

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République algérienne démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب

Université -Ain T'émouchent- Belhadj Bouchaib

Faculté des Sciences et de Technologie

Département : Sciences de la matière



Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme de Master en : Chimie Macromoléculaire

Domaine : Sciences de la matière

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Thème

Etude de l'efficacité inhibitrice de corrosion dans différents milieux corrosifs par un matériau

Présenté le 23/06/2024 Par :

- AHMED BEN CHAAIB Youssra
- MAHI Manel

Devant le jury composé de :

Mr AYACHI Hichem	MCB	Université de Ain T'émouchent	Président
Mr BELKHODJA Abdelmadjid	MAB	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme AZZI Hadjer	MCA	Université de Ain T'émouchent	Examinatrice

Année Universitaire : 2023 ~ 2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicaces

Je dédie ce projet :

A mon cher père

A mon cher père AHMED ; aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour.

L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi.

Ce travail est fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

*Je te dédie ce travail témoignage de mon profond amour puisse Dieu. Le tout puissant. Te préserver et
T'accorder santé ; longue vie et bonheur.*

A ma chère mère

A ma très chère mère. Honorable, aimable MALIKA. Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence. La source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Ta prière et ta bénédiction m'ont été un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

A mes chers frères et ma sœur

A mes chers frères et ma sœur en témoignage de l'attachement, de l'amour à mon gendre et ma belle-sœur de l'affection que je porte pour eux. Ils sont toujours dans mon cœur. Je leurs remercie d'être l'épaule sur laquelle je peux toujours compter. Sans oublier mes neveux RANIM, RITEJ,

ABDELRAHMENE et RINAS

Je vous aime beaucoup

YOUSRA

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail à :

Mes très chers parents qui m'ont soutenu durant les moments les plus pénibles de ce long chemin et qui ont sacrifié toute leur vie afin de me voir devenir ce que je suis à présent.

À mon frère Achraf

À mes sœur kawther et ikhlas

A MON FIANCE Boucif

A ma famille,

A ma belle-famille,

A mes amis,

Ainsi qu'à tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

*Nous remercions **Dieu** le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et déterminer ce mémoire.*

*Nous remercions **Mme SEKKAL Samira** pour l'accueil au sein du laboratoire de recherche TOXICOMED de l'Université Abou Bekr Belkaid à Tlemcen, en Algérie.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à, **Mr BELKHODJA Abdelmajid**, maitre assistant B à l'Université de Tlemcen, notre encadrant du mémoire, pour sa bonne humeur, son suivie et ses conseils judicieux.*

*Nous tenons aussi à remercier notre Co-encadreur **Mr BELDJILALI Mohammed**, maitre de conférences B à l'Université de Belhadj Bouchaib Ain T'émouchent, pour son aide et son suivie.*

*Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude envers **Mr Abbes BENCHADLI** pour son soutien précieux et sa collaboration tout au long de cette étude.*

*Nous remercions également **Mme Esma CHOUKCHOU BRAHAM**, professeur à l'Université de Tlemcen, et **Mr Tarik ATTAR**, professeur à l'école supérieure de sciences appliquée, pour leur aide précieuse et leur patience durant la réalisation de ce mémoire et lors des expériences pratiques.*

*Nous remercions l'ensemble des membres du jury. Sincères remerciements à **Mr Hichem AYACHI**, maitre de conférences B à l'Université de Belhadj Bouchaib Ain T'émouchent, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Nous sommes extrêmement reconnaissant envers **Mme Hadjer AZZI**, maitre de conférences A à l'Université de Belhadj Bouchaib Ain T'émouchent, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

Nos remerciements vont également à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs suggestions et par leurs encouragements, à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1.....	4
Aspect bibliographique de l'étude	4
I.A. INRODUCTION	5
I.B. Généralités sur la corrosion	5
I.B.1. Définition.....	5
I.B.2. Type de corrosion	6
I.B.3. Différentes formes de corrosion	6
I. C. Inhibiteurs de corrosion	6
I.C.1. Propriétés des inhibiteurs.....	7
I.C.2 Classes d'inhibiteurs	7
I.C.3. Processus de Corrosion.....	7
ID Méthode d'étude de la corrosion	8
I.D.1. Méthode gravimétrique.....	8
I.D.2. Efficacité des inhibiteurs de corrosion	8
I.E. Généralité sur l'Adsorption.....	9
I.E.1. Définition.....	9
I.E.1. aAdsorption chimique (ou chimisorption).....	9
I.E.1.b. Adsorption physique (ou physisorption).....	9
I.F. ISOTHERMES D'ADSORPTION	10
I.G. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA CMC Carboxyle Méthyl Cellulose	10
CHAPITRE 2.....	11
II. A. INTRODUCTION	12
II. B. Milieu électrolytique	12
II. C. Inhibiteur de corrosion	12
II. D. Matériels.....	13
II. E. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	14
II. F. Procédure expérimentale.....	14
II.F.1. Préparation des solutions	14
II.F.2. Préparation de CMC	15
II. J. Méthodes de détermination de la vitesse de corrosion.....	18

CHAPITRE 3.....	19
III. A. INTRODUCTION	20
III.B. Effet de milieu	20
III.C Effet de concentration.....	21
III.D Effet du temps d’immersion.....	22
III.E. Effet de température.....	24
III.F. les calculs de l’énergie d’activation	26
III.J.Paramètres cinétique d’activation	28
III.H. Isotherms d’adsorption	30
III.I.Paramètres Thermodynamiques:	30
III.G. Effete de Synergies:Acier et Cuivre	32
CONCLUSION GENERALE	33
CONCLUSION GENERALE	34
REFERENCESBIBLIOGRAPHIQUES	35

Liste des figures

Figure I.1: Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion de l'acier et le cuivre.....	5
Figure I.2: corrosion uniforme	6
Figure I.3: Carboxyl Methyl Cellulose poudre	10
Figure II.4: pied à coulisse.....	15
Figure II.5: Balance analytique.....	16
Figure II.6: Bain marie (PHYWE).....	16
Figure II.7: Pièces avant immersion sans inhibiteur Acier, Cuivre	17
Figure II.8: Pièces après immersion avec inhibiteur Acier, Cuivre.....	17
Figure III.9: Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction des milieux acides pour les pièces de cuivre et le métal	20
Figure III.10: L'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteurs et à Différentes températures	21
Figure III.11: L'efficacité de Cuivre et métal à différents temps d'immersion. Erreur ! Signet non défini.	
Figure III.12: perte de poids en fonction du temps d'immersion	23
Figure III.13: Evolution de la perte de masse en fonction des temps d'immersion à la Concentration optimale et pour l'acier et cuivre.....	24
Figure III.14: Variation De L'efficacité inhibition (E%) avec la concentration de CMC à différentes température.....	25
Figure III.15: Variation du taux de Corrosion avec les Concentrations de CMC	26
Figure III.16: Diagramme d'Arrhenius pour la dissolution dans 0,5 M H ₂ SO ₄ avec et sans inhibiteur à différentes températures	27
Figure III.17: Logarithme népérien de la vitesse de corrosion sur la température en fonction de l'inverse de la température	28
Figure III.18: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier et du cuivre dans H ₂ SO ₄ en présence de CMC à différentes températures.....	32

Liste des tableaux

Tableau I: Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion en fonction des temps d'immersion	21
Tableau II: valeurs de facteur pré -exponentiel et des énergies d'activation de dissolution de cuivre	29
Tableau III: valeurs de facteur pré-exponentiel et des énergies d'activation de dissolution de l'acier	29
Tableau IV : énergies standards d'adsorption cuivre.....	30
Tableau V: énergies standards d'adsorption L'acier	30
Tableau VI: variation de l'effet synergie en Acier et cuivre.....	31

Liste des abréviations

CMC : Carboxyl méthyle cellulose

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 (C°)

t : Temps d'immersion en h

Θ : Fraction de sites occupés par l'inhibiteur.

Ea° : Energie d'activation

ΔH°a : Enthalpie d'activation (kJ/mol)

ΔS°a : Entropie d'activation (kJ/mol).

ΔG°a : L'enthalpie libre d'activation (kJ/mol).

H₂SO₄ : Acide sulfurique.

K_{ads} : constante d'adsorption.

ΔH_{ads} : Enthalpie libre d'adsorption (kJ/mol).

ΔS_{ads} : Entropie d'adsorption (J/mol. K).

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

A : Constante d'Arrhenius.

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion est le résultat d'interactions chimiques ou électrochimiques entre les métaux et leur environnement. Ses conséquences sont significatives dans de nombreux domaines, notamment l'industrie, où elle peut entraîner des arrêts de production, le remplacement de pièces endommagées, des accidents, ainsi que des risques de pollution. Ces événements sont fréquents et peuvent avoir des répercussions économiques considérables. [1].

En raison de leurs caractéristiques mécaniques et chimiques, les métaux sont largement utilisés dans le domaine industriel. Les métaux sont la matière première de toutes les installations industrielles. Cependant, ces installations se détériorent progressivement en raison de divers facteurs. Dans la plupart des cas, il est nécessaire de remplacer le métal utilisé pour résoudre les problèmes de corrosion, mais cette méthode est très coûteuse, ce qui nous amène à rechercher d'autres solutions plus efficaces [2].

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion jouent un rôle crucial en préservant l'intégrité des métaux face aux effets destructeurs de la corrosion. Grâce à leur capacité à former une couche protectrice sur la surface métallique, ils agissent comme une barrière efficace contre les agents corrosifs tels que l'humidité, les produits chimiques agressifs et les variations de température. Cette stratégie non seulement prolonge la durée de vie des structures métalliques, mais aussi réduit considérablement les coûts liés à leur entretien et à leur remplacement prématuré. Par conséquent, les inhibiteurs de corrosion sont largement adoptés dans divers secteurs industriels, contribuant ainsi à la durabilité et à la fiabilité des infrastructures modernes [3].

Nous avons entrepris d'explorer les méthodes par lesquelles l'acier et le cuivre peuvent être protégés contre la corrosion dans des environnements contenant de l'acide sulfurique, en utilisant un polymère spécifique : la Carboxyméthylcellulose, abrégée CMC.

Ce document est composé de trois sections :

- Dans le premier chapitre, une étude bibliographique qui consiste en une synthèse des connaissances sur la corrosion, les inhibiteurs et leurs propriétés, de la CMC, ainsi que l'adsorption.
- Le deuxième chapitre décrit un traitement de l'aspect expérimental, les divers produits et matériaux employés, ainsi que la méthode de mesure gravimétrique.

- Le troisième chapitre présente les résultats de l'inhibition du CMC dans un milieu acide pour les deux métaux, ainsi qu'une étude comparative de travaux précédents.

CHAPITRE 1

Aspect bibliographique de l'étude

I.A. INTRODUCTION

Dans le présent chapitre, nous débuterons par une exploration approfondie de la corrosion, un processus dévastateur qui altère la structure des métaux sous l'influence de divers facteurs environnementaux. Nous examinerons les mécanismes fondamentaux de la corrosion, y compris les réactions électrochimiques impliquées et les types de dommages qu'elle peut causer aux matériaux métalliques.

Ensuite, nous introduirons les inhibiteurs de corrosion, des substances chimiques conçues pour ralentir ou prévenir le processus de corrosion. Ces composés agissent souvent en formant une couche protectrice sur la surface métallique, empêchant ainsi l'interaction directe avec les agents corrosifs tels que l'humidité, les produits chimiques agressifs et les gaz corrosifs.

Nous aborderons également les caractéristiques de la Carboxyméthylcellulose (CMC), un polymère dont les propriétés adhésives et protectrices en font un candidat prometteur pour l'inhibition de la corrosion. La CMC peut être utilisée pour former des films minces sur les surfaces métalliques, offrant une protection efficace contre les attaques corrosives tout en étant compatible avec divers environnements industriels.

Enfin, nous discuterons de l'adsorption, un processus clé par lequel les inhibiteurs de corrosion tels que la CMC se fixent à la surface du métal, renforçant ainsi leur efficacité protectrice. Nous examinerons comment les interactions moléculaires entre les inhibiteurs et la surface métallique influencent l'efficacité globale de la protection contre la corrosion.

Ce chapitre vise à fournir une compréhension approfondie des concepts de corrosion, d'inhibition, de polymères comme la CMC, et de l'adsorption, offrant ainsi une base solide pour l'étude et le développement de stratégies avancées de protection des métaux contre la corrosion.

I.B. Généralités sur la corrosion

I.B.1. Définition :

La corrosion est un processus naturel qui se produit lorsqu'un métal réagit avec son environnement pour former des composés indésirables. La corrosion peut prendre différentes formes, mais les plus courantes sont la corrosion galvanique, la corrosion par piqûres, la corrosion par fretting.

La corrosion est souvent associée à l'oxydation du métal, et ce n'est pas toujours le cas. Elle est généralement causée par l'exposition à l'humidité, à l'air, à des produits

chimiques ou à des températures élevées. Certains métaux sont plus résistants à la corrosion que d'autres, mais aucun métal n'est complètement immunisé [4].

Pour prévenir la corrosion, il est important de protéger les surfaces métalliques avec des revêtements ou des peintures, de contrôler l'humidité et d'utiliser des matériaux résistants à la corrosion lorsque cela est possible. La corrosion peut être un problème coûteux et potentiellement dangereux si elle n'est pas traitée.



Figure1: Photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion de l'acier et le cuivre.

I.B.2. Type de corrosion

Le mode d'action du milieu corrosif détermine le type de la corrosion. Trois types de corrosion sont généralement identifiés (chimique, électrochimique et biochimique), dont l'importance varie considérablement en fonction de la nature du matériau [5].

I.B.3. Différentes formes de corrosion

Les formes de corrosion sont déterminées par la caractérisation des matériaux en fonction de leurs aspects. Les formes les plus courantes de la corrosion sont indiquées ci-après :

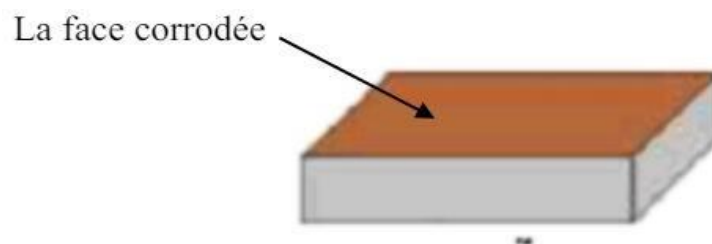


Figure 2: Corrosion uniforme

Parmi lesquelles on peut citer les cas les plus fréquents :

- Corrosion galvanique ou bimétallique
- Corrosion par piqûre
- Corrosion intergranulaire
- Corrosion sélective
- Corrosion érosion
- Corrosion sous contrainte
- Corrosion caverneuse
- Corrosion bactérienne
- Corrosion fatigue.

I. C. Inhibiteurs de corrosion

Une substance chimique appelée inhibiteur est ajoutée au système de corrosion à une concentration spécifique afin d'améliorer son efficacité. Cela entraîne une réduction de la vitesse de corrosion du métal [6].

I.C.1. Propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale un inhibiteur doit [7] :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique.
- Il est important d'être stable en présence des autres composants du milieu, notamment en ce qui concerne les oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Prendre en compte les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux.

I.C.2 Classes d'inhibiteurs :

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes façons [8]:

- En fonction du domaine d'application,
- En fonction de la réaction partielle,
- Par un mécanisme de réaction.

I.C.3. Processus de Corrosion

La corrosion est un processus électrochimique qui se produit habituellement par le couplage de deux demi-réactions électrochimiques. Une demi-réaction électrochimique est une réaction dans laquelle les électrons apparaissent sur un côté ou l'autre de cette réaction. Si les électrons sont des produits, alors la réaction est une réaction d'oxydation et si les électrons sont des réactifs, alors la réaction est une réaction de réduction [9].

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. Il est nécessaire que la concentration en inhibiteur soit adéquate pour atteindre.

L'intensité critique de passivation se réfère au seuil à partir duquel les inhibiteurs cathodiques commencent à agir. Contrairement à ce qui a été précédemment discuté, ces inhibiteurs provoquent une diminution de la vitesse de la réaction cathodique, ce qui décale le potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles, en fonction de leur mécanisme d'action spécifique. Cette réduction de la vitesse de réaction cathodique est essentielle car elle contribue à la protection contre la corrosion en stabilisant le potentiel électrochimique des métaux, empêchant ainsi leur dégradation prématurée.

Finalement, les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [10].

I.D Méthode d'étude de la corrosion :

I.D.1. Méthode gravimétrique :

En général, l'étude de la corrosion utilise les méthodes directes, la mesure de la perte de masse étant méthode la plus efficace. Cette méthode est assez simple et ne nécessite pas de matériel important.

Elle consiste à calculer la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface (S) pendant un temps (t) d'immersion dans une solution corrosive maintenue à une température constante [11]. La vitesse de corrosion peut être calculée par l'expression suivante :

$$W_{\text{corr}} = \frac{mi - mp}{S.t} = \frac{\Delta m}{S.t}$$

Δm : Perte de masse en mg

S : Surface exposé en cm^2

T : Temps d'exposition dans la solution en heure

W_{corr} : Vitesse de la corrosion en $\text{mg.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$

L'efficacité inhibitrice (% E) du composé étudié calculée par la relation :

$$\%E = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{inh}}}{W_{\text{corr}}} * 100$$

W_{corr} et W_{inh} sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

I.D.2. Efficacité des inhibiteurs de corrosion

Par définition, un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite concentration à un environnement, diminue efficacement le taux de corrosion. L'efficacité de cet inhibiteur est ainsi exprimée par une mesure de cette amélioration En général, l'efficacité d'un inhibiteur [12].

Il est important de choisir le bon type d'inhibiteurs de corrosion en fonction de l'environnement et des conditions de fonctionnement spécifique. En outre, l'efficacité des inhibiteurs de corrosion peut être améliorée en combinaison avec d'autres méthodes de protection contre la corrosion, telles que l'application de revêtements ou l'utilisation d'alliages résistants à la corrosion.

I.E. Généralité sur l'Adsorption

I.E.1. Définition :

L'adsorption est un processus physique ou chimique au cours duquel des molécules, des ions ou des atomes d'une substance appelée adsorbat se lient à la surface d'un matériau solide ou liquide appelé adsorbant [13,14]. Cette interaction peut être de nature électrostatique, chimique ou physique, et elle peut être réversible ou irréversible.

I.E.1.a Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Cela se produit lorsque des réactions chimiques se produisent entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Ces réactions peuvent former des liaisons chimiques fortes [15].

I.E.1.b. Adsorption physique (ou physisorption) :

Cela se produit lorsque les forces d'attraction intermoléculaires dominent. Les molécules adsorbées ne subissent pas de réactions chimiques significatives et sont facilement éliminées par des changements de conditions, tels que l'augmentation de la température ou la diminution de la pression [16].

I.F. Isothermes d'adsorption :

Un isotherme est une représentation graphique qui met en lumière la relation entre la quantité d'adsorbant adsorbée à la surface d'un matériau adsorbant et la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide ou gazeuse, à une température donnée [17]. Cette modélisation est essentielle pour comprendre et prédire comment l'adsorption se produit en fonction des conditions expérimentales spécifiques. En général, un isotherme montre comment la quantité adsorbée évolue à mesure que la concentration de l'adsorbat augmente, jusqu'à atteindre un plateau où la surface d'adsorption est saturée.

Différents types d'isothermes, tels que les isothermes de Langmuir, de Freundlich, et de BET, permettent de caractériser divers aspects du processus d'adsorption et sont largement utilisés dans les domaines allant de la chimie physique à la science des matériaux et à la technologie de l'environnement.

I.G. Rappels bibliographiques sur le Carboxyle Méthyl Cellulose

La carboxyméthylcellulose ou CMC aussi appelée carmellose est un gel d'origine synthétique. C'est un éther de cellulose très hygroscopique. Elle est souvent utilisée sous la forme de son sel de sodium, la carboxyméthylcellulose de sodium.

- Indiquée contre la sécheresse oculaire, elle est utilisée dans la composition de larmes de substitution, comme additif alimentaire (émulsifiant texturant E466, par exemple dans certains beurres alimentaires) ou encore comme agent antiredéposition.

- La CMC est utilisée comme résine à échange de cation en chromatographie à échange d'ions pour la purification des protéines.
- La concentration à partir de laquelle les monomères commencent à former ces agrégats CMC, elle dépend de la nature du tensioactif [19].
- Cet additif présent dans de nombreuses préparations agroindustrielles est pointé du doigt [20].



Figure 3: Carboxyl Methyl Cellulose poudre.

CHAPITRE 2

Partie expérimentale de l'étude

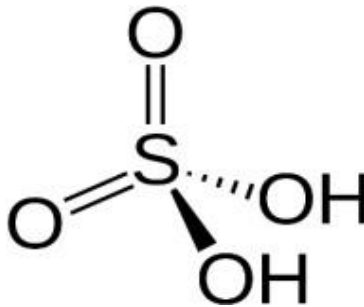
II.A. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous examinons et explorons les différents produits et matériaux utilisés, ainsi que les méthodes de mesure du poids et présentons le matériel utilisé et les techniques employées

II.B. Milieu électrolytique

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

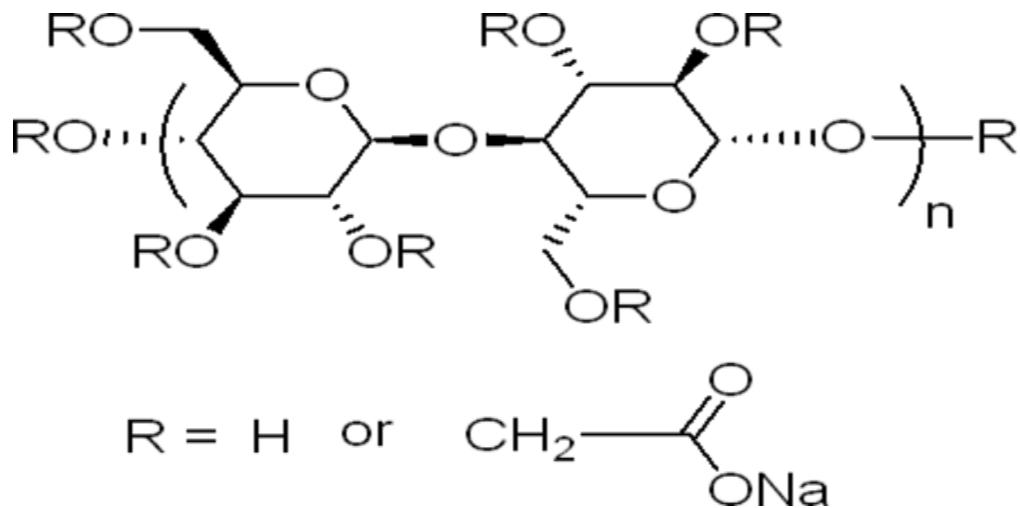
Acide sulfurique



Formule moléculaire	H₂SO₄
Masse molaire	98.08 g/ mole
L'apparence	Liquide incolore
Densité	1,84 g/cm³
Point d'ébullition	279,6 C°
Solubilité dans l'eau	Il se mélange à l'eau en toutes proportions

II.C. Inhibiteur de corrosion :

L'inhibiteur utilisé est CMC Carboxyl Methyl Cellulose présente la formule développée suivante :



Formule moléculaire : $n[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OCH}_2\text{COONa}]$

II.D. Matériels :

- Bêchers (50 mL)
- Epruvettes graduées (50 mL)
- Fioles jaugées (1 L)
- Bouchon en verre
- Spatule
- Pissette
- Des pièces métalliques et Cuivre
- Un bain marie (PHYWE).
- Une balance de précision (SARTORIUS).
- Des flacons étiquetés avec bouchons

- Une polisseuse a papiers abrasifs.
- Des papiers abrasifs (SAITAC) de granulométrie (SiC400 ; SiC800 ; SiC1000 ; SiC1200) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Pied à coulisse.
- Un séchoir.
- Des files.
- Polisseuse.

II.E. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II.E.1. Méthode pondérale "La gravimétrie"

Nous avons étudié l'évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier et de cuivre, ainsi que la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur à différentes concentrations de l'acide sulfurique et l'inhibiteur CMC et aussi dans un acide seul à des température différant pendant une heure.

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 corrosive : l'acide nitrique, l'acide sulfurique le temps d'immersion est de 1h sulfurique. Les autres paramètres sont constants.

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 [21]. Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$\%E = \left(\frac{1 - W_{inh}}{W_{corr}} \right) \times 100$$

La W_{corr} et W_{inh} sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

II.F. Procédure expérimentale

II.F.1. Préparation des solutions

Solution d'acide Sulfurique

Dans une fiole jaugée de 1 L on prépare une solution de H_2SO_4 de concentration $C = 0,5$ M par Une concentration initial $C_i = 11,7$ M de H_2SO_4 liquide (degré de pureté = 95/97 % ; densité = 1,84) et un volume $V_i = 21.36$ ml et on complète par l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on agite bien.

II.F.2. Préparation de la solution de CMC :

Pour préparer la solution de l'inhibiteur, nous avons d'abord pesé des quantités de CMC (10, 20, 30, 40, 50 mg) et les avons ajoutées à une fiole jaugée de 1000 ml. Ensuite, nous avons complété avec de la solution H₂SO₄ 0,5 M jusqu'au trait de jauge. Les autres solutions de l'inhibiteur ont été préparées par dilution avec la même solution de H₂SO₄ 0,5 M.

Pour la préparation des échantillons d'acier et cuivre destinés aux mesures gravimétriques, on procède aux étapes suivantes :

- ❖ Mesurer les dimensions des pièces (longueurs L, largeurs I, épaisseurs e) à l'aide d'un pied à coulisse, puis calculer la surface selon la formule suivante :

$$S = 2 \times ((L \times I) + (L \times e) + (I \times e))$$

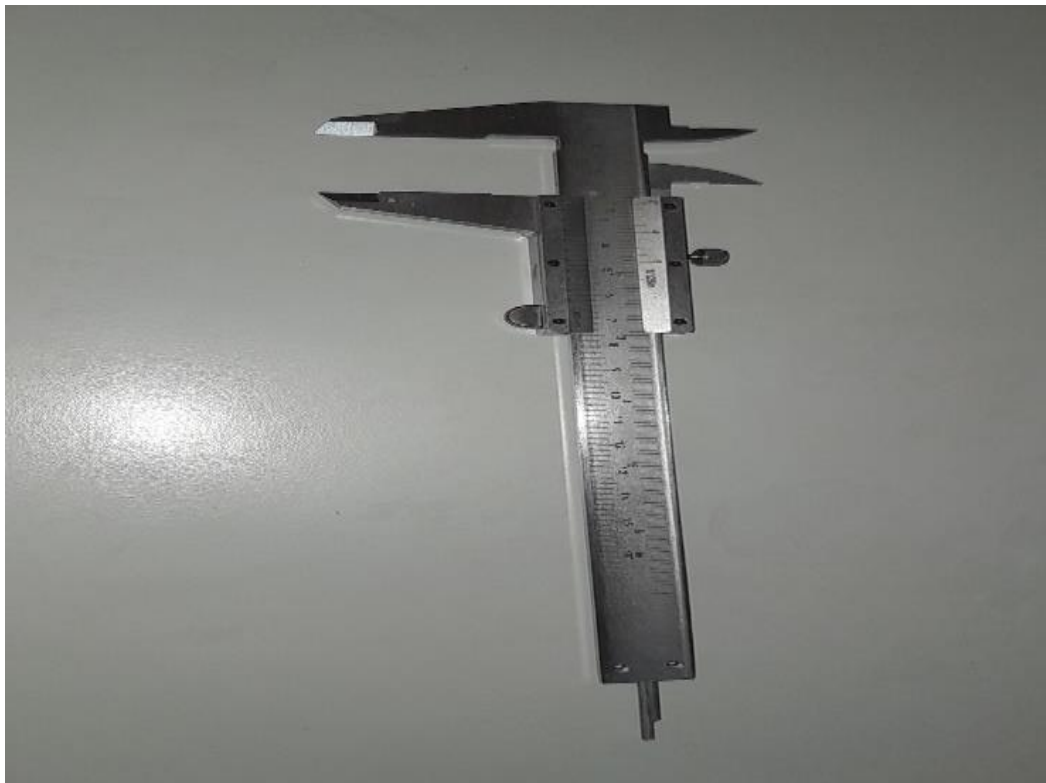


Figure 4: Pied à coulisse

- ❖ Peser les pièces à l'aide d'une balance analytique à haute précision.

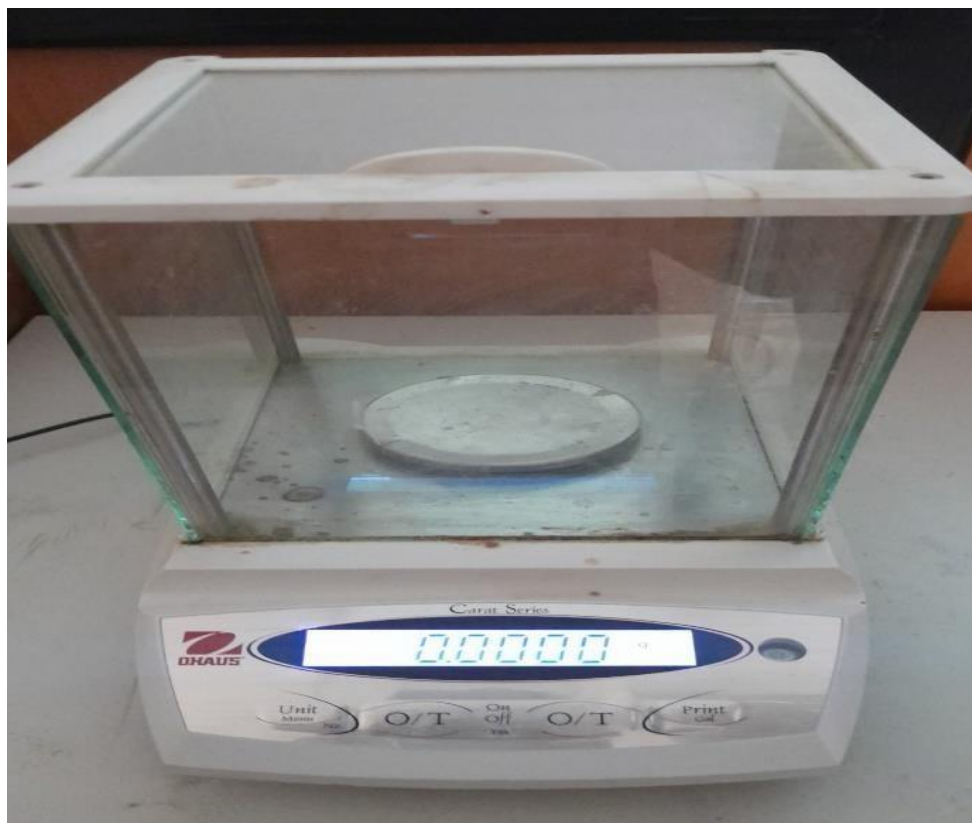


Figure 5: Balance analytique



Figure 6: Bain marie (PHYWE)

- ❖ Sécher les pièces avec un séchoir électrique.
- ❖ Immersion des pièces : plonger une fois dans des flacons contenant la solution corrosive et une autre fois dans la solution inhibitrice, en position inclinée. Ensuite, placer les pièces dans un bain-marie réglé à une température spécifique et pour des durées précises à chaque essai.
- ❖ À la fin de chaque test, rincer les pièces testées à l'eau distillée, puis les sécher. Enfin, peser à nouveau les pièces.



Figure 7: Pièces avant immersion sans inhibiteur Acier, Cuivre



Figure 8: Pièces après immersion avec inhibiteur Acier, Cuivre

II.J. Méthodes de détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion n'est compréhensible que si le phénomène de corrosion s'étend sur toute la surface métallique de manière homogène corrosion généralisée [22] :

La vitesse de corrosion W_{corr} est donnée par l'expression suivante :

$$W_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{ts} \text{ (mg.h}^{-1} \text{ .cm}^{-2}\text{)}$$

Δm : étant la perte de masse exprimée en mg,

t : le temps de la mesure en heure,

S : la surface de l'échantillon en cm^2

CHAPITRE 3

Résultats et discussions

III. A. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons procédé à une évaluation approfondie de l'activité inhibitrice du polymère Carboxyméthylcellulose (CMC) contre la corrosion du cuivre et de l'acier en milieu acide sulfurique. Pour évaluer la corrosion de nos échantillons d'acier, nous avons utilisé la méthode gravimétrique, une technique précise qui mesure la perte de masse des échantillons métalliques exposés à l'environnement corrosif. Cette méthode nous a permis de quantifier et de comparer l'efficacité protectrice de la CMC à différentes concentrations, températures et durées d'immersion. En étudiant ces paramètres, nous avons pu observer comment la CMC affecte la vitesse de corrosion des métaux étudiés, ainsi que son pouvoir inhibiteur sous différentes conditions expérimentales.

III.B. Effet de milieu

Les solutions acides, comme le HCl, le HClO₄ et le H₂SO₄, sont couramment employées en raison de leur puissante corrosivité pour la plupart des métaux et des alliages, même à de faibles concentrations [23], tandis que le HNO₃ et le H₃PO₄ sont plus couramment utilisés étudiés dans des situations isolées.

Pour comprendre comment la nature de l'acide influence l'efficacité de l'inhibition de la corrosion et la vitesse de la corrosion, nous avons réalisé des tests sur différents acides utilisés comme milieu corrosif : l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Les autres paramètres demeurent les mêmes, avec une durée d'immersion d'une heure. Les résultats démontrent l'efficacité et la rapidité de l'inhibition de la corrosion.

La figure 9 présente les résultats de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion en milieu acide.

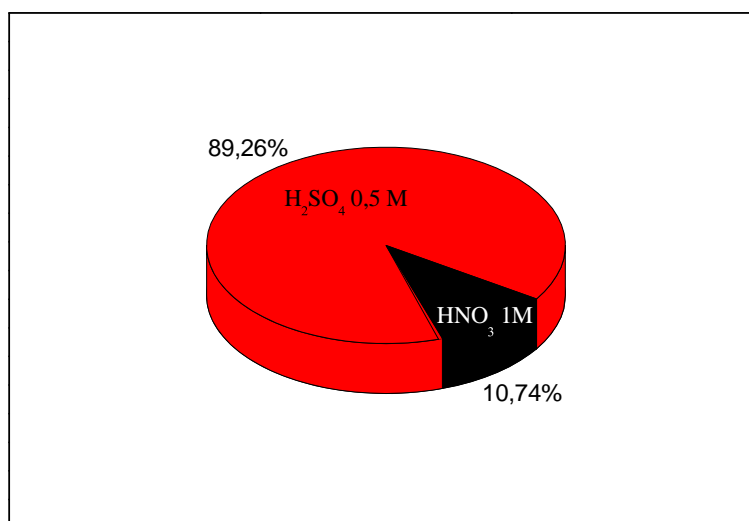


Figure 9: Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction des milieux acides pour les pièces de cuivre et le métal.

Les valeurs d'efficacité inhibitrice pour la corrosion de nos échantillons métalliques et de cuivre dans H_2SO_4 montrent une augmentation progressive avec la concentration croissante de l'inhibiteur, laquelle est également influencée positivement par la température. L'acide sulfurique a présenté une efficacité supérieure par rapport à l'acide nitrique, avec des pourcentages de 89,26 % et 10,74 % respectivement. Ainsi, l'acide sulfurique a été sélectionné comme milieu agressif pour cette étude, en contraste avec l'acide nitrique.

III.C Effet de concentration

La figure 10 présente un résumé de l'efficacité inhibitrice obtenue par méthode gravimétrique à différentes concentrations de CMC dans H_2SO_4 0,5 M. On observe que l'efficacité augmente avec la concentration en inhibiteur, atteignant une valeur maximale de 83,18 % pour le cuivre et 91,09 % pour l'acier à une température de 333 K.

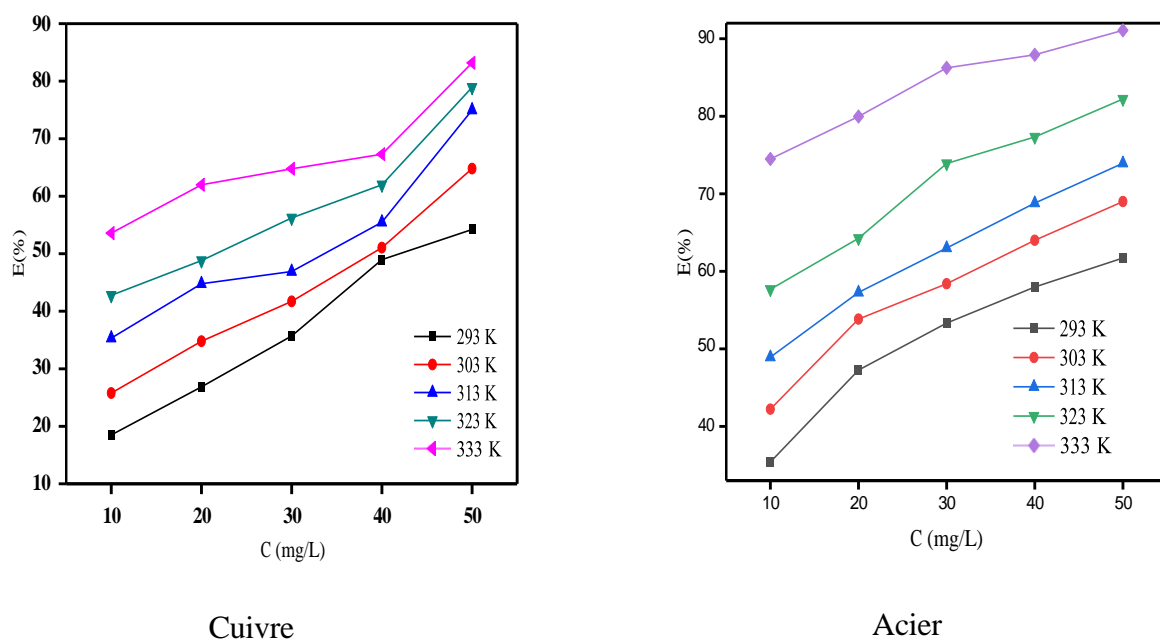


Figure 10: L'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations en inhibiteurs et différentes températures.

III.D Effet du temps d'immersion :

Le temps d'immersion des échantillons d'acier et de cuivre dans le milieu corrosif est un facteur crucial qui influence directement la vitesse de corrosion. Nous avons évalué plusieurs durées d'immersion (1 h, 2 h, 3 h) dans de l'acide sulfurique à 333 K à 0,5 mg/L. Dans des milieux acides contenant des inhibiteurs, nous avons observé une stabilisation de l'adsorption, ce qui a conduit à une augmentation de l'efficacité d'inhibition [24].

Tableau 01 : Variation de l'efficacité inhibitrice et vitesse d'inhibition de corrosion en fonction des temps d'immersion après concentration 50 mg/L de CMC à T = 323 K en cuivre et acier.

	t(h)	$W_{corr}(mg/h.cm^2)$	$\Delta m/S$	$W_{inh}(mg/h.cm^2)$	$\Delta m/S$	E %
Cuivre	1	6,82474E-4	6,82474E-4	1,14792E-4	1,14792E-4	83,18
	2	4,97413E-5	9,94826E-5	1,86828E-5	3,73657E-5	62,44
	3	7,58469E-5	2,27541E-4	4,13517E-5	1,24055E-4	45,48
Acier	1	0,00603	0,00603	8,21286E-4	8,21286E-4	86,38
	2	0,00680	0,0136	0,00422	0,00844	37,95
	3	0,00776	0,02328	0,00567	0,017	26,98

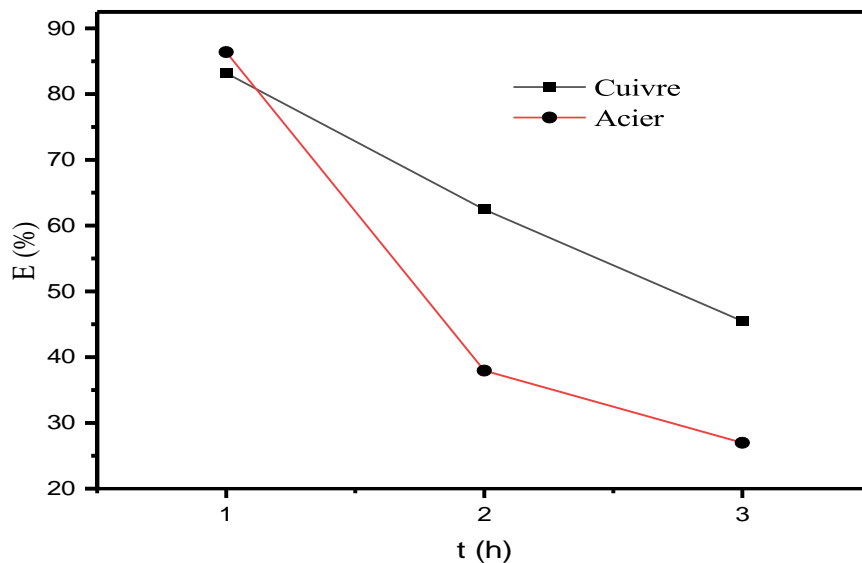


Figure 11: L'efficacité de cuivre et l'acier à différents temps d'immersion.

Nous remarquons une diminution linéaire de l'efficacité pour l'acier et cuivre avec une perte de masse au cours du temps d'immersion.

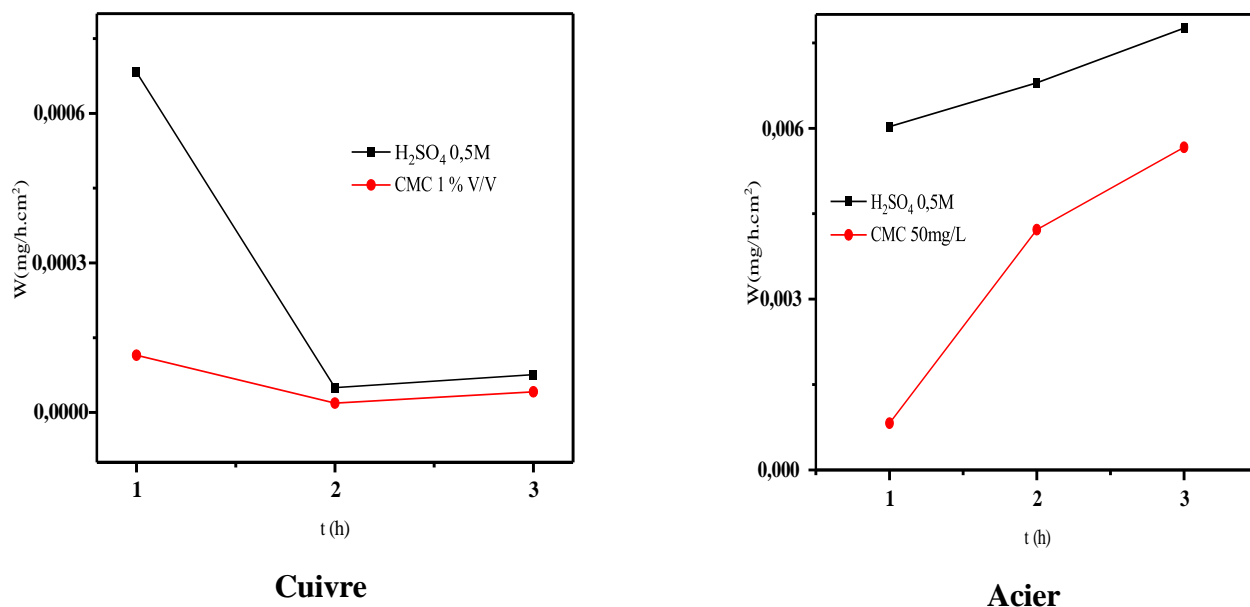


Figure 12: Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion

La figure 12 illustre la variation de la vitesse de corrosion au fil du temps d'immersion, en présence et en absence d'inhibiteur à une concentration de 10^{-3} M. Nous observons clairement deux tendances distinctes pour l'acier et le cuivre. Pour l'acier, nous constatons une augmentation rapide de la vitesse de corrosion avec l'augmentation du temps d'immersion. Cette observation suggère une diminution de l'efficacité inhibitrice de la CMC au fil du temps, ce qui pourrait être dû à une dégradation de la couche protectrice formée par le polymère ou à une saturation de son pouvoir inhibiteur. En revanche, pour le cuivre, nous remarquons une diminution de la vitesse de corrosion au fil du temps d'immersion. Cela indique que la CMC maintient une bonne efficacité inhibitrice sur le cuivre, ralentissant progressivement son processus de corrosion et prolongeant ainsi sa durabilité dans un environnement acide sulfurique. Ces observations mettent en évidence l'importance de la durée d'exposition et de la nature du matériau métallique lors de l'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion comme la CMC. Enfin, un temps d'immersion d'une heure est pris comme temps optimale.

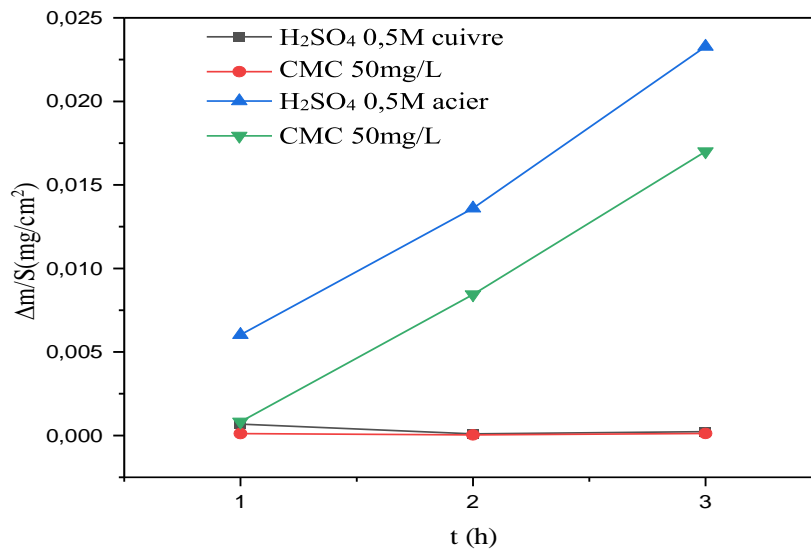


Figure 13: Evolution de la perte de masse en fonction des temps d’immersion à la Concentration optimale et pour l’acier et cuivre.

Nous observons une augmentation rapide de la corrosion pour l'acier, tandis que le cuivre montre une diminution rapide. Ces résultats sont en accord avec ceux précédemment rapportés.

III.E. Effet de température

La température du milieu corrosif joue un rôle crucial dans l'efficacité des inhibiteurs de corrosion vis-à-vis des substrats dans des environnements agressifs. En effet, cette température peut significativement altérer la capacité des composés inhibiteurs à ralentir la corrosion des matériaux métalliques. La vitesse de corrosion elle-même est étroitement liée à la concentration de l'inhibiteur de corrosion. Ainsi, il est essentiel de mesurer l'effet d'inhibition de ces composés, comme décrit dans la référence [25].

Cette mesure est effectuée en immergeant des échantillons d'acier et de cuivre dans un milieu corrosif contenant la CMC, puis en évaluant la perte de poids des échantillons après une période d'immersion de 2 heures. Ce processus permet de déterminer l'efficacité protectrice de l'inhibiteur de corrosion dans des conditions spécifiques de température et de concentration.

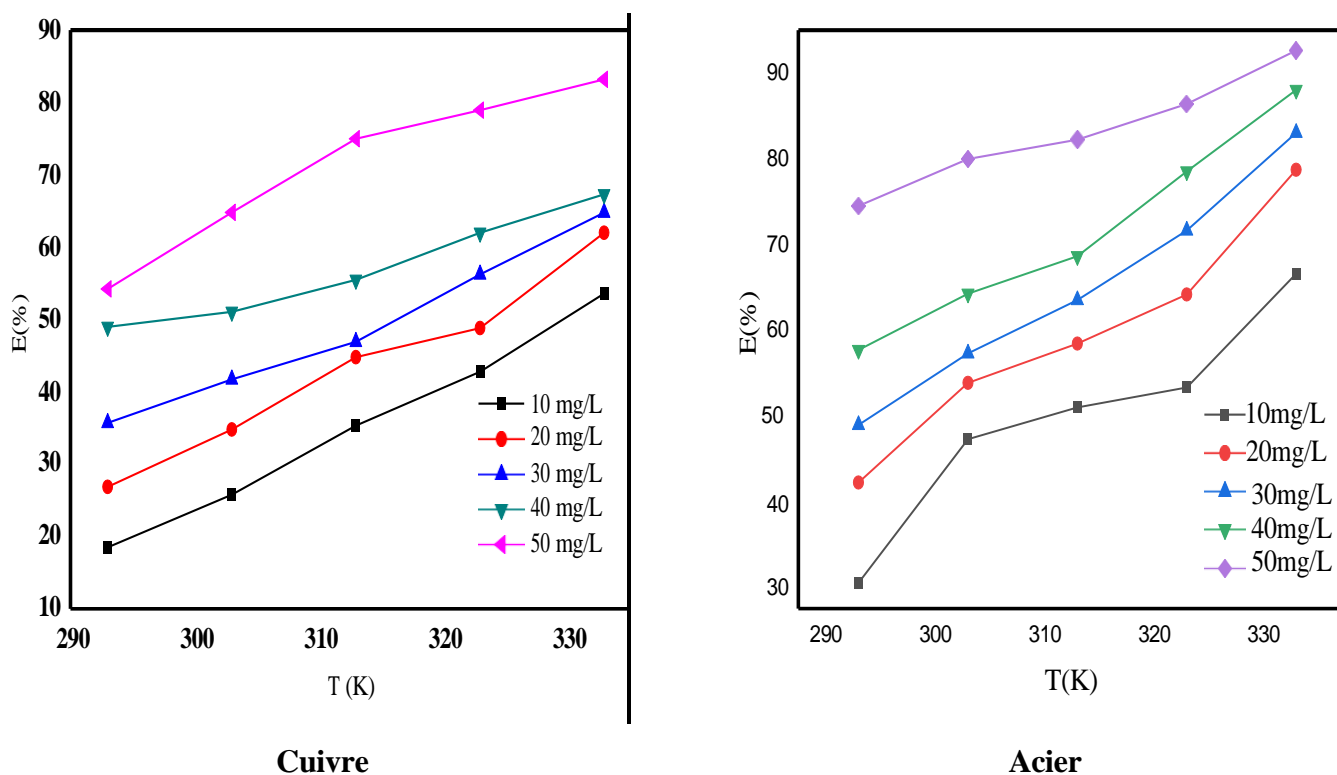
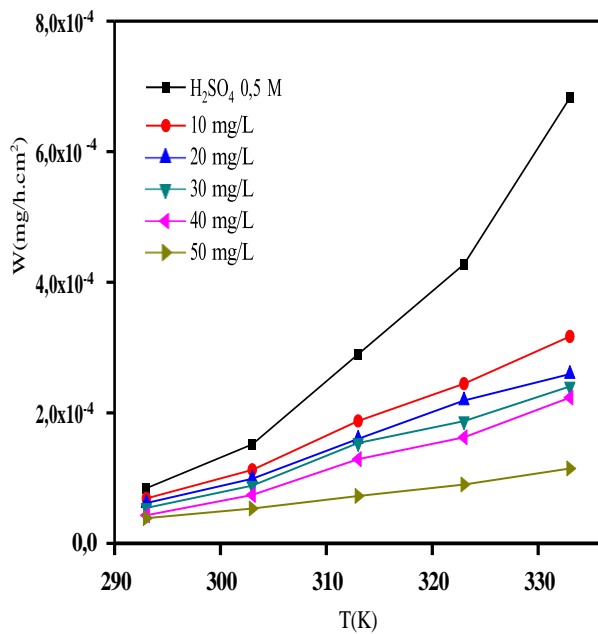


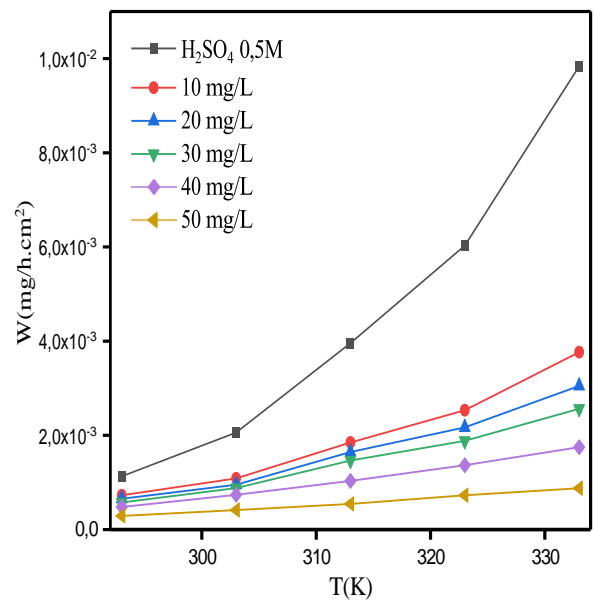
Figure 14: Variation de l'efficacité inhibition (E%) avec la concentration de CMC à différentes températures.

La figure 14 présente la variation de l'efficacité d'inhibition de la corrosion du cuivre et de l'acier par la Carboxyméthylcellulose (CMC). Pour le cuivre, nous observons qu'une efficacité maximale de 83,18 % a été atteinte à une concentration optimale de 50 mg/L de CMC et à une température de 333 K. Cette valeur indique que la CMC est très efficace pour inhiber la corrosion du cuivre dans un environnement acide sulfurique, réduisant considérablement la vitesse de corrosion et prolongeant la durée de vie du matériau.

En ce qui concerne l'acier, la figure montre que la CMC offre une efficacité inhibitrice encore plus élevée, atteignant 91,09 % à une concentration optimale également de 50 mg/L et à une température de 333 K. Cette performance remarquable souligne la capacité de la CMC à former une barrière protectrice efficace sur l'acier, minimisant ainsi les effets néfastes de la corrosion même dans des conditions corrosives sévères.



Cuivre



Acier

Figure 15: Variation du taux de Corrosion avec les Concentrations de CMC

Nous avons observé que l'augmentation de la température est associée à une augmentation de la vitesse de corrosion, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité des inhibiteurs. Ce phénomène souligne l'importance critique du contrôle de la température dans les études de corrosion et confirme l'impact direct de la température sur les propriétés inhibitrices des substances testées.

III.F. L'énergie d'activation

Afin de calculer l'énergie d'activation nous allons faire appel à l'équation suivante [26]:

$$\ln(W) = \frac{-Ea}{RT} + A$$

Ea: l'énergie d'activation (kJ. mol⁻¹)

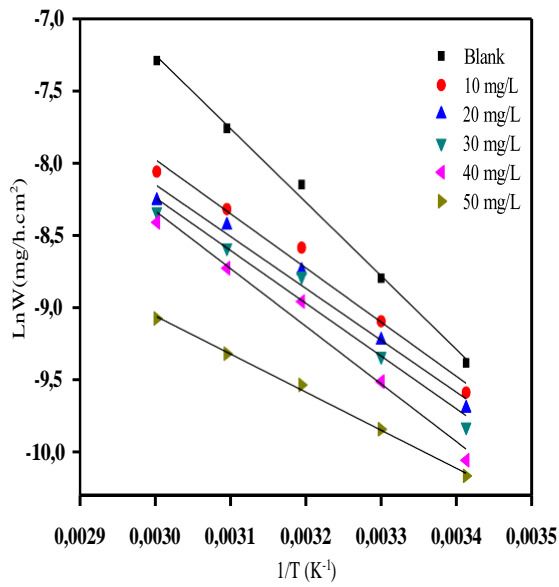
T: température (K).

A: constante d'Arrhenius.

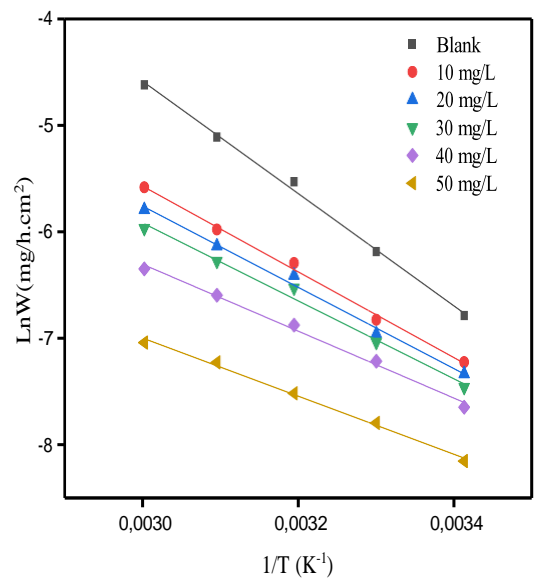
R=8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹

Afin de calculer l'énergie d'activation, on a tracé le Ln(W) en fonction de l'inverse de la température. La pente résultante a est égale à : **-Ea/R**, ce qui nous permet de dire que :

$$\mathbf{Ea = -R \times a}$$



Cuivre



Acier

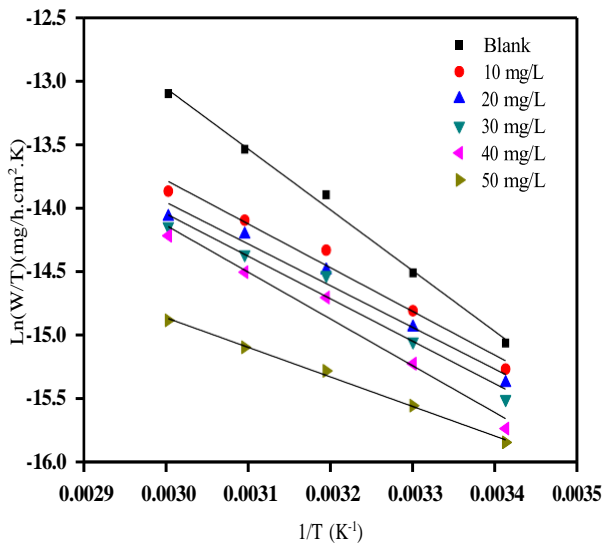
Figure 16: Diagramme d'Arrhenius pour la dissolution dans 0,5 M H₂SO₄ avec et sans inhibiteur à différentes températures.

D'après cette figure, on remarque que les courbes de $\ln(W)$ en fonction de $(1/T)$ sont linéaire.

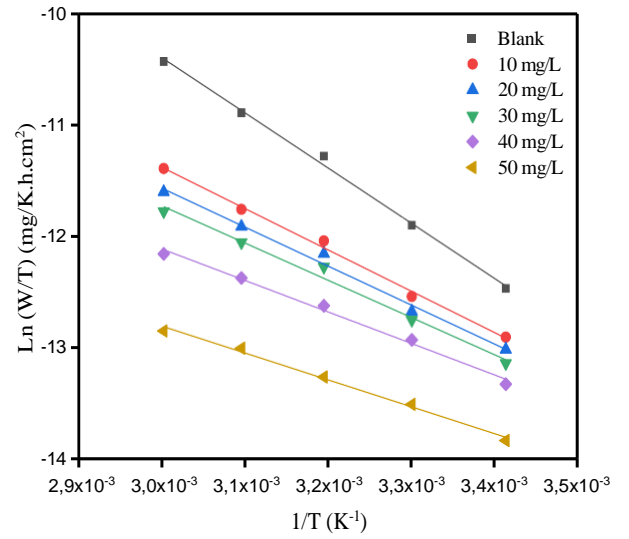
De nombreux auteurs [27,28] utilisent équation Arrhenius pour rendre compte de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion et en considérant donc que le logarithme de la vitesse de corrosion qui est une fonction linéaire de $1/T$:

$$\ln W_{corr} = \ln A - \left(\frac{Ea}{RT} \right)$$

$$\ln \left(\frac{W_{corr}}{T} \right) = \ln A - \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)$$



Cuivre



Acier

Figure 17: Logarithme népérien de la vitesse de corrosion sur la température en fonction de l'inverse de la température.

III.J. Paramètres cinétique d'activation

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Avec :

ΔG° : l'enthalpie libre d'activation (KJ/mol).

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 $(\Delta H^\circ/R)$ [29].

Les valeurs de ΔH_a° , ΔS_a° et ΔG_a° activation sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 02: Valeurs de facteur pré-exponentiel et des énergies d'activation de dissolution de cuivre.

C(mg/L)	R ²	Ea (KJ)	R ²	ΔH_{a}° (kJ/mol)	Ea- ΔH_{a}° (kJ/mol)	ΔS_{a}° (J/mol)	ΔG_{a}° (kJ/mol)
Blank	0,99464	42,39	0,99378	39,79	2,5944	-186,68	101,95
10	0,97852	31,21	0,97396	28,62	2,5944	-226,23	103,95
20	0,97188	29,89	0,96574	27,29	2,5944	-231,64	104,42
30	0,96171	30,40	0,95377	27,80	2,5944	-230,85	104,67
40	0,97396	33,21	0,96892	30,61	2,5944	-223,19	104,93
50	0,99664	21,93	0,99536	19,34	2,5944	-263,05	106,93

Tableau 03: Valeurs de facteur pré-exponentiel et des énergies d'activation de dissolution de l'acier.

C(mg/L)	R ²	Ea (KJ)	R ²	ΔH_{a}° (KJ/mol)	Ea- ΔH_{a}° (KJ/mol)	ΔS_{a}° (J/mol)	ΔG_{a}° (KJ/mol)
Blank	0,99628	43,90	0,99569	41,31	2,5944	-159,998	94,58
10	0,995	33,52	0,9941	30,92	2,5944	-199,336	97,30
20	0,98953	31,76	0,98743	29,17	2,5944	-206,164	97,82
30	0,98726	30,46	0,98444	27,86	2,5944	-211,399	28,25
40	0,99227	26,16	0,99003	23,56	2,5944	-227,514	99,32
50	0,99364	22,71	0,99145	20,11	2,5944	-243,632	101,23

La classification des inhibiteurs, selon Radovici, repose sur la comparaison des énergies d'activation mesurées en présence et en absence d'inhibiteur [32-33]. Lorsque l'énergie d'activation (Ea) en présence de l'inhibiteur est inférieure à celle en son absence, cela signifie que l'inhibiteur est plus efficace. Ce phénomène indique que l'inhibiteur modifie les mécanismes réactionnels de surface des métaux, souvent par des interactions chimiques robustes qui diminuent l'énergie nécessaire pour initier la corrosion. En stabilisant ainsi la surface métallique, ces inhibiteurs jouent un rôle crucial dans la protection contre la corrosion, offrant une meilleure durabilité et une plus grande résistance aux environnements agressifs [30,31].

Dans nos résultats, nous avons observé que la valeur de l'énergie d'activation pour l'acide seul est inférieure à celle obtenue en présence de l'inhibiteur CMC, ce qui suggère une tendance à la chimisorption sur la surface de l'acier et du cuivre [32].

Les enthalpies positives (ΔH_a) indiquent que le processus de corrosion de l'acier et du cuivre est endothermique, nécessitant de l'énergie pour se produire [33]. Les valeurs positives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG_a) montrent que le processus de corrosion n'est pas spontané dans le contexte étudié [34-36]. Enfin, les valeurs négatives de l'entropie de réaction (ΔS_a) témoignent d'une diminution de la désorganisation qui accompagne la formation du complexe métal/espèces adsorbées, ce qui est caractéristique des processus d'adsorption à la surface métallique en présence d'inhibiteurs [37]. Ces observations contribuent à mieux comprendre comment les inhibiteurs comme la CMC interagissent avec les métaux pour offrir une protection contre la corrosion, en tenant compte des aspects thermodynamiques et cinétiques impliqués dans ce processus complexe.

III.H. Isotherms d'adsorption

L'adsorption des composés organiques et inorganiques explique l'inhibition de la corrosion des métaux. La charge du métal, sa nature, la composition chimique du produit organique et le type d'électrolyte déterminent sa valeur [38].

Dans le cadre de cette étude, nous avons examiné diverses isothermes d'adsorption, telles que Langmuir, Temkin et Frumkin. Nous avons choisi l'isotherme de Langmuir car elle présente un coefficient de corrélation très proche de l'unité par rapport aux autres isothermes.

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln (55,5 \cdot K)$$

ΔH_{ads} : L'enthalpie d'adsorption de l'inhibiteur (kJ/mol)

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

ΔG_a° : l'enthalpie libre d'adsorption de l'inhibiteur (kJ/mol).

K_{ads} : constante d'équilibre (L/mol).

III.I. Paramètres thermodynamiques

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme de la réaction électrochimique. L'efficacité relative d'inhibition dépend :

- du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur ;
- de la fixation de la molécule d'inhibiteur sur le métal ;
- de la stabilité du complexe qui dépend de la planéité de la molécule.

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations du CMC, obtenues à partir des mesures de perte de poids, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de cet inhibiteur.

Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable

Les valeurs de θ sont présentées graphiquement selon un isotherme d'adsorption donné. Le choix de l'isotherme convenable qui se présente graphiquement comme une droite a été fixé par l'utilisation du coefficient de corrélation (R^2). Le taux de recouvrement θ est calculé à partir des mesures de perte de poids selon les équations suivantes :

θ est calculé par la relation suivante :

$$W_{\text{corr}}(\text{inh}) = (1 - \theta) W_{\text{corr}} + W_{\text{sat}}$$

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\theta = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{corr}}(\text{inh})}{(W_{\text{corr}} - W_{\text{sat}})}$$

Comme $W_{\text{corr}} \gg W_{\text{sat}}$ donc :

$$\theta = \frac{W_{\text{corr}} - W_{\text{corr}}(\text{inh})}{W_{\text{corr}}}$$

Où W_{corr} , $W_{\text{corr}}(\text{inh})$ et W_{sat} sont les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur et quand la surface est entièrement couverte.

θ est relié à la concentration en inhibiteur (C_{inh}) par les équations suivantes :

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

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

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

Où

a : constante d'interaction entre particules adsorbées;

K : constante d'équilibre du processus d'adsorption;

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

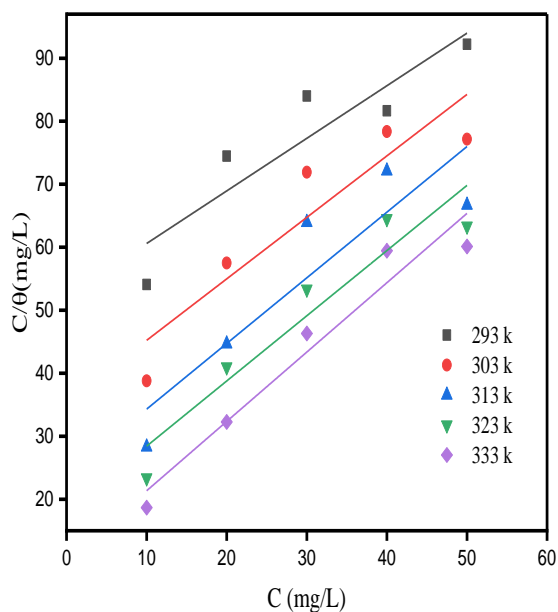
La figure 18 illustre cette procédure et montre C/θ en fonction de la concentration. Nous constatons que cette représentation donne des droites avec un coefficient de corrélation proche de l'unité. Cela montre que l'adsorption du CMC sur la surface de l'acier et du cuivre en milieu acide sulfurique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La valeur de la constante d'équilibre (K) a été donnée dans le Tableau 4 et 5. K est lié à l'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) par l'équation suivante :

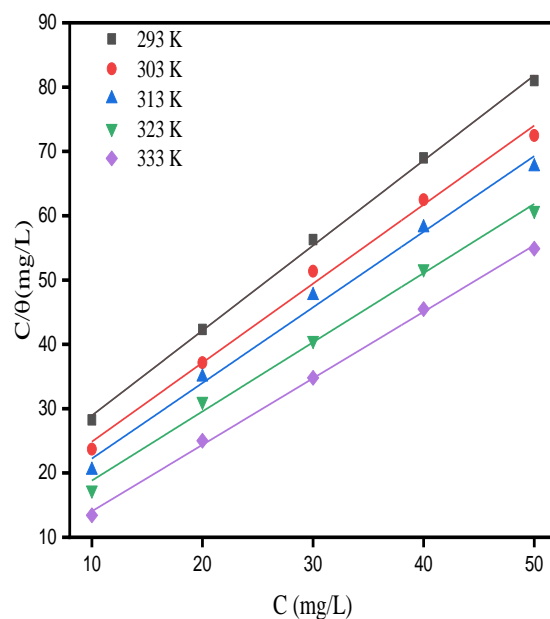
$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}}{RT}\right)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}). L'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) peut donc être calculée.

Les données thermodynamiques obtenues pour le CMC en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir modifié sont données dans le tableau 4 et 5.



Cuivre



Acier

Figure 18: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier et du cuivre dans H₂SO₄ en présence de CMC à différentes températures

Tableau 04: Énergies standards d'adsorption Cuivre

T	R ²	K _{ads}	ΔH _{ads} (kJ/mol)	ΔS _{ads} (J/mol.K)	ΔG _{ads} (KJ/mol)
293	0,78104	0,01914	31,67193	0,10738	-0,14721
303	0,80391	0,0282		0,10908	-1,12869
313	0,75662	0,04188		0,10738	-2,19469
323	0,86992	0,05533		0,10908	-3,01274
333	0,92778	0,09675		0,10738	-4,65325

Tableau 05: Énergies standards d'adsorption l'acier.

T	R ²	K _{ads}	ΔH _{ads} (kJ/mol)	ΔS _{ads} (J/mol.K)	ΔG _{ads} (KJ/mol)
293	0,99838	0,06368	26,74	0,1258	-10,11882
303	0,99292	0,07959		0,12464	-11,02586
313	0,98976	0,0955		0,12334	-11,86416
323	0,99296	0,12421		0,12288	-12,94914
333	0,99848	0,27043		0,12686	-15,50401

La constante d'équilibre élevée à basse température observée dans notre étude reflète la capacité significative de la Carboxyméthylcellulose (CMC) à s'adsorber efficacement sur la surface du cuivre et de l'acier. Cette adsorption est thermodynamiquement favorable, comme le suggère une valeur positive de l'enthalpie d'adsorption ($\Delta H_{ads} > 0$), indiquant une nature endothermique du processus d'adsorption de cet inhibiteur dans la solution d'acide sulfurique.

Les valeurs négatives de l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}) confirment la spontanéité du processus d'adsorption de la CMC sur la surface métallique. En règle générale, des valeurs de ΔG_{ads} proches de -40 kJ mol^{-1} ou plus négatives indiquent un fort transfert de charge entre les molécules organiques de la CMC et la surface métallique, renforçant ainsi l'efficacité de l'inhibiteur à former une couche protectrice contre la corrosion.

Ces résultats mettent en lumière l'importance de la thermodynamique de l'adsorption dans l'efficacité des inhibiteurs de corrosion comme la CMC, fournissant des informations cruciales pour optimiser les conditions d'application afin d'améliorer la protection des métaux dans des environnements corrosifs.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

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 inhibiteurs de corrosion jouent un rôle crucial dans la protection des métaux contre les effets dévastateurs de la corrosion. Cette étude a spécifiquement évalué l'efficacité de l'inhibiteur Carboxyméthylcellulose (CMC) dans un milieu d'acide sulfurique 0,5 M. Les résultats obtenus ont mis en évidence plusieurs aspects essentiels concernant l'action de cet inhibiteur :

- Une augmentation significative de l'efficacité inhibitrice a été observée avec l'augmentation de la concentration de CMC. Cette observation témoigne d'une interaction renforcée entre l'inhibiteur et les surfaces métalliques de l'acier et du cuivre, favorisant la formation d'une couche protectrice efficace contre la corrosion.
- L'étude de la perte de masse (Δm) a révélé une corrélation directe entre le temps d'immersion et l'augmentation de la perte de masse, particulièrement accentuée en l'absence d'inhibiteur et dans des conditions d'acidité plus élevées comme avec l'acide nitrique.
- L'effet de la température a démontré une diminution de l'efficacité de l'inhibiteur CMC, ce qui a conduit à une augmentation de la vitesse de corrosion. Cela souligne l'importance de considérer les variations de température dans l'application des inhibiteurs de corrosion.
- Comparativement à l'acide nitrique, l'acide sulfurique s'est avéré être un milieu plus favorable pour l'inhibition par la CMC, révélant ainsi la spécificité de cet inhibiteur dans différents environnements corrosifs.
- Selon l'isotherme de Langmuir, ΔH_{ads} illustre la nature endothermique de l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier dans la solution d'acide sulfurique. ΔG_{ads} témoigne de la spontanéité du processus d'adsorption.
- Cette étude a permis de développer une méthode expérimentale pour prédire les performances de l'inhibiteur en modifiant les concentrations et les températures, offrant ainsi des insights précieux pour optimiser l'utilisation de la CMC comme agent protecteur contre la corrosion.

En conclusion, les inhibiteurs de corrosion, tels que la Carboxyméthylcellulose, offrent une solution efficace et facile à utiliser pour prévenir la dégradation des métaux dans des environnements agressifs. En raison de sa structure chimique et de ses propriétés adhésives, la CMC peut adhérer étroitement à la surface métallique, empêchant ainsi le contact direct avec l'acide et inhibant la réaction électrochimique qui conduit à la corrosion. Cette approche non seulement protège les métaux de manière efficace mais offre également une

solution durable et économique pour maintenir l'intégrité des structures métalliques dans des environnements industriels corrosifs. Notre étude vise à approfondir cette méthode de protection et à évaluer son efficacité à long terme dans des conditions réelles d'utilisation industrielle.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1].Ghebrioua, M., & Younes, R. (2018). Influence des post-traitements sur le comportement mécanique et électrochimique d'un dépôt en acier inoxydable. Université A/Mira Bejaia.
- [2].Zerzour, I. E., & Gherraf, N. (2020). Étude de l'effet inhibiteur de corrosion des extraits des plantes *Lactuca virosa* L. et *Verbascum thapsus* L. sur l'acier X60 dans un milieu acide H₂SO₄ 2M.
- [3].Benzargoun, M., & Touban, N. (2020). Étude de l'effet inhibiteur sur l'extrait de plante *Calotropis procera* (Krnaka) la corrosion de l'acier X70 en milieu acide HCl 1M.
- [4].Allali, M., & Hadj, A. N. (Thèse de doctorat). Synthèse bibliographique sur les inhibiteurs pour lutter contre la corrosion électrochimique. Université KASDI-MERBAH Ouargla.
- [5].Constantin, F. (2011). Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement (Thèse de Doctorat, Université de Pitești-Roumanie).
- [6].Abdelhafide, T. (Thèse de doctorat). Résine de *Schinus molle* comme inhibiteur écologique pour l'acier au carbone en milieu H₂SO₄.
- [7].Faustin, M. (2013). Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Antilles-Guyane.
- [8].Whitman, W., Russell, R., & Altieri, V. (1924). *Ind. Eng. Chem.* 16, 665.
- [9].Amina, L., Yasmina, M. T., et al. (2015). THÈME : Phénomène de corrosion dans les condenseurs.
- [10]. Marmi, H. (2017). Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs. Université Mohamed Khider-Biskra.
- [11]. Chinogurei, C. (2018). Propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium.
- [12]. Landolt, D. (1997). *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Lausanne, Suisse : Presses polytechniques et Universitaires Romandes.
- [13]. Kelly, E. J. (1965). *J. Electrochem. Soc.*, 112, 124.
- [14]. Abdelli, F., & Abdelli, H. (Méthodes d'évaluation de la corrosion : Analyse chronologique).
- [15]. Babaa, M.-R. (2004). Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono-et multiparois. Université Henri Poincaré, Nancy-I.
- [16]. Ichchou, I. (2011). Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches autoassemblées d'un dérivé de la thiourée vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38. Université Tlemcen.
- [17]. Bommersbach, P. (2005). Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques (Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon).

- [18]. Moussa, W. (2010). Étude multi-échelle de la structuration de copolymères cationiques en peigne (Thèse de doctorat, Université de MAINE-France).
- [19]. Larpent, C. (1993). Tensioactifs. Techniques de l'ingénieur, Traité constantes physico-chimiques, K-342-2.
- [20]. Salager, J. L. (1993). Surfactifs en solution aqueuse. Université de LOS-ANDES-Venezuela, Cahier FIRP N° F201-A.
- [21]. Benchadli, A., Attar, T., & Choukchou-braham, E. (2019). Inhibition of carbon steel corrosion in perchloric acid solution by povidone iodine. *Physical Chemistry Research*, 7, 837-848.
- [22]. Brioua, S. (2003). Mémoire de Magister, Étude du comportement de l'acier au carbone X52 par la mesure de la résistance de polarisation : influence des paramètres expérimentaux. Université Skikda.
- [23]. Cruz, J., et al. (2004). Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 566(1), 111-121.
- [24]. Eduok, U., Umoren, S., & Udoh, A. (2012). Environmentally safe corrosion inhibition of Pb in aqueous solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 456(1-2), 372-378.
- [25]. Crousier, J., et al. (1982). Effet du chrome sur la résistance à la corrosion d'alliages amorphes Fe Ni B P dans H₂SO₄ 0,1 N. *Materials Chemistry*, 7(5), 587-604.
- [26]. Ichchou, I. (2011). Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches autoassemblées d'un dérivé de la thiourée vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38. Université Tlemcen.
- [27]. Laidler, K. J. (1984). The development of the Arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, 61(6), 494.
- [28]. Benchekroun, K., et al. (2002). Inhibition de la corrosion du fer dans HCl 1 M. Part I. Étude de l'effet inhibiteur du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure. *New Journal of Chemistry*, 26(1), 153-159.
- [29]. Helal, N., et al. (2008). Environmentally safe corrosion inhibition of Pb in aqueous solutions. *Journal of Alloys and Compounds*.
- [30]. Ichchou, I. (2011). Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches autoassemblées d'un dérivé de la thiourée vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38. Université Tlemcen.
- [31]. Boukhedena, W. (2018). Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des composés de type dithioacétal de céthène. Université Mentouri-1-Constantine.

- [32]. Fouda, S., & Attia, A. (2014). Thiophene derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid. *Journal of Metallurgy*, 3, 472040.
- [33]. Benchadli, A., Attar, T., & Choukchou-braham, E. (2019). Inhibition of carbon steel corrosion in perchloric acid solution by povidone iodine. *Physical Chemistry Research*, 7, 837-848.
- [34]. Machu, W. (1971). Proc. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N. S., Sez. V, Suppl. N. 5, 107.
- [35]. Marsh, J. (1988). *Advanced Organic Chemistry* (3rd ed.). New Delhi, India: Wiley Eastern.
- [36]. Attar, T., Larabi, L., & Harek, Y. (2014). Corrosion inhibition of cold rolled steel in 0.5 M H₂SO₄ by potassium iodide. *Der Pharma Chemica*, 6, 181-186.
- [37]. Benchadli, A., Attar, T., & Choukchou-braham, E. (2019). Inhibition of carbon steel corrosion in perchloric acid solution by povidone iodine. *Physical Chemistry Research*, 7, 837-848.
- [38]. Bommersbach, P. (2005). Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques (Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences

RESUME

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du taux d'inhibition et l'effet d'inhibitrice de la Carboxyle Méthyl Cellulose sur la corrosion de l'acier et cuivre dans un milieu d'acide sulfurique H_2SO_4 (0.5 M). Les résultats obtenus par la méthode gravimétrique montrent un effet protecteur intéressant de cet inhibiteur, malgré l'agressivité du milieu corrosif. Plusieurs paramètres ont été étudiés tel que la concentration, la température et le temps. La concentration optimale est de 50 mg/L de CMC à la température $50^\circ C$ pour une durée de 1h et l'efficacité est de 91,09 % en acier et 83,18 % en cuivre. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'inhibition obéit à l'isotherme de Langmuir avec un aspect mixte d'adsorption (physisorption et chimisorption).

Mots clés : Corrosion, Acier, cuivre, Méthode gravimétrique, Taux d'inhibition, CMC, Acide sulfurique, Isotherme d'adsorption, Les paramètres thermodynamique.

ملخص

في هذا العمل اهتمنا بدراسة معدل التثبيط والتأثير المثبط لكريوكسيل ميثيل السليلوز على تآكل الفولاذ والنحاس في وسط حامض الكبريتيك تظهر النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام الطريقة الوزنية تأتي رًا وقائيًا مثيرًا للاهتمام لهذا المثبط، على الرغم من H_2SO_4 (0.5 M) من عدوانية البيئة المسببة للتآكل. تمت دراسة العديد من العوامل مثل التركيز ودرجة الحرارة والوقت. التركيز الأمثل هو 50 ملغم/لتر من عند درجة حرارة 50 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة وتكون الكفاءة 91.09% في الفولاذ و83.18% في النحاس. أظهرت الدراسة CMC

الديناميكية الحرارية أن عملية التثبيط تتبع تساوي درجة الحرارة النجمي مع جانب المتصاص المختلط (المتصاص الفيزيائي والمتصاص الكيميائي)

الكلمات المفتاحية: التآكل، الفولاذ، النحاس، الطريقة الوزنية، معدل التثبيط، حامض الكبريت متساوي الحرارة المتوازن، المعلمات

الديناميكية الحرارية

ABSTRACT

In This work, we were interested in the study of the inhibition rate and the inhibitory effect of Carboxyl Methyl Cellulose on the corrosion of steel and copper in a sulfuric acid medium H_2SO_4 (0.5 M). The results obtained by the gravimetric method show an interesting protective effect of this inhibitor, despite the aggressiveness of the corrosive environment. Several parameters were studied such as concentration, temperature and time. The optimal concentration is 50 mg/L of CMC at a temperature of $50^\circ C$ for a duration of 1 hour and the efficiency is 91.09% in steel and 83.18% in copper. The thermodynamic study showed that the inhibition process obeys the Langmuir isotherm with a mixed adsorption aspect (physisorption and chimisorption).

Keywords : Corrosion, Steel, copper, Gravimetric method, Inhibition rate, CMC, Sulfuric acid, Adsorption isotherm, Thermodynamic parameters.