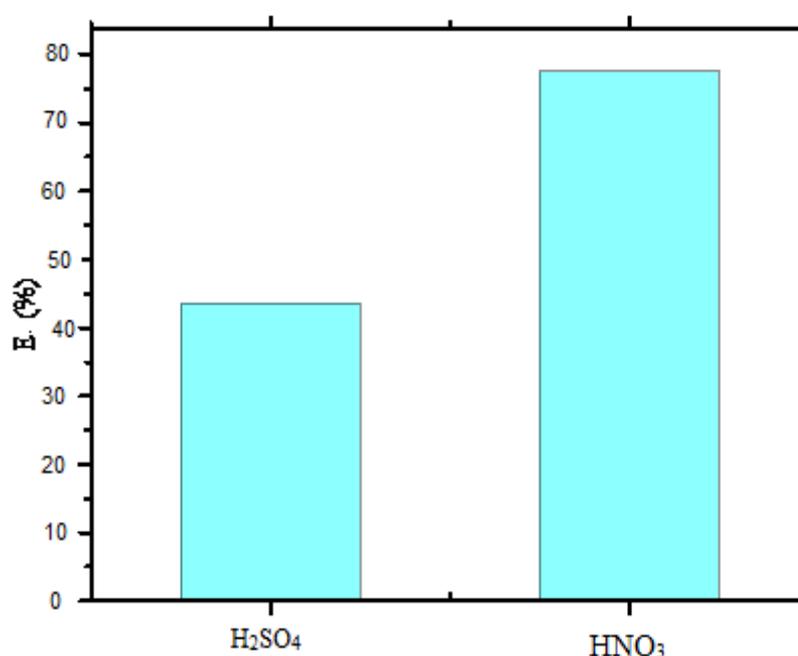


Figure III.1: Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction des milieux acides pour les pièces de cuivre

L'acide nitrique a donné la meilleure efficacité il sera utilisé comme un milieu agressif pour cette étude.

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.3 Effet de concentration

Les valeurs de l'efficacité inhibitrice associée à la corrosion de nos échantillons métalliques dans le HNO_3 montrent une évolution croissante avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur qui augmente avec la température. Ces résultats sont rapportés dans le tableau III.1

Tableau III.1: L'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteurs et à différentes températures.

Tableau III.1.A

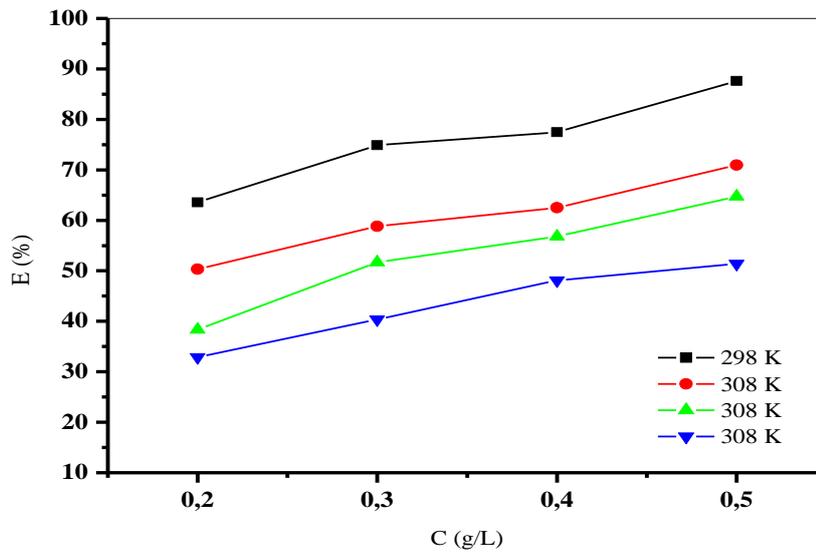
E (Cu/SBA 15)				
C (g/L)	298 K	308 K	318 K	328 K
0,2	63,59	50,34	38,36	32,87
0,3	74,88	58,83	51,67	40,39
0,4	77,47	62,49	56,77	48,10
0,5	87,64	70,94	64,72	51,41

Tableau III.1.B

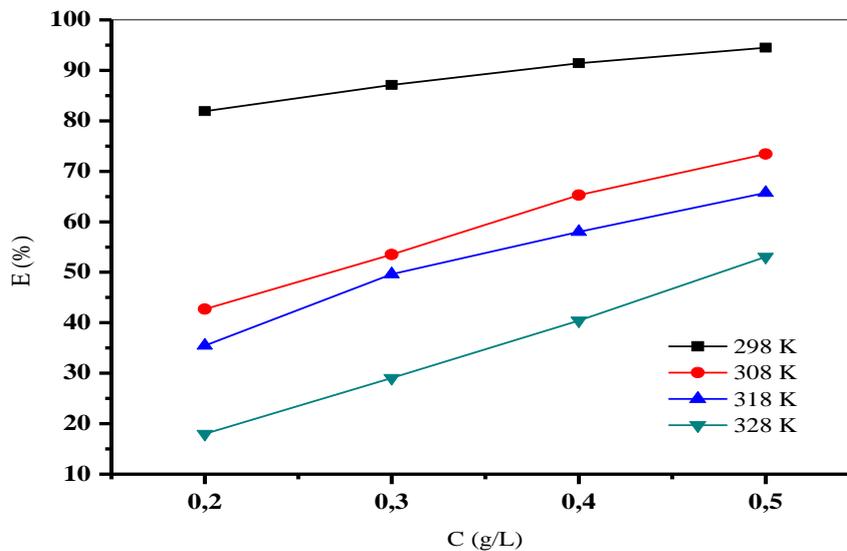
E (Ni/SBA 15)				
C (g/L)	298 K	308 K	318 K	328 K
0,2	81,91	42,72	35,49	17,99
0,3	87,10	53,52	49,61	29,03
0,4	91,43	65,29	57,99	40,41
0,5	94,50	73,41	65,74	53,07

Nous avons étudié l'évolution de l'efficacité inhibitrice de cuivre ainsi que la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteurs à différentes concentrations de **Cu/SBA 15** et **Ni/SBA 15** dans un acide nitrique, à des températures connues pendant 1h d'immersion qui est prise comme temps optimale.

Chapitre III: Résultats et Discussions



A. Cu/SBA 15



B. Ni/SBA 15

Figure III.2: Evolution de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteurs.

Chapitre III: Résultats et Discussions

La figure III.2 montre clairement que l'efficacité augmente avec la concentration de l'inhibiteur. en d'autres termes, une valeur maximale d'inhibiteur pour une concentration optimale de 0,5 g/L.

Ces résultats montrent qu'à la présence de l'inhibiteur **Cu/SBA 15** l'efficacité est de 87,64 % est plus importante en présence de **Ni/SBA 15** qui est à de 94,50 % à 298K.

III.4. Effet du temps d'immersion

Afin de déterminer le temps d'immersion optimal, nous avons effectué des mesures gravimétriques de cuivre en milieu HNO_3 1M à différent temps d'immersion (1, 2, 3 et 24 h) à $T=298$ K et 0,5 g/L en **Cu/SBA 15** et **Ni/SBA 15**.

Tableau III.2: Variation de l'efficacité d'inhibition et la vitesse de corrosion et inhibitrice et la perte de masse du temps d'immersion.

Tableau III.2.A

Cu/SBA 15					
t(h)	W_{corr} (g/h.cm²)	$\Delta m/S$	W_{inh} (g/h.cm²)	$\Delta m/S$	E %
1	0,018	0,018	0,002	0,002	87,64
2	0,032	0,065	0,012	0,024	62,45
3	0,065	0,197	0,035	0,107	45,67
24	0,094	2,277	0,052	1,267	44,33

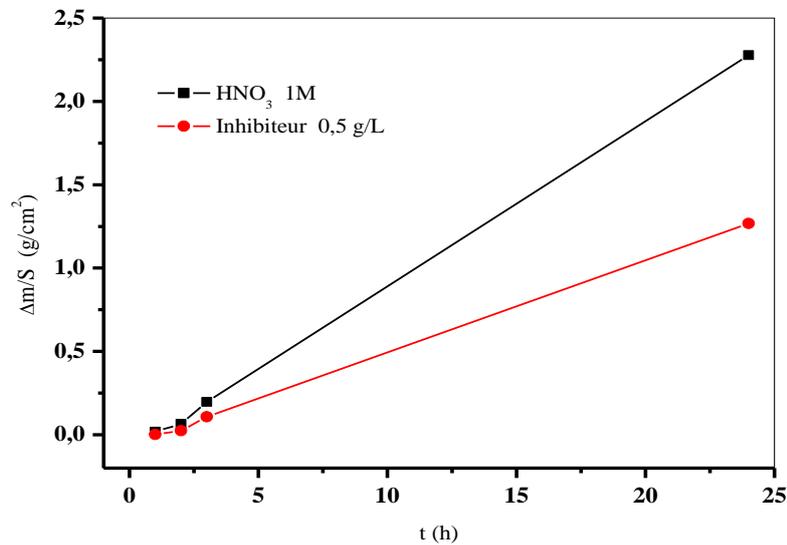
Tableau III.2.B

Ni/SBA 15					
t(h)	W_{corr} (g/h.cm²)	$\Delta m/S$	W_{inh} (g/h.cm²)	$\Delta m/S$	E %
1	0,018	0,018	0,001	0,001	94,5
2	0,032	0,065	0,014	0,028	57,01
3	0,065	0,197	0,031	0,094	52,08
24	0,094	2,277	0,046	1,108	51,31

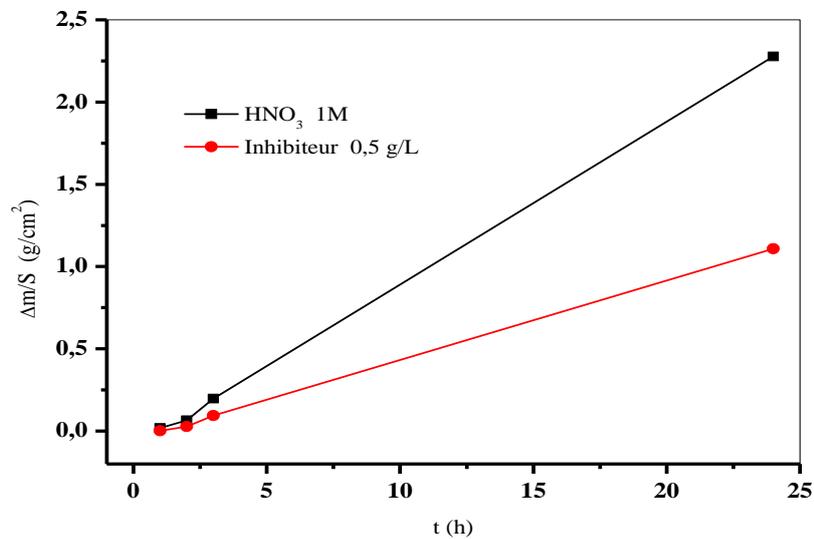
Les résultats montrent que plus le temps de l'échantillon immergé augmente plus l'efficacité inhibitrice diminue et devient stable à partir de 2h pour le **Ni/SBA 15** et 3h pour le **Cu/SBA 15** ce qui montre aussi le pouvoir inhibiteur de **Ni/SBA 15** est meilleur par rapport au **Cu/SBA 15**.

Chapitre III: Résultats et Discussions

La figure III.3 illustre la variation de la perte de masse Δm en fonction du temps d'immersion pour le HNO_3 a la température de 308 K et la concentration optimale de 0,5 g/L.



A. Cu/SBA 15

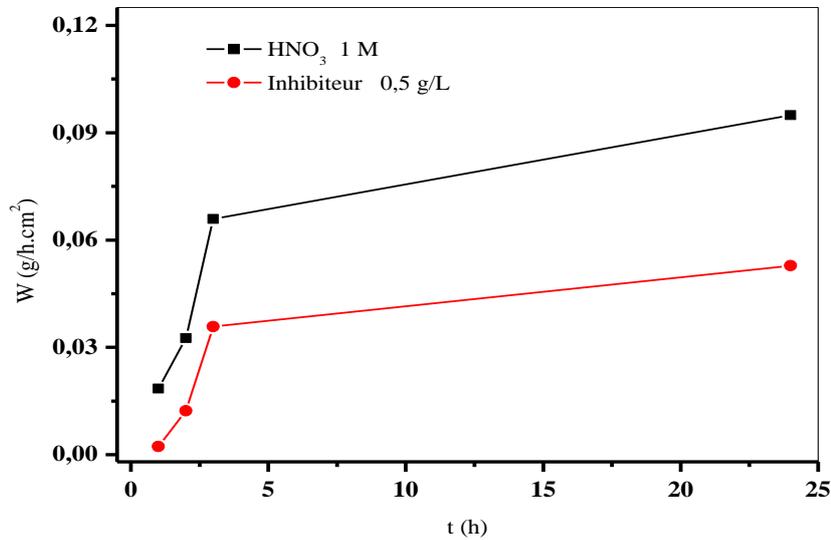


B. Ni/SBA 15

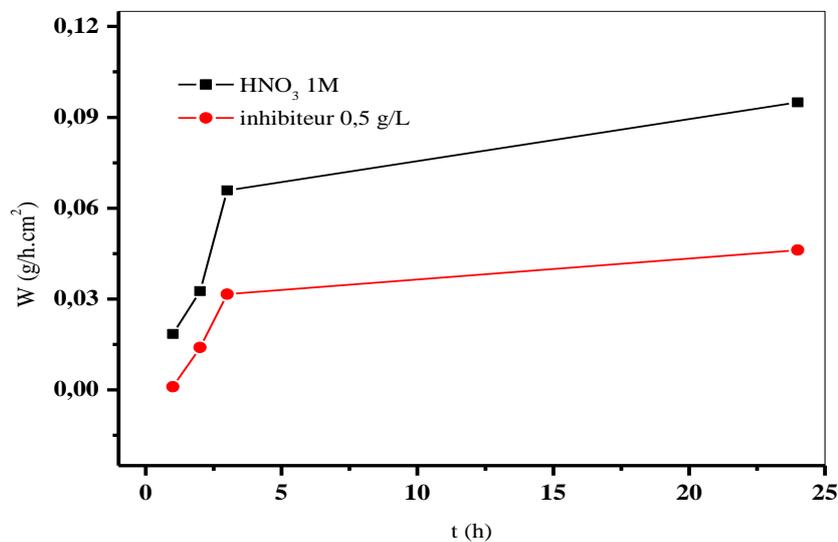
Figure III.3: Evolution de la perte de masse en fonction des temps d'immersion à la concentration optimale et pour l'acide HNO_3 à 308 K.

Nous remarquons une augmentation linéaire de la perte de masse avec le temps d'immersion.

Chapitre III: Résultats et Discussions



A. Cu/SBA 15



B. Ni/SBA 15

Figure III.4: Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps et a une température de 308 K.

Nous remarquons une augmentation de la vitesse de corrosion avec l'augmentation du temps d'immersion qui implique une diminution de l'efficacité inhibitrice.

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.5.Effet de température

Tableau III.3: Les efficacités inhibitrices en fonction de la variation de la température à différentes concentrations en inhibiteur.

Tableau III.3.A

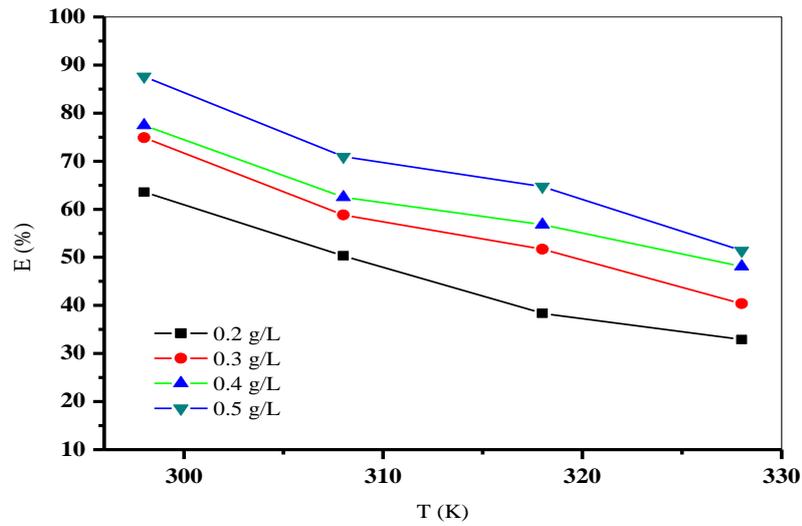
C (g/L) Cu/SBA 15				
T (K)	0,2	0,3	0,4	0,5
298 K	63,59	74,88	77,47	87,64
308 K	50,34	58,83	62,49	70,94
318 K	38,36	51,67	56,77	64,72
328 K	32,87	40,39	48,10	51,41

Tableau III.3.B

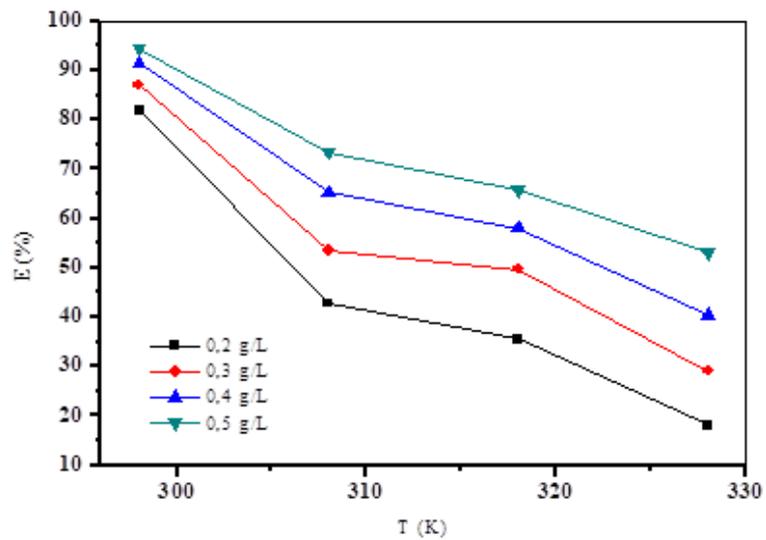
C (g/L) Ni/SBA 15				
T (K)	0,2	0,3	0,4	0,5
298 K	81,91	87,10	91,43	94,50
308 K	42,72	53,52	65,29	73,41
318 K	35,49	49,61	57,99	65,74
328 K	17,99	29,03	40,41	53,07

Nous avons étudié l'évolution de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en présence et en absence d'inhibiteur à différentes températures pendant un temps optimal de 1h d'immersion.

Chapitre III: Résultats et Discussions



A. Cu/SBA 15



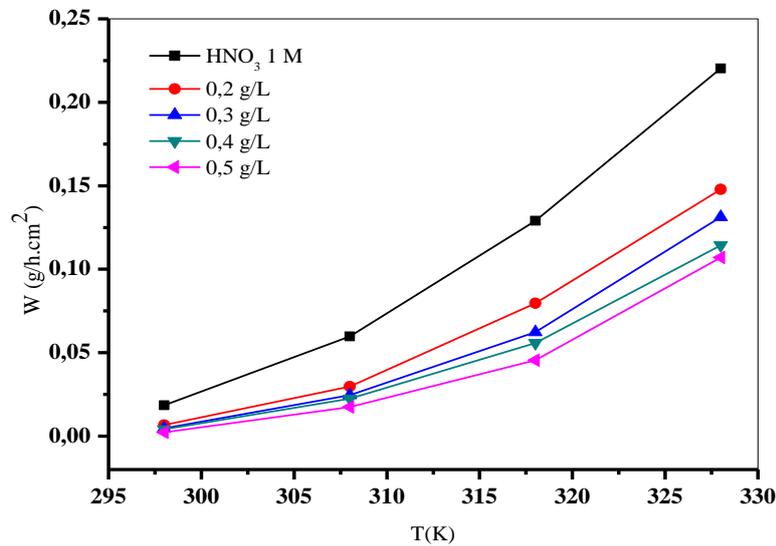
B. Ni/SBA 15

Figure III.5: Les efficacités inhibitrices en fonction de la variation de la température à différentes concentrations en inhibiteur.

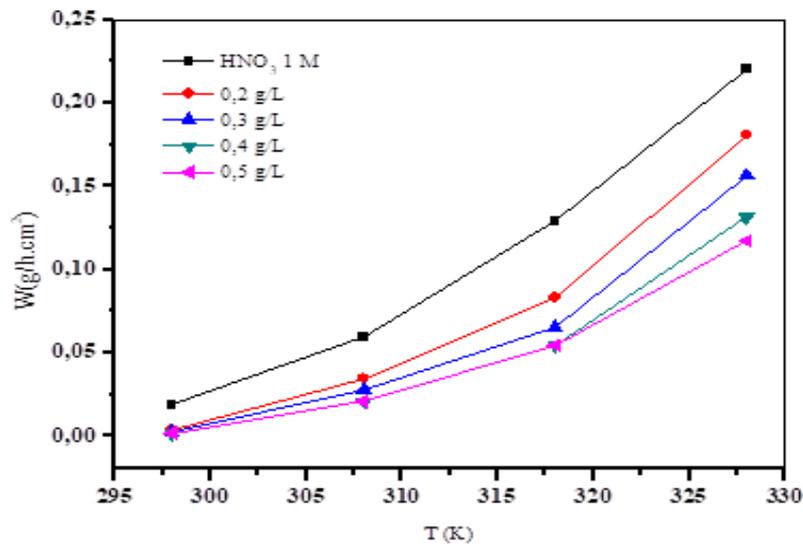
Dans la figure III.5 nous remarquons une baisse de l'efficacité inhibitrice avec la température ce qui montre la désorption de l'inhibiteur sur la surface des pièces de cuivre.

Chapitre III: Résultats et Discussions

La figure III.6 montre l'évolution de la vitesse inhibitrice de corrosion en fonction de la concentration de notre inhibiteur dans la solution de HNO_3 .



A. Cu/SBA 15



B. Ni/SBA 15

Figure III.6: Evolution de la vitesse de corrosion en présence et en absence d'inhibiteur à différentes températures.

Nous remarquons une augmentation rapide pour toutes les vitesses avec le chauffage, et plus la concentration en inhibiteur augmente plus la vitesse est faible.

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.6. Calculs de l'énergie d'activation

Afin de calculer l'énergie d'activation nous allons faire appel à l'équation suivante ^[42]:

$$\ln(W) = \frac{-E_a}{Rt} + \ln A \quad (\text{III.1})$$

Avec:

E_a : l'énergie d'activation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

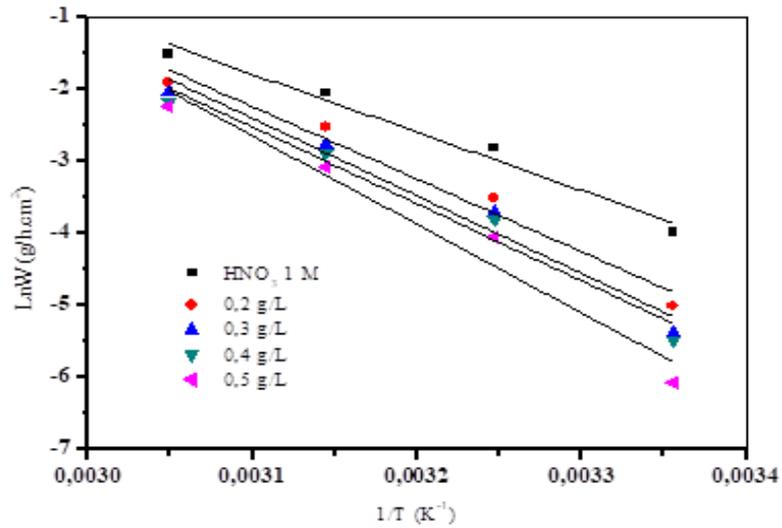
T : température (K).

A : constante d'Arrhenius.

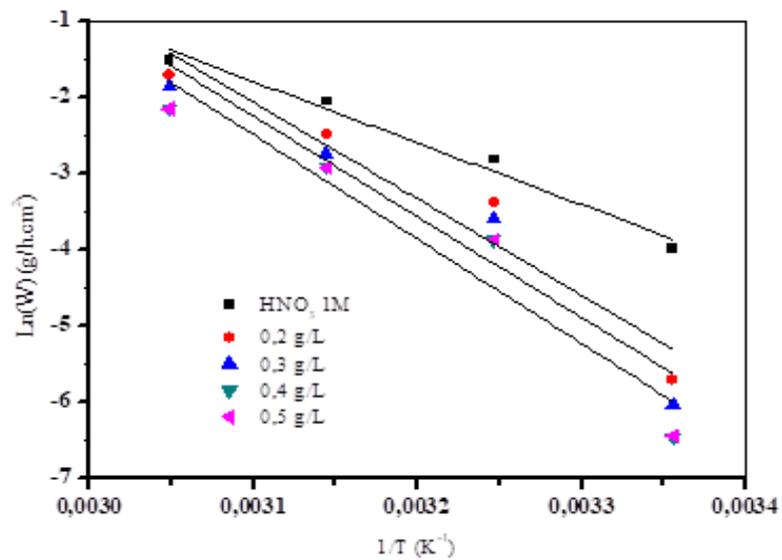
$R=8,314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Afin de calculer l'énergie d'activation, on a tracé le $\ln(W)$ en fonction de l'inverse de la température comme le montre la figure III.7. La pente résultante a est égale a: $-E_a/R$.

Chapitre III: Résultats et Discussions



A. Cu/SBA 15



B. Ni/SBA 15

Figure III.7: Logarithme népérien de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de différentes températures

Les résultats des énergies d'activations après calculs de la pente pour chaque concentration en inhibiteur sont représentés dans la figure III.7

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.6.1. Calculs des paramètres thermodynamiques

En utilisant l'équation suivante ^[43]:

$$\ln(W/T) = \left[\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \Delta S_a/R \right] - \Delta H_a/RT \quad (\text{III.2})$$

Avec:

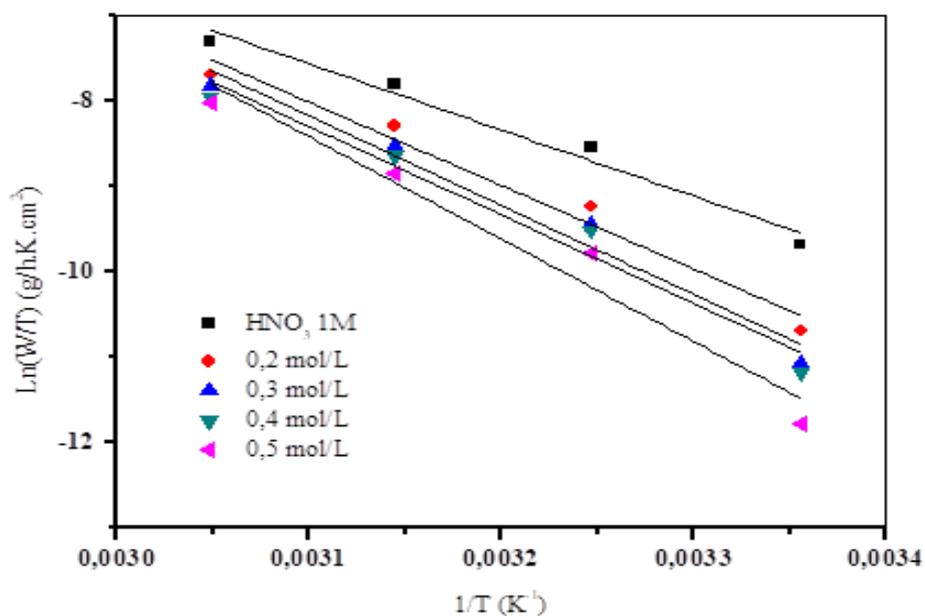
ΔH_a : L'enthalpie d'activation ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

ΔS_a : l'entropie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

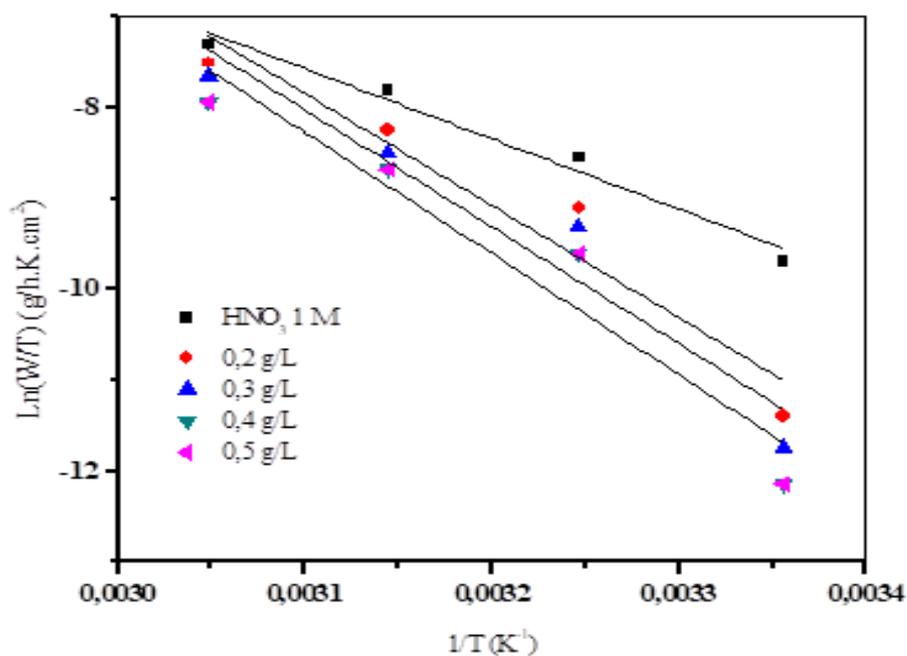
$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$.

$N_A = 6,02252 \times 10^{23}$.

Chapitre III: Résultats et Discussions



A. Cu/SBA 15



B. Ni/SBA 15

Figure III.8: Logarithme népérien de la vitesse de corrosion sur la température en fonction de l'inverse de la température.

Chapitre III: Résultats et Discussions

L'enthalpie libre est calculée à partir de l'équation suivante:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III.3})$$

Avec:

ΔG : l'enthalpie libre d'activation (KJ.mol^{-1}).

La variation de $\ln(W/t)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite, avec une pente de E_a égale à $(\Delta H^\circ/R)$ [48].

Les valeurs de ΔH_a , ΔS_a et ΔG_a (activation) sont représentés dans le tableau III.4:

Tableau III.4: Paramètres d'activation de la dissolution de cuivre en absence et en présence de **Cu/SBA 15** et **Ni/SBA 15** dans HNO_3 1 M.

	Cinh (mol.L^{-1})	Ea (kJ.mol^{-1})	ΔH_a (kJ.mol^{-1})	ΔS_a ($\text{J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$)	ΔG_a à 308K (kJ.mol^{-1})
HNO₃		66,970	64,372	-60,935	83,139
Cu/SBA 15	0,2	83,767	81,169	-12,593	84,921
	0,3	89,477	86,879	3,760	85,720
	0,4	88,635	86,037	0,126	85,996
	0,5	102,211	99,613	41,216	86,094
Ni/SBA 15	0,2	105,251	102,653	-60,935	120,811
	0,3	109,690	107,092	55,487	90,002
	0,4	113,660	113,767	67,735	92,227
	0,5	113,660	111,062	78	85,478

La valeur positive de l'énergie libre d'activation signifie une réaction de corrosion non spontanée, qui augmente avec la concentration de l'inhibiteur. Les valeurs positives de ΔS_a impliquent que le désordre a diminué lors du réactif au produit. Les valeurs positives de ΔH_a reflètent la nature endothermique de la dissolution de pièce de cuivre. Le $\Delta G_a > 0$.

Les valeurs des énergies d'activation sont en accord avec les données de la littérature. Il est clair qu'en présence de l'inhibiteur, les valeurs de l' E_a sont supérieures à celles en son absence. Ce comportement est caractéristique du phénomène d'adsorption physique des inhibiteurs sur les surfaces métalliques. Le taux de recouvrement, très faible aux températures plus élevées, suggère qu'à ces températures, la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation.

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.7. Isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques et inorganiques est expliquée par leur adsorption. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte ^[44]. Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus significative, différents types d'isothermes ont été testés à savoir: Langmuir, Temkin et Frumkin, nous avons opté pour l'isotherme de Langmuir où le coefficient de corrélation de la courbe est très proche de l'unité par rapport aux autres isothermes

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln (55,5.K) \quad (\text{III.4})$$

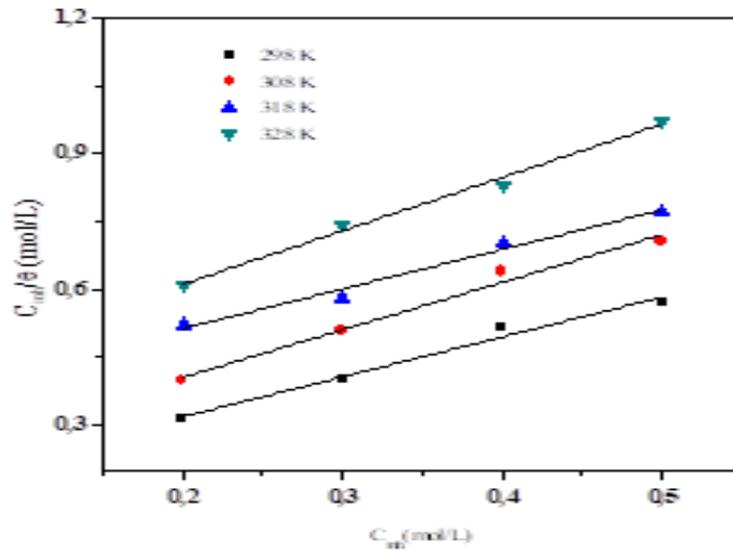
ΔH_{ads} : L'enthalpie d'adsorption de l'inhibiteur (kJ.mol^{-1}).

ΔS_{ads} : l'entropie d'adsorption de l'inhibiteur (J .mol.k^{-1}).

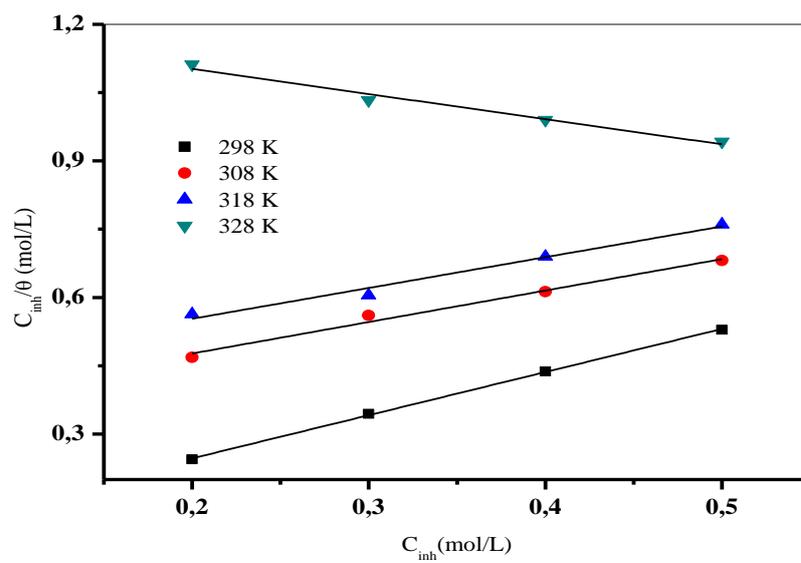
ΔG_a : l'enthalpie libre d'adsorption de l'inhibiteur (kJ.mol^{-1}).

K_{ads} : constante d'équilibre (L.mol^{-1}).

Chapitre III: Résultats et Discussions



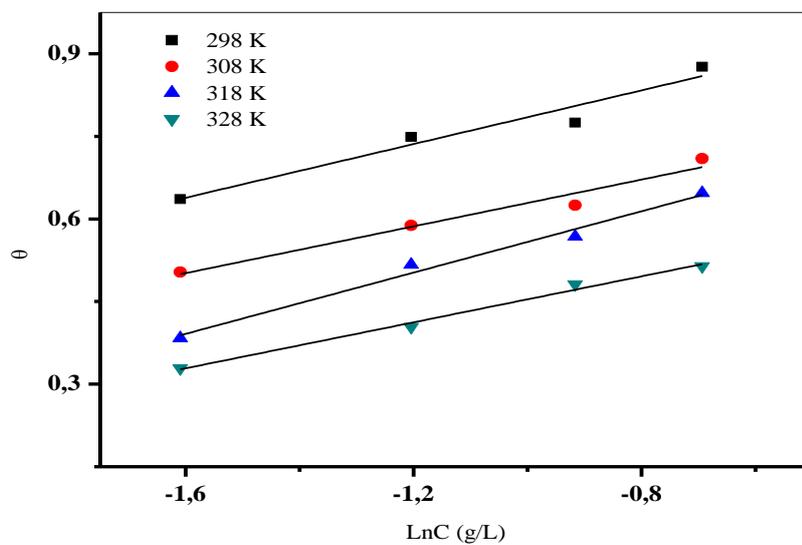
A. Cu/SBA 15



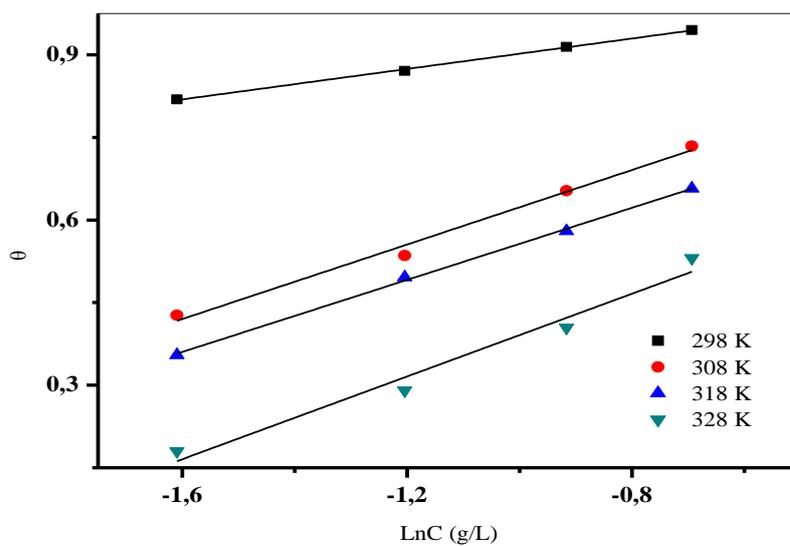
B. Ni/SBA 15

Figure III.9: Isotherme d'adsorption de Langmuir.

Chapitre III: Résultats et Discussions



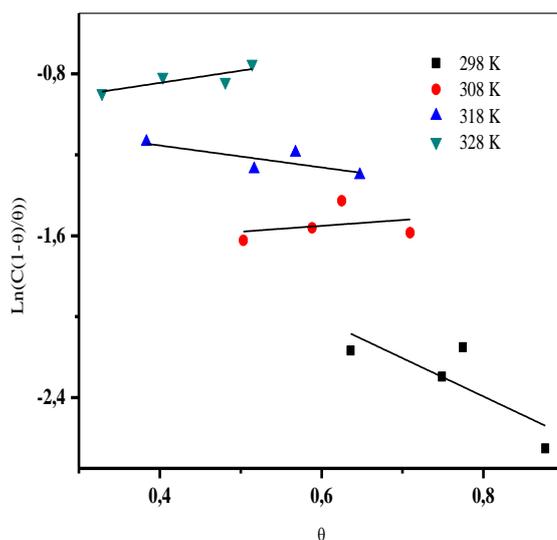
A. Cu/SBA 15



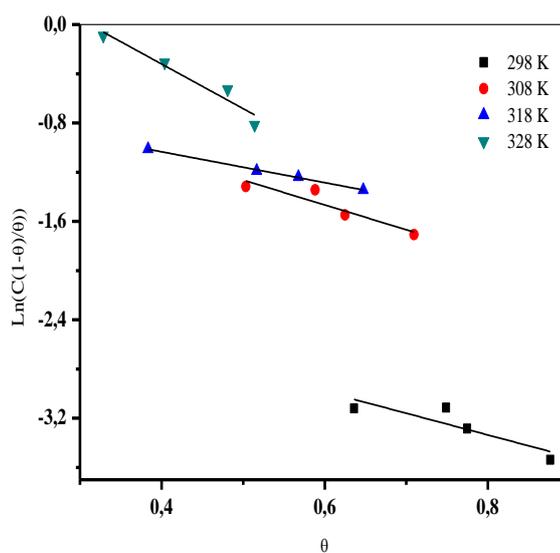
B. Ni/SBA 15

Figure III.10: Isotherme d'adsorption de Temkin.

Chapitre III: Résultats et Discussions



A. Cu/SBA 15



B. Ni/SBA 15

Figure III.11: Isotherme d'adsorption de Frumkin.

Chapitre III: Résultats et Discussions

Tableau III.5: Les coefficients de corrélation pour les isothermes d'adsorption de **Cu/SBA 15**.

T	R ²		
	Langmuir	Temkin	Frumkin
298 K	0,974	0,928	0,466
308 K	0,975	0,949	- 0,374
318 K	0,971	0,981	0,450
328 K	0,989	0,987	0,523

Tableau III.6: Les coefficients de corrélation pour les isothermes d'adsorption de **Ni/SBA 15**.

T	R ²		
	Langmuir	Temkin	Frumkin
298 K	0,999	0,998	0,655
308 K	0,981	0,985	0,808
318 K	0,974	0,998	0,997
328 K	0,970	0,959	0,917

D'après le tableau III.5, on remarque que le coefficient de corrélation de l'isotherme de Langmuir et Temkin adéquat est proche de 1. L'adsorption de **Cu/SBA 15** et **Ni/SBA 15** sur la surface de pièces de cuivre en milieu **HNO₃** 1M est soumise aux isothermes d'adsorption de Langmuir même Temkin. Le modèle d'adsorption suppose qu'il existe un certain nombre de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce d'adsorption. De plus, le modèle suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées ^[45] ^[46] et que l'énergie d'adsorption est constante. L'énergie libre standard calculée à partir de la constante d'adsorption est de -29,61 kJ mol⁻¹. Cette valeur révèle la spontanéité du processus d'adsorption physique de pièces de cuivre ^[47] ^[48].

Chapitre III: Résultats et Discussions

Tableau III.7: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des deux inhibiteurs sur les pièces de cuivre à différentes températures dans HNO₃ 1 M.

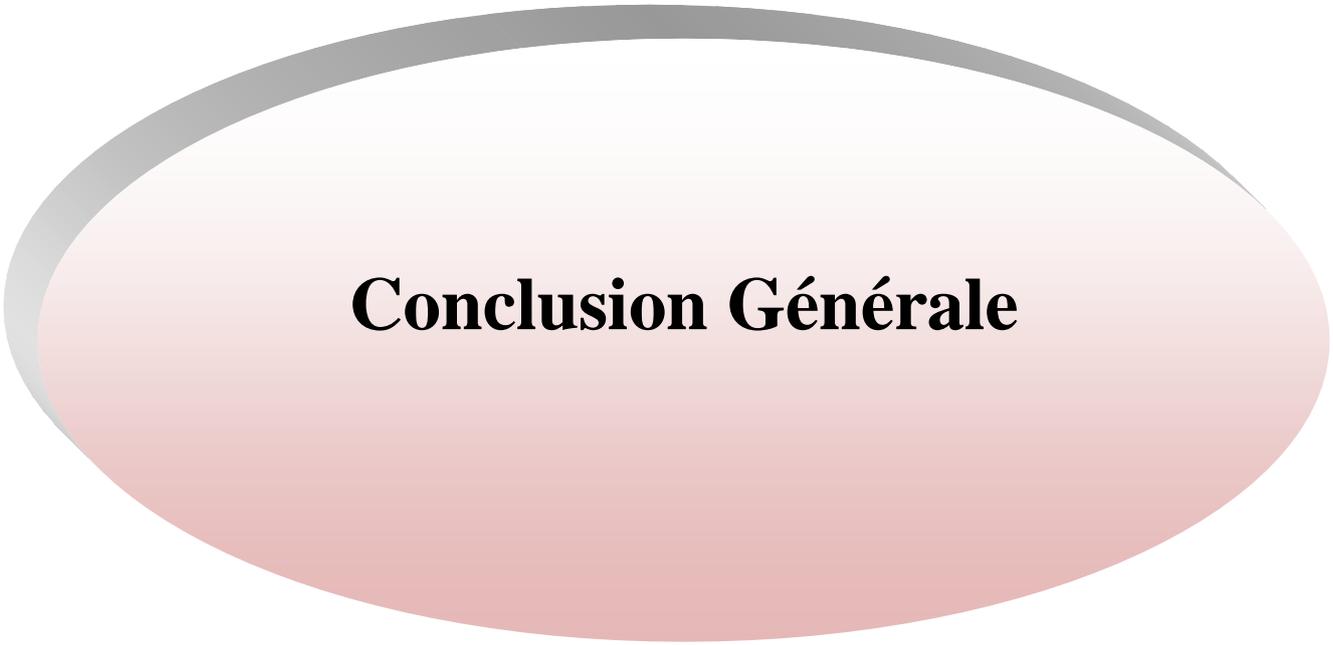
	T(K)	R ²	K	ΔH _{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS _{ads} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG _{ads} (kJ.mol ⁻¹)
HNO₃						
Cu/SBA 15	298 K	0,974	7,081	-28,408	-21,624	-21,964
	308 K	0,975	5,139		-21,194	-21,880
	318 K	0,971	2,961		-22,876	-21,133
	328 K	0,989	2,663		-21,034	-21,508
Ni/SBA 15	298 K	0,999	17,528	-76,826	-176,564	-24,209
	308 K	0,981	2,951		-183,005	-20,460
	318 K	0,974	2,392		-176,908	-20,569
	328 K	0,970	0,824		-178,489	-18,281

La valeur élevée de la constante d'équilibre à basse température reflète la capacité d'adsorption élevée de **Cu/SBA 15** et **Ni/SBA 15** sur la surface des pièces de cuivre [49]. $\Delta H_{ads} < 0$ reflète la nature exothermique de l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de pièces de cuivre dans la solution d'acide nitrique [44]. Les valeurs négatives de ΔG_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique [50] [51]. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads} voisines de -40 kJ. mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique, cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique (Chimisorption) [52], alors que celles proches de -20 kJ/mol ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption) [52], dans notre étude les valeurs de ΔG_{ads} calculées, sont voisines de -21 kJ.mol^{-1} . Ce qui indique que l'adsorption de **Cu/SBA 15** et **Ni/SBA 15** sur la surface de pièce de cuivre est de type physique à différentes températures. Le signe négatif de l'entropie montre que le processus d'adsorption est accompagné par la diminution de cette dernière.

Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons conclu que

- L'acide nitrique a donné la meilleure en présence d'inhibiteur efficacité, il est utilisé comme un milieu agressif.
- L'efficacité de l'inhibitrice augmente avec la concentration.
- Evaluation de la perte de masse en fonction des temps d'immersion
L'efficacité inhibitrice a baissé avec le temps.
- L'évolution de la vitesse inhibitrice de corrosion en présence et en absence d'inhibiteur à différentes températures.
- L'isotherme de Langmuir et Temkin a montré que ΔH_{ads} reflète la nature exothermique de l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de pièces de cuivre dans la solution d'acide nitrique, ΔG_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption, qui est de type physique.



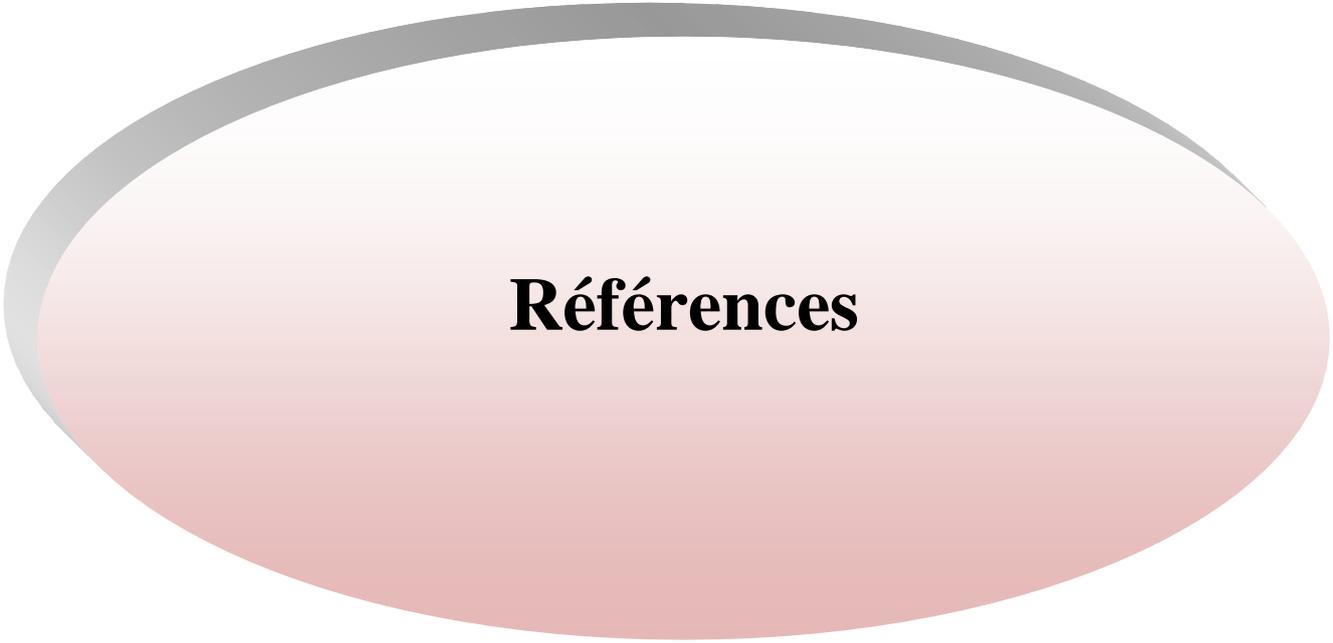
Conclusion Générale

Les inhibiteurs de corrosion sont un moyen de prévention contre la corrosion. Ils couvrent un large domaine d'utilisation et ont l'avantage d'être faciles à utiliser.

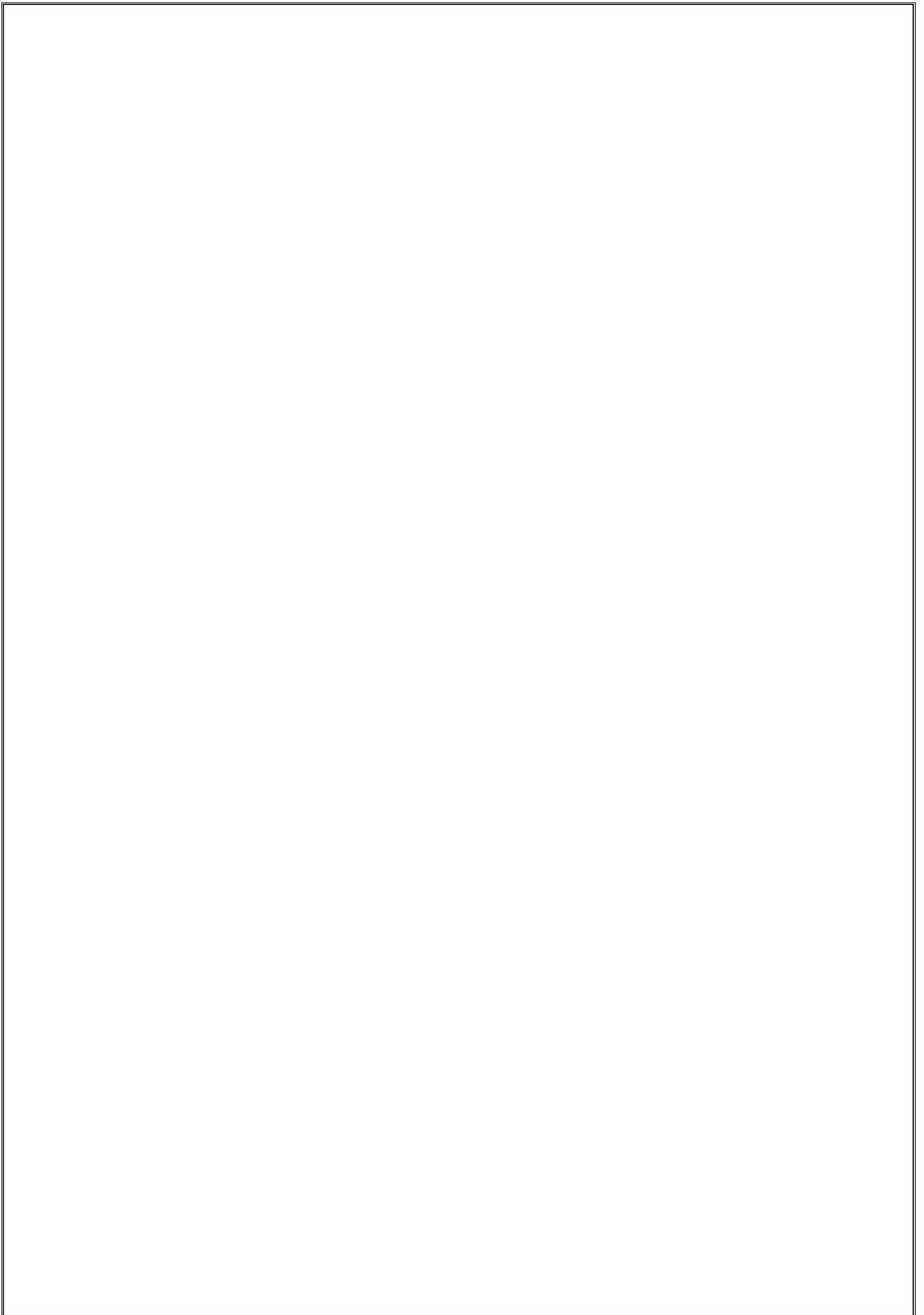
Les matériaux mésoporeux sont plus utilisés dans les applications industrielles modernes.

SBA 15 est préférée pour sa vaste surface et sa grande volume.

- L'étude de l'inhibition de corrosion de pièces de cuivre dans un milieu d'acide nitrique par des matériaux mésoporeux a été réalisée par mesure gravimétrique. , plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir, L'influence de concentration, du temps d'immersion et de la température sur le processus de corrosion dans l'acide nitrique en présence et en absence Cu/SBA 15 et Ni/SBA 15 est a montré une efficacité assez importante. En effet, nous avons constaté que:
- Le Cu/SBA 15 et le Ni/SBA 15 sont des bon inhibiteurs de corrosion dans le milieu acide nitrique.
- L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la concentration montre qu'il y a une forte interaction d'inhibiteur avec la surface de pièces de cuivre. Une couche protectrice se forme qui protège les pièces de cuivre contre la corrosion.
- L'effet inhibiteur du Cu/SBA 15 et Ni/SBA 15 dans le milieu HNO_3 sur la corrosion de pièces de cuivre a été quantifié par des mesures de perte de masse Δm et a montrer que plus le temps d'immersion augmente plus la perte de masse augmente, et ceci dis l'augmentation est plus importante dans l'acide nitrique qu'en présence d'inhibiteur a la concentration optimale.
- Nous remarquons une baisse de l'efficacité Plus la température augmente plus l'efficacité inhibitrice diminue qui veut dire que la barrière protectrice contre la corrosion diminue en présence de température.
- L'effet de la température dans un milieu acide fait diminuer l'efficacité de notre inhibiteur qui implique l'accroissement de la vitesse de corrosion.
- Les inhibiteurs Cu/SBA 15 et Ni/SBA 15 sont adsorbées à la surface de pièces de cuivre et suit l'isotherme de langmuir et Temkin.
- L'isotherme de Langmuir et Temkin a montré que ΔH_{ads} reflète la nature exothermique de l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de pièces de cuivre dans la solution d'acide nitrique, ΔG_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption, qui est de type physique.



Références



- [1] I. E. Zerzour and N. Gherraf, **2020**.
- [2] M. BENZARGOUN and N. TOUBAN in *Etude de L'effet inhibiteur sur l'extrait de plante Calotropis Procera (Krnaka) la corrosion de L'acier X70 en milieu acide HCl 1M*, Vol. *جامعة غرداية*, 2020, 1296-1303.
- [3] B. Manu and S. Chaudhari, *Bioresource technology* **2002**, 82, 225-231.
- [4] Z. Bahrami, A. Badiei and F. Atyabi, *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, 92, 1296-1303.
- [5] M. Lashkari and M. Arshadi, *Chemical physics* **2004**, 299, 131-137.
- [6] F. Constantin in *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*, Vol. INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România), **2011**.
- [7] A. Zaabar, R. Aitout, L. Makhloufi, K. Belhamel and B. Saidani, *Pigment & resin technology* **2014**.
- [8] N. Tsuji, K. Nozawa and K. Aramaki, *Corrosion science* **2000**, 42, 1523-1538.
- [9] K. Khaled and N. Hackerman, *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 2715-2723.
- [10] M. Migahed, M. Abd-El-Raouf, A. Al-Sabagh and H. Abd-El-Bary, *Journal of Applied Electrochemistry* **2006**, 36, 395-402.
- [11] A. BENSABA in *Etude d'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide par l'extrait de periploca*, Vol. *جامعة غرداية*, 2020.
- [12] Y. d. A. d. Gonzalez in *Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par l'association d'un sel de zinc et d'un acide phosphonique: exploitation couplée des données électrochimiques et des analyses de surface*, Vol. Toulouse, INPT, **1995**.
- [13] A. Naima in *Etude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale*, Vol. Béjaia, Université Abderrahmane Mira. Faculté des Sciences et des Sciences ..., **2007**.
- [14] M. Serghini Idrissi, **2016**.
- [15] S. Kherraf in *comportement électrochimique de l'acier A 105 différents milieux influence de quelques inhibiteur, mémoire de magister, université de Skikda*, Vol. Algérie, **2008**.
- [16] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet and P. Combrade, *Edité par DUNOD, Paris* **2002**, 1-1177.
- [17] M. Mouanga, L. Ricq, J. Douglade and P. Berçot, *Corrosion Science* **2009**, 51, 690-698.
- [18] M. Pryor and R. Staehle in *Metal-liquid reactions: Corrosion*, Springer, **1976**, pp. 457-619.

- [19] K. Heusler, D. Landolt and S. Trasatti, *Pure and applied chemistry* **1989**, *61*, 19-22.
- [20] N. Subasree, J. Arockia Selvi and M. Arthanareeswari, *RJC* **2020**, *13*, 499-513.
- [21] N. U. Obeyesekere, A. R. Naraghi and S. Zhou, *CORROSION 2002* **2002**.
- [22] Y. Hanane and B. Souaad in *Etude des inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier ordinaire en milieu agressif*, Vol. Faculté des Sciences et Technologies, **2020**.
- [23] M. H. Hussin and M. J. Kassim, *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *125*, 461-468.
- [24] S. Garai, S. Garai, P. Jaisankar, J. Singh and A. Elango, *Corrosion Science* **2012**, *60*, 193-204.
- [25] D. B. Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, B. Hammouti, S. Al-Deyab, L. Bazzi, H. Zarrok, A. Chakir and L. Bammou, *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7*, 2361-2373.
- [26] C. O. Akalezi, C. K. Enenebaku and E. E. Oguzie, *J. Mater. Environ. Sci* **2013**, *4*, 217-226.
- [27] C. Lila in *Etude de la corrosion d'un acier au carbone et de son inhibition par un compose réducteur de frottement hydrodynamique. d'un milieu à Cl³⁻*, Vol. Université de Béjaïa-Abderrahmane Mira, **2001**.
- [28] C. Yu, J. Fan, B. Tian, D. Zhao and G. D. Stucky, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 1742-1745.
- [29] R. Habchi.
- [30] M. Bouklah, B. Hammouti, A. Aouniti and T. Benhadda, *Progress in organic coatings* **2004**, *49*, 225-228.
- [31] O. Hamdaoui and E. Naffrechoux, *Journal of hazardous materials* **2007**, *147*, 381-394.
- [32] H. Elbakouri, *Faculté des sciences d'Oujda* **2000**, *3*.
- [33] M. BENARIOUA in *Etude de l'Inhibition de la Corrosion d'un Acier Doux en Milieu Acide par l'Emploi d'Inhibiteurs à Base de Plantes*, Vol. Université de Batna 2, **2019**.
- [34] D. Borisova, H. Möhwald and D. G. Shchukin, *ACS applied materials & interfaces* **2013**, *5*, 80-87.
- [35] I. Recloux, M. Mouanga, M.-E. Druart and M.-G. Olivier, *Applied Surface Science* **2015**, *346*, 124-133.
- [36] N. Asadi, R. Naderi and M. Mahdavian, *Corrosion Science* **2019**, *151*, 69-80.
- [37] M. Kasaeian, E. Ghasemi, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian and G. Bahlakeh, *Applied Surface Science* **2018**, *462*, 963-979.

- [38] A. A. Javidparvar, R. Naderi and B. Ramezanzadeh, *Composites Part B: Engineering* **2019**, *172*, 363-375.
- [39] C. Avila-Gonzalez, R. Cruz-Silva, C. Menchaca, S. Sepulveda-Guzman and J. Uruchurtu, *Journal of Nanotechnology* **2011**, *2011*.
- [40] I. :, *The British Standard Institute* **2012**.
- [41] I. Ichchou, *Mémoire de magistère, université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, Algérie*, 104p **2011**.
- [42] P. Bommersbach, *PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne* **2005**.
- [43] G. Schmitt, *British Corrosion Journal* **1984**, *19*, 165-176.
- [44] A. Benchadli, T. Attar and E. Choukchou-Braham, *Physical Chemistry Research* **2019**, *7*, 837-848.
- [45] M. Abdallah, *Corrosion Science* **2004**, *46*, 1981-1996.
- [46] A. El-Etre, M. Abdallah and Z. El-Tantawy, *Corrosion science* **2005**, *47*, 385-395.
- [47] N. Helal, M. El-Rabiee, G. M. Abd El-Hafez and W. Badawy, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *456*, 372-378.
- [48] A. Ouchrif, M. Zegmout, B. Hammouti, S. El-Kadiri and A. Ramdani, *Applied surface science* **2005**, *252*, 339-344.
- [49] T. Attar, A. Benchadli, B. Messaoudi, N. Benhadria and E. Choukchou-Braham, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* **2020**, *15*, 454-464.
- [50] T. Attar, L. Larabi and Y. Harek, *Der Pharma Chemica* **2014**, *6*, 181-186.
- [51] T. Attar, L. Larabi and Y. Harek, *Adsorption* **2014**, *323*, 1.22182.
- [52] T. Attar, A. Benchadli and E. Choukchou-Braham, *Inter. J. Adv. Chem* **2019**, *7*, 35-41.

Résumé

Ce travail a pour intérêt d'étudier la résistance à la corrosion des pièces de cuivre dans le milieu d'acide nitrique 0,5 M et sa protection par l'inhibiteur de corrosion le Ni/SBA 15 et Cu/SBA 15, par la méthode gravimétrique. Plusieurs paramètres ont été étudiés tels que la concentration, la température et le temps. La concentration optimale est de 0,5 g/L à la température 298 K pour une durée de 1h ; L'efficacité pour le Ni/SBA 15 est 94,50 % et pour le Cu/SBA 15 l'efficacité est 87,64 %. Les modèles de Langmuir et Temkin sont adéquats Les paramètres thermodynamiques d'activation ont montré une tendance physisorption ainsi qu'un processus endothermique. Le processus est spontané.

Mots clés: Corrosion, pièce de cuivre, inhibiteur, matériau mésoporeux, Efficacité.

Abstract

This work has the interest of studying the corrosion resistance of copper parts in the medium of nitric acid 0,5 M and its protection by the corrosion inhibitor Ni/SBA 15 and Cu/SBA 15, by the gravimetric method. Several parameters were studied such as concentration, temperature and time. The optimum concentration is 0.5 g/L at a temperature of 298 K for a period of 1 hour; The efficiency for Ni/SBA 15 is 94,50 % and for Cu/SBA 15 the efficiency is 87,64 %. The Langmuir and Temkin models are adequate the thermodynamic activation parameters showed a physisorption trend as well as an endothermic process. The process is spontaneous.

Keywords: Corrosion, copper coin, inhibitor, mesoporous material, Efficiency.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة مقاومة التآكل لأجزاء النحاس في وسط حامض النيتريك 0,5 م وحمايته بمانع التآكل Ni/SBA 15 و Cu/SBA 15 بطريقة الجاذبية. تمت دراسة العديد من المتغيرات مثل التركيز ودرجة الحرارة والوقت. التركيز الأمثل هو 0,5 جم / لتر عند درجة حرارة 298 كلفن لمدة ساعة واحدة ؛ كفاءة Ni/SBA 15 هي 94,50 % و Cu/SBA 15 الكفاءة 87,64 %. نماذج لانجوميير و تيمكين مناسبة. أظهرت معاملات التنشيط الديناميكي الحراري اتجاهًا للامتصاص وكذلك عملية ماصة للحرارة. هذه العملية عفوية

الكلمات المفتاحية: تآكل، قطعة نحاسية، مثبط، مادة مسامية، كفاءة.