

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 Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de science de la matière



Projet de Fin de Cycle
Pour l'obtention du diplôme de Master en : chimie macromoléculaire
Domaine : science de la matière
Filière : chimie organique
Spécialité : chimie macromoléculaire

Thème

Etude de l'effet inhibiteur des nanomatériaux sur la corrosion d'un acier

Présenté Par :

- Melle BADSI Fatima Zohra
- Melle BENCHIBANE Fayza

Devant les membres du jury :

Encadreur : Mme. CHAKER Hanane

M.C.A à l'Université de Ain Témouchent

Co-encadreur: Mr. ATTAR Tarik
appliquées-Tlemcen

M.C.A à l'école supérieure en sciences

Président : Mr. CHIKHI Ilyes

M.C.A à l'Université de Ain Témouchent

Examineur : Mme. BELKHADEM Fatima

M.A.A à l'Université de Ain Témouchent

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire Toxicomed – Faculté de médecine –
Université de Tlemcen*

*Nous remercions tout d'abord Dieu le tout puissant de nous avoir donnée le courage, la force
et la patience d'achever ce modeste travail.*

*Nous tenons vivement à remercier notre encadreur Mme CHAKER Hanane. A travers ces
lignes, je lui exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude de m'avoir toujours poussée à
aller de l'avant, pour sa gentillesse, son soutien, ses conseils et orientations.*

*Nous n'oublions pas certainement à remercier Monsieur ATTAR Tarik enseignant à l'école
supérieure en sciences appliquées-Tlemcen d'avoir l'honneur de nous accepter pour le Co-
encadrement, et pour leur aide et ces conseils, sans oublier Monsieur BENCHADLI Abbes et
Mme BENZENINE Djamila qui nous ont aidés durant le déroulement de ce travail, nous
remercions Madame la directrice du laboratoire Toxicomed – Faculté de médecine –
Université de Tlemcen pour nous accepter de travailler dans leur laboratoire*

*Nos remerciements s'adressent aux membres des jurys Mr. CHIKHI et Mme BELKHADEM
pour avoir accepté de juger ce travail.*

Notre profonde gratitude à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

*Nos vifs remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenu de
près ou de loin.*

Dédicace

Je dédie ce travail

À mes chers parents, tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenue, encouragée et aidée. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude,

À mes sœurs Zineb et Asmaa et mes frères Islem et Moussa,

À mes grands-parents,

À Souag Mohamed pour le soutien et ses encouragements et surtout d'avoir toujours cru en moi,

À toute ma grande famille et mes amies Nour el Houda, Zoubida, Ilhem, Chaimaa et Leila,

À ma copine, Benchibane Fayza qui a été impliqué avec moi dans ce mémoire,

À ceux que j'aime et je respecte ...

Badsi Fatima Zohra

Dédicace

Avec profonde gratitude et sincérité, je dédie ce modeste travail aux paradis de ma vie ma mère Fouzia et mon père Kaddour, qui étaient la raison principale et ma motivation pour que j'atteigne cette phase de ma carrière d'étude, prie Dieu de leur accorder santé, bien-être, bonheur et longue vie, et demande à Dieu apporter de la joie dans leurs cœurs et relever leurs têtes.

Je dédie également ce travail à mes sœurs Ikram, Ghizlane, Djihane et mon beau-frère Hafid.

À le nouveau née mon neveu Barae Nassif.

Je dédie mes chères amies Souheyla, Houda et ma binôme Badsy Fatima.

Je dédie ce travail à tous ceux qui m'ont encouragé continuer, et qui ont mis dans mon cœur l'amour de mon domaine d'étude " La chimie".

À mes copines, ainsi qu'aux amis de l'étude et à ma deuxième famille pour les beaux moments et les jours agréables que nous avons passés ensemble.

Benchibane Fayza.

Liste des figures

Figure I.1 : exemples de corrosion des métaux.....	4
Figure I.2 : corrosion uniforme.....	6
Figure I.3 : corrosion galvanique.....	6
Figure I.4 : corrosion caverneuse.....	7
Figure I.5 : corrosion uniforme.....	7
Figure I.6 : corrosion intergranulaire.....	7
Figure I.7 : corrosion sélective.....	8
Figure I.8 : corrosion érosion.....	8
Figure I.9 : corrosion sous contrainte.....	8
Figure I.10 : classement des inhibiteurs de corrosion.....	11
Figure II.1 : Suspension des nanoparticules d'argent supportées sur le dioxyde de titane	18
Figure II.2 : polissage au papier abrasif et polisseuse.....	19
Figure II.3 : Les pièces en acier avant et après le polissage et le pied à coulisse.....	19
Figure II.4 : dégraissage, séchage et immersion des pièces.....	20
Figure II.5 : L'immersion des échantillons dans le bain marie.....	20
Figure II.6 : Balance analytique.....	21
Figure II.7 : Le dégagement de gaz et la formation de la couche rose dans la solution de TiO_2 et la couche noire dans la solution de H_2SO_4 à 303 K après 3 h.....	21
Figure III.1 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations en TiO_2 à différentes températures.....	27
Figure III.2 : Variation de la vitesse d'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur TiO_2 à différentes températures.....	28
Figure III.3 : La variation de perte de masse de l'acier en présence et en absence d'inhibiteur en fonction de temps d'immersion.....	30
Figure III.4 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'inhibition de l'acier en fonction de la température.....	31
Figure III.5 : Variation de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur TiO_2 en fonction de la température.....	31
Figure III.6 : Variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.....	33
Figure III.7 : la variation du logarithme de la vitesse de corrosion/Temps en fonction de l'inverse de la température absolue.....	34
Figure III.8 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 0,5M en présence de TiO_2 à différentes températures.....	36

Liste des tableaux

Tableau I.1 : l'efficacité inhibitrice à différentes conditions par différents matériaux (inhibiteurs)	13
Tableau II.1 : Propriétés d'acide sulfurique.....	17
Tableau II.2: Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.....	23
Tableau III.1: L'efficacité inhibitrice du TiO ₂ à différentes concentrations à différentes valeurs de température.....	26
Tableau III.2 : englobe la variation d'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur TiO ₂ et la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion.....	29
Tableau III.3 : la variation de la perte de masse en fonction du temps d'immersion.....	29
Tableau III.4 : Valeurs de facteur pré-exponentiel et des énergies d'activation de dissolution de l'acier.....	34
Tableau III.5 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur TiO ₂ dans la solution H ₂ SO ₄ 0,5M à différentes températures.....	37

Sommaire

<i>Remerciements</i>	II
<i>Dédicace</i>	III
<i>Dédicace</i>	IV
<i>Liste des figures</i>	V
<i>Liste des tableaux</i>	VI
<i>Chapitre I :<u>Partie bibliographique</u></i>	3
<u>I.1. Introduction :</u>	4
<u>I.2. Définition :</u>	4
<u>I.3. Réactions de corrosion :</u>	5
<u>I.4. Modes de corrosion :</u>	5
<u>I.4.1. Corrosion chimique (sèche) :</u>	5
<u>I.4.2. Corrosion bactérienne (biologique) :</u>	5
<u>I.4.3. Corrosion électrochimique (humide) :</u>	6
<u>I.5. Les formes de corrosion:</u>	6
<u>I.5.1. La corrosion uniforme:</u>	6
<u>I.5.2. La corrosion localisée :</u>	6
<u>I.5.3. La corrosion galvanique:</u>	6
<u>I.5.4. La corrosion caverneuse:</u>	7
<u>I.5.5. La corrosion par piqûres:</u>	7
<u>I.5.6. La corrosion intergranulaire:</u>	7
<u>I.5.7. La corrosion sélective:</u>	7
<u>I.5.8. La corrosion érosion :</u>	8
<u>I.5.9. La corrosion sous contrainte:</u>	8
<u>I.6. Les Facteurs Influençant La Corrosion :</u>	8
<u>I.6.1. Facteurs liés au milieu :</u>	9
<u>I.6.1.1. Influence de l'oxygène :</u>	9
<u>I.6.1.2. Influence du PH :</u>	9
<u>I.6.1.3. Influence de la température :</u>	9
<u>I.6.2. Facteurs Métallurgiques</u>	9
<u>I.7. Méthodes d'étude de la corrosion</u>	9
<u>I.8. Protection contre la corrosion:</u>	10
<u>I.8.1. Protection par revêtements:</u>	10
<u>I.8.2. Emploi d'alliage passivable :</u>	10

<u>I.8.3. Protection par inhibition :</u>	11
<u>I.9. Classification des inhibiteurs de corrosion :</u>	11
<u>I.9.1. Par domaine d'application:</u>	12
<u>I.9.1.1. Inhibition en milieu acide:</u>	12
<u>I.9.1.2. Inhibition en milieu neutre:</u>	12
<u>I.9.2. Par réaction électrochimique partielle :</u>	12
<u>I.9.2.2. Les inhibiteurs cathodiques:</u>	13
<u>I.9.2.3. Les inhibiteurs mixtes:</u>	13
<u>I.9.3. Par mécanisme réactionnel:</u>	13
<u>I.10. Conclusion :</u>	14
<i>Chapitre II : Partie expérimentale</i>	15
<u>II .1. Introduction :</u>	16
<u>II.2. la gravimétrie :</u>	16
<u>II.3. L'acier:</u>	16
<u>II.4. L'inhibiteur</u>	16
<u>II.5. L'acide sulfurique(H₂SO₄) :</u>	17
<u>II.6. Les conditions expérimentales :</u>	17
<u>II.6.1. Le matériel et les produits utilisés :</u>	17
<u>II.6.1.1. Le matériel :</u>	17
<u>II.6.1.2. Les produits :</u>	18
<u>II.6.2. Procédure expérimentale :</u>	18
<u>II.6.2.1. Préparation des solutions :</u>	18
<u>II.6.2.1.1. Solution d'acide sulfurique :</u>	18
<u>II.6.2.1.2. Solution de dioxyde de titane :</u>	18
<u>II.6.2.2. Préparation des échantillons :</u>	19
<u>II.6.2. Manipulation :</u>	20
<u>II.6.3. Les observations :</u>	21
<u>II.7. Mesure le taux et la vitesse de corrosion :</u>	21
<u>II.8. L'efficacité inhibitrice :</u>	22
<u>II.9. Adsorption des inhibiteurs :</u>	22
<u>II.9.1. Adsorption :</u>	22
<u>II.9.2. Les types d'adsorption :</u>	22
<u>II.9.3. Les isothermes d'adsorption :</u>	23
<u>II.9.3.1. Langmuir :</u>	23

<i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>	25
<u>III.1.Introduction :</u>	26
<u>III.2. Étude de l'effet d'inhibiteur TiO₂ sur la corrosion d'acier dans H₂SO₄ 0,5M :</u>	26
<u>III.2.1. Influence de la concentration :</u>	26
<u>III.2.2.Influence du temps d'immersion:</u>	28
<u>III.2.3. Influence de la température :</u>	30
<u>III.3. Paramètres thermodynamiques d'activation :</u>	32
<u>III.3.1. Les énergies d'activation :</u>	32
<u>III.3.2. L'Enthalpie et l'Entropie d'activation :</u>	35
<u>III.3.3. Isotherme d'adsorption :</u>	35
<u>III.4. Conclusion :</u>	38
<i>Conclusion générale</i>	39
<i>Références bibliographiques</i>	41

*Introduction
générale*

Introduction générale

La corrosion est la mauvaise conscience du métallurgiste, le prix à payer pour ce gaz d'électrons libres qui assure la cohésion métallique et les propriétés attractives des métaux.

Concevoir une pièce revient non seulement à assurer des propriétés d'usage, mais encore à garantir une durée d'utilisation. Cette durée de vie est souvent limitée par les interactions avec l'environnement chimique, d'où l'importance de la corrosion dans des domaines aussi variés que l'automobile, l'aéronautique, le nucléaire, le génie chimique ou le génie civil. Plus proche de chacun, nos ustensiles de cuisson doivent être conçus pour éviter des relargages d'éléments pouvant influencer sur notre santé. Enfin, la résistance à la corrosion est devenue un impératif pour le développement de la plupart des nouvelles technologies [1].

On dit que les nanoparticules présentent un effet inhibiteur très fort. Le titane (Ti) et les alliages de Ti sont connus pour avoir de bonnes propriétés mécaniques avec une résistance élevée à la corrosion et une excellente compatibilité. Le dopage des ions d'argent sur une surface à base de dioxyde de titane a entraîné le déplacement de l'absorption vers une longueur d'onde plus longue en raison d'un changement dans les propriétés électroniques et optiques du TiO_2 et augmentant ainsi l'effet anticorrosif [2].

La protection des métaux et alliages contre la corrosion peut se faire en utilisant de barrières de protection : peintures, revêtements organiques ou inorganiques déposés et inhibiteurs[1].

L'oxyde de titane est un inhibiteur qui dispose de propriétés physico-chimiques particulières, présentant des intérêts dans l'élaboration de matériaux aux propriétés variées. Il est non-toxique et montre une grande stabilité chimique et thermique. C'est un semi-conducteur important qui possède des propriétés environnementale et thermique stables, qui se caractérise par un constant diélectrique relativement élevée, il peut donc être utilisé comme absorbant de micro-ondes[3, 4]. Les nanoparticules de TiO_2 ont été largement citées dans la littérature par beaucoup de chercheurs dans diverses applications[5, 6].

Notre objectif général de ce travail est d'étudier l'efficacité de l'inhibiteur TiO_2 modifié par les nanoparticules d'argent contre la corrosion de l'acier dans un milieu d'acide sulfurique 0,5 M, ainsi que l'étude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres :

Dans Le premier chapitre, une étude bibliographique qui consiste en une synthèse des connaissances sur la corrosion.

Dans le deuxième chapitre, nous abordons l'aspect expérimental en présentant les différents produits et matériaux utilisés ainsi que la méthode de mesure gravimétrique.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation des résultats de l'expérience, et discussion relatifs à l'action de l'inhibiteur testés sur la corrosion de l'acier en milieu corrosif.

Enfin, une conclusion générale, rassemblant les résultats les plus probants issus de ce travail.

*Partie
bibliographique*

I.1. Introduction :

La corrosion peut être considérée comme un phénomène suivant lequel un matériau à tendance sous l'action continue d'un milieu agressif, à retourner à son état original, par exemple l'oxyde de sulfure, de carbonate etc. la corrosion étant la cause principale de la dégradation de nombreux matériaux, elle est la source d'un problème économique très important. En effet, les dégâts de la corrosion conduisent à des pertes financières considérables et sont parfois à l'origine d'accidents corporels[7].

Parmi les différentes alternatives pour lutter contre ce problème : Les inhibiteurs de corrosion. Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Cet inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques : réduire la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physiques, être efficace à faible concentration, être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation. En ce qui concerne la toxicité, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celle-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique, son prix est aussi très important[7].

I.2. Définition :

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voir souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion. Par exemple l'anodisation de l'aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique[8].

❖ Exemples de corrosion :

Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau (avec ou sans oxygène), tels que:

- la rouille du fer et de l'acier,
- la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton).



Figure I.1 : exemples de corrosion des métaux

I.3. Réactions de corrosion :

Ce sont des réactions d'oxydoréduction irréversibles entre le métal et un agent oxydant du milieu environnemental. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant:

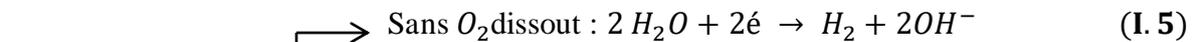
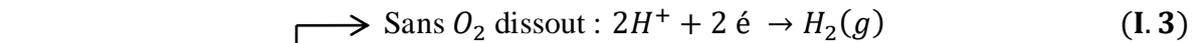


Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé en contact d'une solution aqueuse. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique. Elle se manifeste lorsque le métal et l'électrolyte sont en présence et qu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans la solution. Elle résulte de l'établissement de courants locaux dues à l'existence de piles locales, la réduction cathodique et l'oxydation anodique étant localisées en deux zones distinctes [9]:

- Oxydation anodique : Perte d'électrons et passage en solution du métal :



- Réduction cathodique : Ici plusieurs cas sont possibles [10]:



I.4. Modes de corrosion :

I.4.1. Corrosion chimique (sèche) :

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique. L'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution non aqueuse peut être considérée comme une corrosion chimique. Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [11].

I.4.2. Corrosion bactérienne (biologique) :

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure H_2S . La pollution locale du milieu

corrosif en H_2S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [11].

I.4.3. Corrosion électrochimique (humide) :

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). Elle nécessite la présence d'un réducteur H_2O , H_2 ... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire. Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables, elles se produisent simultanément.

I.5. Les formes de corrosion:

I.5.1. La corrosion uniforme:

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

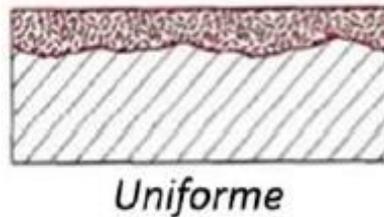


Figure I.2 : corrosion uniforme

I.5.2. La corrosion localisée :

Corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Les différentes formes de corrosion localisée les plus souvent rencontrées sont:

I.5.3. La corrosion galvanique:

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électronique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.

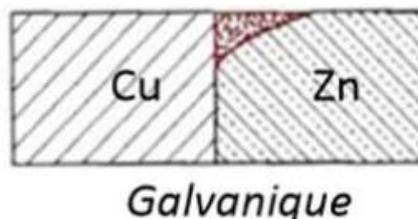


Figure I.3 : corrosion galvanique

I.5.4. La corrosion caverneuse:

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électronique d'où l'attaque du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

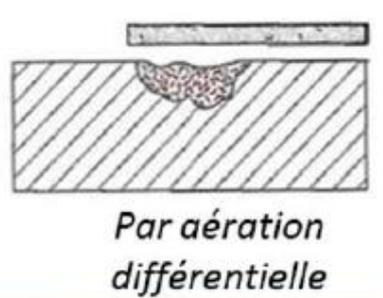


Figure I.4 : corrosion caverneuse

I.5.5. La corrosion par piqûres:

Elle se produit par l'action de certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince.

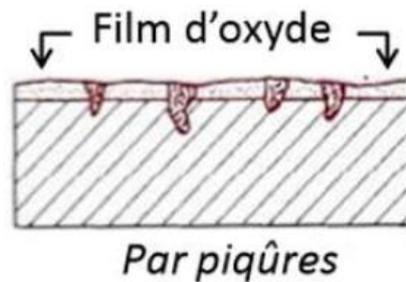


Figure I.5 : corrosion uniforme

I.5.6. La corrosion intergranulaire:

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.

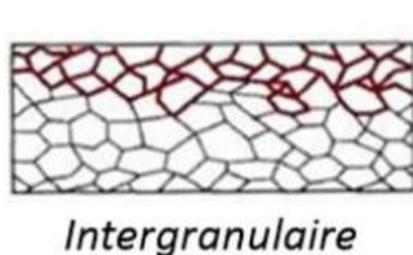


Figure I.6 : corrosion intergranulaire

I.5.7. La corrosion sélective:

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

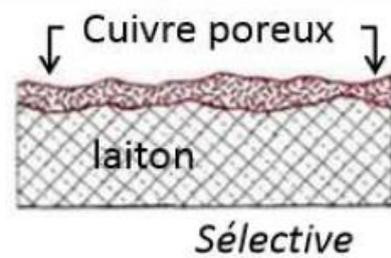


Figure I.7 : corrosion sélective

I.5.8. La corrosion érosion :

Elle résulte de l'action conjointe d'une réaction électronique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

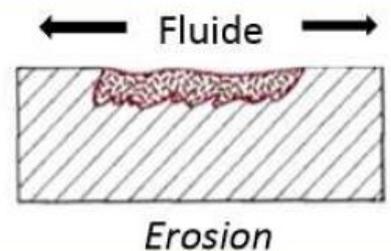


Figure I.8 : corrosion érosion

I.5.9. La corrosion sous contrainte:

C'est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [12].

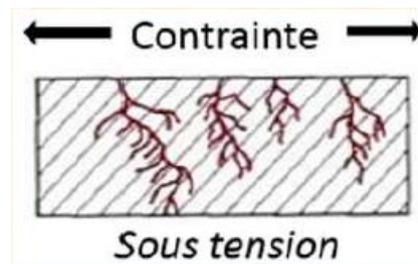


Figure I.9 : corrosion sous contrainte

I.6. Les facteurs influençant la corrosion :

La corrosion de l'acier dans le sol se ramène à un phénomène électrochimique, elle dépend d'une part de l'agressivité propre du sol dans lequel la canalisation est posée, d'autre part l'existence des phénomènes d'électrolyse liés la nature de produit transporté.

Les problèmes les plus importants posés par la corrosion dans les puits et conduites en acier sont causés par des substances chimiques conduisant à une acidification de l'eau contenue dans le brut ou le gaz naturel [13]. Les principaux facteurs conférant à l'eau une agressivité sont:

I.6.1. Facteurs liés au milieu :

I.6.1.1. Influence de l'oxygène :

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages de fer en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants: échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L à 20°C pour une salinité de 35%. En général, la concentration en oxygène dissoute est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L [13].

I.6.1.2. Influence du pH :

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide peut provoquer la dissolution d'un film déjà formé [13].

I.6.1.3. Influence de la température :

Généralement, l'augmentation 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. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [14].

I.6.2. Facteurs métallurgiques :

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

- Composition de l'alliage;
- Procédé d'élaboration;
- Impuretés;
- Traitements thermiques;
- Traitements mécaniques;
- Additions protectrices;
- Caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains) [14].

I.7. Méthodes d'étude de la corrosion

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la

nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode très ancienne de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) est les méthodes électrochimiques transitoires parmi lesquelles les mesures d'impédances électrochimiques[8].

➤ *La gravimétrie :*

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de masse Δm subit par un échantillon de surface « S », pendant le temps « t » d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante en présence et en absence d'inhibiteur testés à différentes concentrations.

➤ *Les méthodes électrochimiques :*

Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Les méthodes électrochimiques utilisées peuvent être classées en deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

I.8. Protection contre la corrosion:

La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes:

I.8.1. Protection par revêtements:

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en trois familles soient:

- Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques,
- Revêtements non métalliques inorganiques (peintures, matière plastique ...),
- Revêtements organiques: Les revêtements en bitume, les revêtements polymériques [8].

1.8.2. Emploi d'alliage passivable :

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome et de l'aluminium [8].

I.8.3. Protection par inhibition :

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration en agent corrosif contenu dans le milieu agressif.

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- Etre stable aux températures d'utilisation ;
- Etre efficace à faible concentration ;
- Etre peu onéreux[14].

I.9. Classification des inhibiteurs de corrosion :

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons :

- Par domaine d'application ;
- Par réaction partielle ;
- Par mécanisme réactionnel.

Ils sont regroupés dans le diagramme de la figure I.10. Elles seront détaillées dans les sous-paragraphes suivants[15].

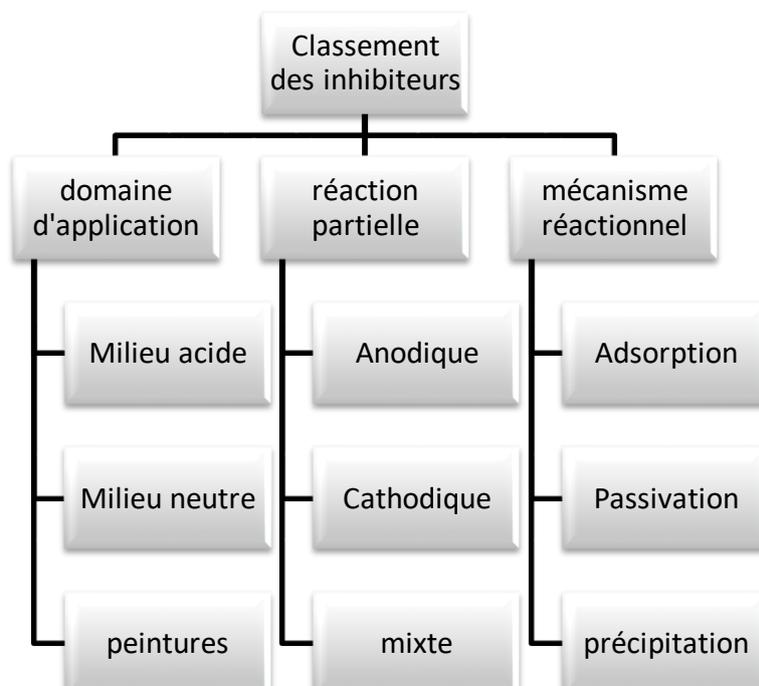


Figure I.10 : classement des inhibiteurs de corrosion

I.9.1.Par domaine d'application:

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer: en milieux aqueux, les inhibiteurs pour milieux acides, sont employés, entre autres, pour éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage, les inhibiteurs pour milieu neutres souvent protégés les conduites des circuits de refroidissement.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques jouent également un rôle important.

Enfin, les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, ces composés s'adsorbent sur surface métallique et protègent contre la corrosion atmosphérique [7].

I.9.1.1. Inhibition en milieu acide:

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Ils s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Leur efficacité dépend, entre autres, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteur contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels: NH_2 (amine), SH (mercapto)...etc.[7, 8].

I.9.1.2.Inhibition en milieu neutre:

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent considérablement si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances tels les benzoates, qui s'adsorbent à la surface et bloquent des sites de réaction. Ce dernier mécanisme s'apparente à celui décrit précédemment pour les milieux acides[7, 8].

I.9.2.Par réaction électrochimique partielle :

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteur :

I.9.2.1. Les inhibiteurs anodiques:

Les inhibiteurs diminuent la densité de courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif.

I.9.2.2. Les inhibiteurs cathodiques:

Au contraire, ce genres d'inhibiteurs diminuent la densité de courant partiel cathodique et déplacent de corrosion dans le sens négatif.

I.9.2.3. Les inhibiteurs mixtes:

Ce sont des espèces qui diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais qui modifient peu le potentiel de corrosion qu'on appelle inhibiteur cathodique-anodique[8].tels que : benzotriazole, benzoate de sodium, mercaptobenzothiazoleetc.

I.9.3. Par mécanisme réactionnel:

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition:

- Par adsorption ;
- Par passivation ;
- Par précipitation ;
- Par élimination de l'agent corrosif.

La corrosion peut ralentir suite à 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. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.

Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique.

L'inhibiteur par élimination de l'agent corrosif n'est que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques[12].

Tableau I.1 :l'efficacité inhibitrice à différentes conditions par différents matériaux (inhibiteurs)

Matériaux	Paramètre	Efficacité (%)	Références
MPTT	C=4.10 ⁻⁴ g/L T=30°C t=1H	98.2	[16]
PVPI	C=10 ⁻² g/L T=20°C t=2H	91.05	[17]
Quinine	C=10 ⁻² g/L T=55°C t=6H	82.64	[18]
	C=10 ⁻¹ g/L		

Chapitre I : Partie bibliographie

2-TAT	T=30°C t=20H	99.2	[8]
2-acetyl-3-méthyl-4H- 1.4-benzothiazine	C=5.10 ⁻⁴ g/L T=45°C t=30jr	95.35	[19]
Ag/TiO ₂	C=1.5.10 ⁻¹ g/L T=25°C t=3H	88.81	Ce travail

I.10.Conclusion :

Dans ce chapitre on a traité les notions fondamentales de la corrosion en se basant sur une synthèse bibliographique. L'usage industriel des métaux exige la mise en œuvre des mesures de lutte contre la corrosion, les métaux étant susceptibles à se dégrader dans les milieux agressifs qui se présentent pendant les durées d'usage des équipages et installations.

Ainsi, on a vu les réactions de corrosion, les différents types de corrosion, leurs formes les plus souvent rencontrées, et les facteurs clés sur lesquels dépend le développement et propagation des fronts d'attaque.

On a ensuite présenté les méthodes d'étude de corrosion, avant un passage vers les voies de lutte contre la corrosion. La dernière partie concerne les propriétés des inhibiteurs de corrosion et leurs classifications.

Partie expérimentale

II.1. Introduction :

Les aciers sont des matériaux qui sont très utilisés dans l'industrie, à cause de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur coût relativement bas. Les pièces couramment usinées sont en grande majorité fabriquées à partir de métaux ferreux. Ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives les rendant du coup, vulnérables face à la corrosion. Ainsi, l'étude de l'inhibition de la corrosion de ces matériaux, s'est avéré un domaine de recherche très attractif en raison de la large utilisation des solutions acides dans l'industrie, notamment dans les bains de décapage des métaux, dans les forages pétroliers et pour le nettoyage des équipements industriels[18].

L'objectif de ce chapitre est de présenter les méthodes expérimentales gravimétriques utilisées dans ce mémoire. Une description des matériaux, de l'acier et des montages effectués, est également donnée, permet dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

Notre travail consiste à déterminer le comportement de notre acier vis-à-vis du phénomène de la corrosion uniforme dans l'acide (H_2SO_4 0,5M) avec et sans inhibiteur en utilisant la technique gravimétrique.

II.2. la gravimétrie :

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution acide. Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subit par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. Afin de réaliser les mesures gravimétriques, on a effectué des essais sur un acier sous forme de pièces rectangles [20].

II.3. L'acier:

Comme substrat, nous avons utilisé les plaques rectangulaires de type d'acier. Le tableau suivant donne la composition chimique du substrat utilisé (en pourcentage massique).

Elément	C%	Mn%	P%	S%	Si%	Al%	Ti%	V%
% massique	0,06	0,73	0,010	0,005	0,02	0,044	0,04	0,00

II.4.L'inhibiteur

Comme inhibiteur, nous avons utilisé un matériau hétérogène qui est le TiO_2 mésoporeux nanostructuré par l'argent synthétisé et caractérisé au préalable. Ce matériau est largement utilisé par Chaker et al. Dans leurs travaux d'équipe. Une étude complète est menée sur ce

Chapitre II : Partie expérimentale

type de matériau dans d'autres applications telles que ; la dépollution des eaux usées, l'effet antibactérien et antioxydant [21] [22] [23]

L'utilisation de ce matériau est basée sur le caractère puissant des nanoparticules d'argent, son effet et son pouvoir autonettoyant. Ces performances catalytiques des nanoparticules d'argent supportées sur le TiO_2 , nous ont poussés de poursuivre cette étude, et de prouver son effet anticorrosif.

II.5. L'acide sulfurique(H_2SO_4) :

L'acide sulfurique anhydre, liquide incolore, inodore et visqueux, forme plusieurs hydrates de formule générale H_2SO_4 . Il est un agent déshydratant efficace ; très avide d'eau, il fixe l'humidité de l'air. L'addition d'eau à l'acide sulfurique produit un dégagement de chaleur considérable, en même temps qu'une contraction du volume total. Mis en contact avec la peau, l'acide pur occasionne de sérieuses brûlures. L'opération inverse provoque une réaction extrêmement violente avec projection d'acide[24].

Cet acide sert essentiellement à la fabrication d'engrais. Il est également employé pour la production de textiles, le traitement de minerais, le raffinage du pétrole, le stockage de l'électricité dans les batteries au plomb, le décapage des métaux et la synthèse de colorants, explosifs, détergents, etc.

Tableau II.1 : Propriétés d'acide sulfurique

Forme	Liquide
Couleur	Incolore
Odeur	inodore
Masse molaire	98,079g/mol
Masse volumique	1,8302 g/cm ³
Point de solidification	10,35°C
Point d'ébullition	330°C
Densité	(à 20 °C) 1,84
Degré de pureté	96%
solubilité	(à 25°C) soluble
miscibilité	miscible avec l'eau et l'alcool

II.6.Conditions expérimentales :

II.6.1. Matériel et produits utilisés :

II.6.1.1. Matériel :

Chapitre II : Partie expérimentale

Des plaquettes en acier, balance analytique, spatule, flacons, béchers, barreaux magnétiques, plaque chauffante et agitateur, papiers abrasifs, polisseuse, bain marie, pied à coulisse, éprouvette, fioles jaugé de 1000 mL et un fil de potence.

II.6.1.2. Les produits :

L'acide sulfurique, l'argent supporté sur dioxyde de titane (0,5% Ag/TiO₂), l'eau distillée, L'acétone.

II.6.2. Procédure expérimentale :

II.6.2.1. Préparation des solutions :

II.6.2.1.1. Solution d'acide sulfurique :

Dans une fiole jaugée de 1000 mL on prépare une solution de H₂SO₄ de concentration 0,5 M par une concentration initial $C_i = 18 \text{ mol/L}$ de H₂SO₄ et un volume $V_i = 28 \text{ mL}$.

II.6.2.1.2. Solution de dioxyde de titane :

Dans une fiole jaugée de 1000 mL on prépare une solution de Ag/TiO₂ de concentration 0,15 mol/L par une masse de 0,15g et on complète par la solution de H₂SO₄ jusqu'au trait de jauge et on agite avec l'agitateur sous une telle température jusqu'à ce qu'on obtient une suspension.

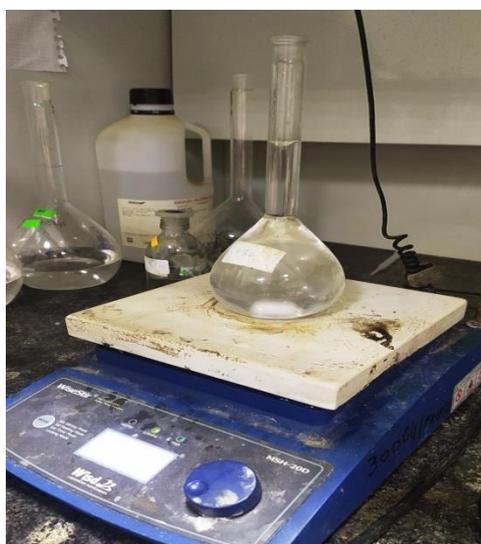


Figure II.1: Suspension des nanoparticules d'argent supportées sur le dioxyde de titane

II.6.2.2. Préparation des échantillons :



Figure II.2 : polissage avec le papier abrasif et polisseuse

Les échantillons d'acier sont préparés, avant immersion dans les solutions, par polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante : 100,400, 800,1000 et 1200 μm afin d'obtenir une surface lisse et homogène ayant un aspect d'un miroir. Ensuite, les mesures des échantillons d'acier (longueurs L , largeurs I , épaisseurs e) sont pris avec le pied à coulisse, puis ces derniers sont pesés avec une balance analytique de précision, et la surface est calculé selon la relation suivante:

$$S = 2 [(L \times I) + (L \times e) + (e \times I)] \quad (\text{II.1})$$

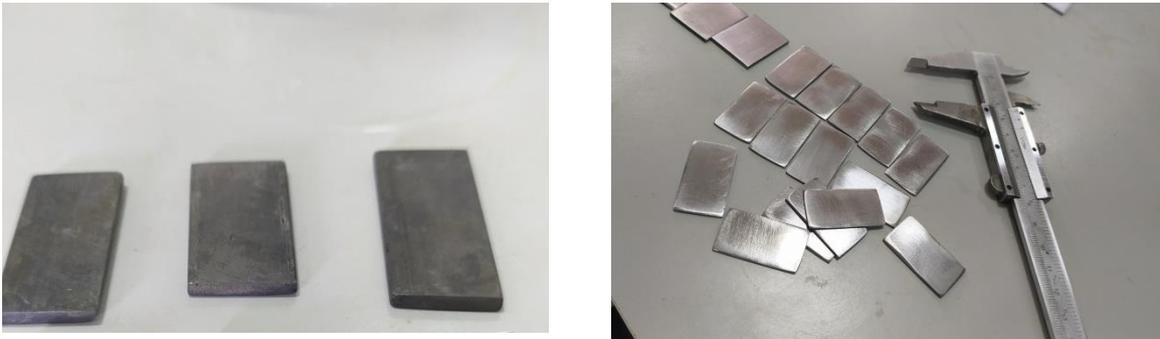


Figure II.3 : le pied à coulisse et les pièces en acier avant et après le polissage.

Chaque échantillon préparé, est pesé. Sa masse, sa surface totale ainsi que les paramètres de la solution (concentration, etc.) et la durée de test ont été mentionnés dans un tableau.

II.6.2. Manipulation :

les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'acétone et séchés à l'aide d'un sèche-cheveux, puis immergés une fois dans les flacons de la solution corrosif et une autre fois dans les flacons de la solution inhibitrice dans une position inclinée, après ils sont mis dans un bain-marie réglé à chaque essai à une température constante à des temps précis.



Figure II.4 : dégraissage, séchage et immersion des pièces.

L'immersion des échantillons est effectuée dans des flacons de 100 mL de différentes concentrations de la solution de Ag/TiO₂ (0,05 -0,075 -0,1 -0,125 et 0,15 g/L) à différentes températures (298 à 328 K).



Figure II.5 : L'immersion des échantillons dans le bain marie

A la fin de chaque expérience, l'échantillon a été retiré, puis rincé avec de l'eau distillée et séché, ensuite pesé à nouveau, sa masse après immersion a été également reportée dans le même tableau pour calculer la différence de masse.



Figure II.6 : Balance analytique

II.6.3. Les observations :

Au cours des expériences on observe :

- Un dégagement de gaz,
- Une formation d'une couche noire sur la surface de l'acier immergé dans le milieu corrosif,
- Une formation d'une couche rose protectrice sur la surface de l'acier immergé dans le milieu inhibitrice en présence du catalyseur (phénomène de passivation).



Figure II.7 : Le dégagement de gaz et la formation de la couche rose dans la solution de Ag/TiO_2 et la couche noire dans la solution de H_2SO_4 à 303 K après 3 h.

II.7. Mesure du taux et de vitesse de corrosion :

Le taux de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminé par la formule suivante :

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad (\text{II.2})$$

Chapitre II : Partie expérimentale

m_0 : la masse de l'échantillon avant l'essai (mg) ;
 m_1 : la masse de l'échantillon après l'essai (mg) ;
 Δm : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon (mg)

La vitesse de corrosion (W_{corr}) est déterminée par la l'équation suivante :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (\text{II.3})$$

W_{corr} : la vitesse de corrosion ($mg.cm^{-2}h^{-1}$) ;
 Δm : la perte de masse de l'échantillon avant et après immersion ;
 S : la surface de l'échantillon exposée (cm^2) ;
 t : temps d'immersion (h)

II.8.L'efficacité inhibitrice :

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

$$E\% = \frac{W_{corr} - W_{inh}}{W_{corr}} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

W_{corr} et W_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur [25].

II.9.Adsorption des inhibiteurs :

II.9.1. Adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules se trouvant à proximité. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbât, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant [20].

II.9.2.Les types d'adsorption :

Selon les valeurs des énergies de liaisons adsorbant/adsorbât on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont unis dans le tableau suivant :

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II.2: Différence entre adsorption chimique et adsorption physique[20].

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature Des interactions	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant / adsorbat)	Liaisons faibles (force de Vander Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène (les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique)	Plus au moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépassent pas 50 kJ.mol ⁻¹	De 100 à 500 kJ.mol ⁻¹
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limité	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limité	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

II.9.3. Les isothermes d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont deux modèles sont les plus couramment utilisés [26] :

II.9.3.1.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 [25].

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} C_{inh} = b \cdot C_{inh} \quad (II.5)$$

Où θ :est le taux de recouvrement, C_{inh} : concentration de l'inhibiteur, b : coefficient d'adsorption.

Chapitre II : Partie expérimentale

Le taux de recouvrement de la surface est donné par la formule :

$$\theta = \frac{(b \cdot C_{inh})}{(1 + bC_{inh})} \quad (\text{II.6})$$

*Résultats et
discussions*

III.1.Introduction :

Ce chapitre est consacré à la mise au point d'une formulation inhibitrice de corrosion utilisée à savoir l'effet de l'inhibiteur Ag/TiO₂ pour protéger l'acier en milieu acide H₂SO₄ 0,5M.

Dans notre travail nous avons utilisé la technique de la perte de masse (technique gravimétrique). Cette technique a pour but d'étudier différents paramètres qui influent sur l'inhibition de la corrosion en présence et en absence de l'inhibiteur, notamment la concentration, le temps d'immersion et la température, les paramètres d'activation et d'adsorption sont ainsi évalués.

III.2. Étude de l'effet d'inhibiteur des nanoparticules d'argent supportées sur TiO₂:

Nous avons mis les pièces en acier dans les solutions d'acide préparées au préalable, sans et en présence des concentrations différentes de TiO₂ pur et le TiO₂ modifié par les nanoparticules d'argent à différentes températures allant de 298 à 328K. La température est parmi les facteurs qui peuvent modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif, l'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs, spécialement en milieu acide, à température croissante.

III.2.1. Influence de la concentration :

Le Tableau III.1 regroupe les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie à différentes concentrations en Ag/TiO₂ dans la solution d'acide. La figure III.1 montre que ce matériau inhibe la corrosion de l'acier dans le milieu considéré et que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale égale à 88,81% à 0,15 g/L et à 298 K. Il est à noter qu'un test a été effectué sur le TiO₂ pur et qu'aucun effet inhibiteur n'a été observé. Il est important de signaler que l'efficacité inhibitrice du matériau Ag/TiO₂ est attribuée aux nanoparticules d'argent.

Tableau III.1: L'efficacité inhibitrice du Ag/TiO₂ à différentes concentrations et à différentes températures.

Températures(K)	298 K	308 K	318 K	328 K
Concentration (g/L)				
0,05	75,89%	67,84%	65,02%	58,44%
0,075	78,67%	73,70%	68,16%	63,19%
0,1	81,89%	77,26%	73,57%	68,33%

Chapitre III : Résultats et discussions

0,125	85,60%	80,60%	76,94%	72,65%
0,15	88,81%	83,04%	80,85%	76,62%

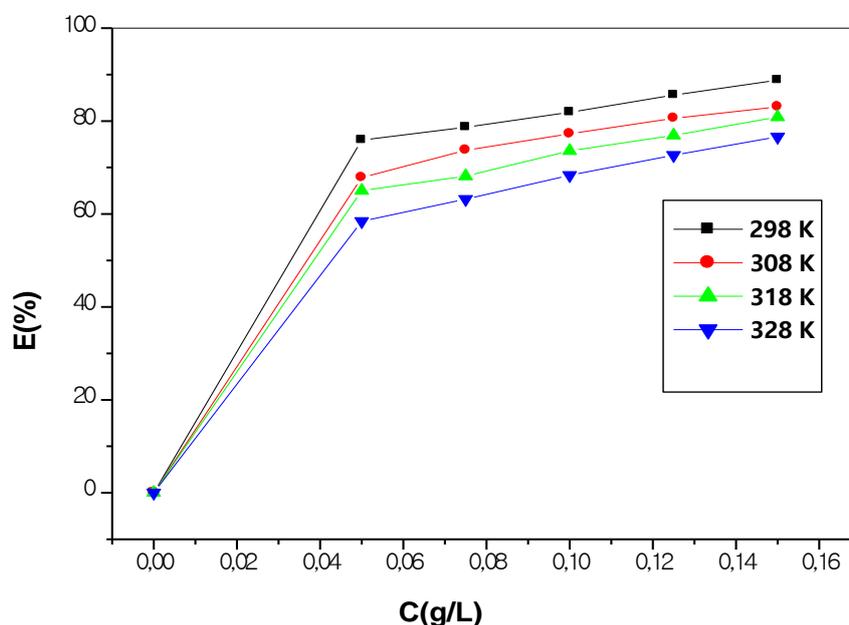


Figure III.1 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations en Ag/TiO₂ à différentes températures.

Les résultats de la figure III.1 montre clairement que la concentration d'inhibiteur a un effet important sur le pouvoir inhibiteur. Cela peut être expliqué par l'augmentation des taux d'inhibition en fonction des concentrations d'inhibiteur. Le meilleur taux est atteint à 88,81%. On remarque que l'efficacité inhibitrice de Ag/TiO₂ à petites concentrations diminue jusqu'à 58,44 % de conversion. On peut dire que la concentration de 0,15 g/L est la concentration optimale dans le système étudié. L'augmentation de l'efficacité inhibitrice de Ag/TiO₂ avec la concentration de Ag/TiO₂ résulte de l'interaction entre les molécules d'inhibiteurs des nanoparticules d'argent et la surface du métal, les molécules d'inhibiteur s'adsorbant sur la surface de métal et forment une couche protectrice contre la corrosion[27].

La variation de la vitesse d'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur Ag/TiO₂ à différentes températures est représentée sur la figure III.2.

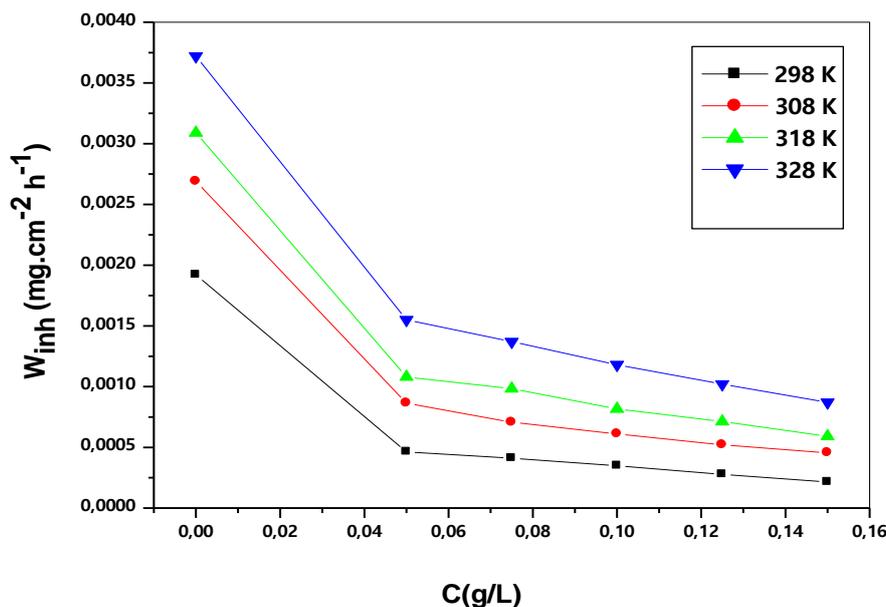


Figure III.2 : Variation de la vitesse d'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur Ag/TiO_2 à différentes températures.

Selon la figure III.2, on constate une diminution de la vitesse de corrosion cela est probablement due à l'adsorption de ces composés à la surface métallique et la réaction de réduction de l'acide sulfurique sera donc freinée. La vitesse d'inhibition de Ag/TiO_2 augmente pour les grandes valeurs de températures et de concentrations.

On peut classer le Ag/TiO_2 comme un bon inhibiteur anticorrosion, car il répond aux exigences la National Association of Corrosion Engineers (NACE). Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement à faible concentration [28], car la concentration du Ag/TiO_2 de 0,15 g /L est compensée par une efficacité supérieure à 88%.

III.2.2. Influence du temps d'immersion:

Afin de déterminer le temps d'immersion optimal, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M pour 5 concentration en TiO_2 à différents temps d'immersion varie entre 1 h à 24 h sous une température de 303 K.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.2 : La variation d'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur TiO₂ et la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion.

temps(h)	1H	2H	3H	4H	6H	24H
C (g/L)						
0,05	47,68	63,15	67,84	55,53	38,64	22,61
0,075	54,71	68,80	73,70	60,21	42,69	25,92
0,1	63,91	74,54	77,26	63,38	45,79	30,16
0,125	69,97	79,38	80,60	67,61	49,32	34,06
0,15	75,32	82,93	83,04	72,56	54,64	38,23
W_{corr} (mg .cm⁻².h⁻¹)	0,00107	0,00156	0,00269	0,00309	0,00570	0,00822

Les résultats du tableau III.2 montrent que le temps d'immersion a un effet très important sur l'efficacité inhibitrice de Ag/TiO₂. On constate que l'efficacité inhibitrice de Ag/TiO₂ augmente avec le temps d'immersion jusqu'à 3h d'immersion à 83,04% puis elle diminue à 38,23% après 24h d'immersion (à 0,15 g/L).

Il est à noter que la vitesse de corrosion de l'acier augmente avec le temps d'immersion.

Tableau III.3 : la variation de la perte de masse en fonction du temps d'immersion.

temps(h)	1H	2H	3H	4H	6H	24H
C (g/L)						
0,05	5,60.10 ⁻⁴	0,00115	0,0025	0,0054	0,0209	0,1526
0,075	4,85.10 ⁻⁴	9,71.10 ⁻⁴	0,0021	0,0049	0,0195	0,1461
0,1	3,86.10 ⁻⁴	7,92.10 ⁻⁴	0,0018	0,0045	0,0187	0,1378
0,125	3,21.10 ⁻⁴	6,41.10 ⁻⁴	0,0015	0,004	0,0173	0,1301
0,15	2,64.10 ⁻⁴	5,31.10 ⁻⁴	0,0013	0,0033	0,0155	0,1218
H₂SO₄	0,0011	0,0031	0,0080	0,0123	0,0341	0,1973

Les résultats de la perte de masse de l'acier en présence et en l'absence d'inhibiteur en fonction du temps d'immersions sont présentés dans la figure suivante:

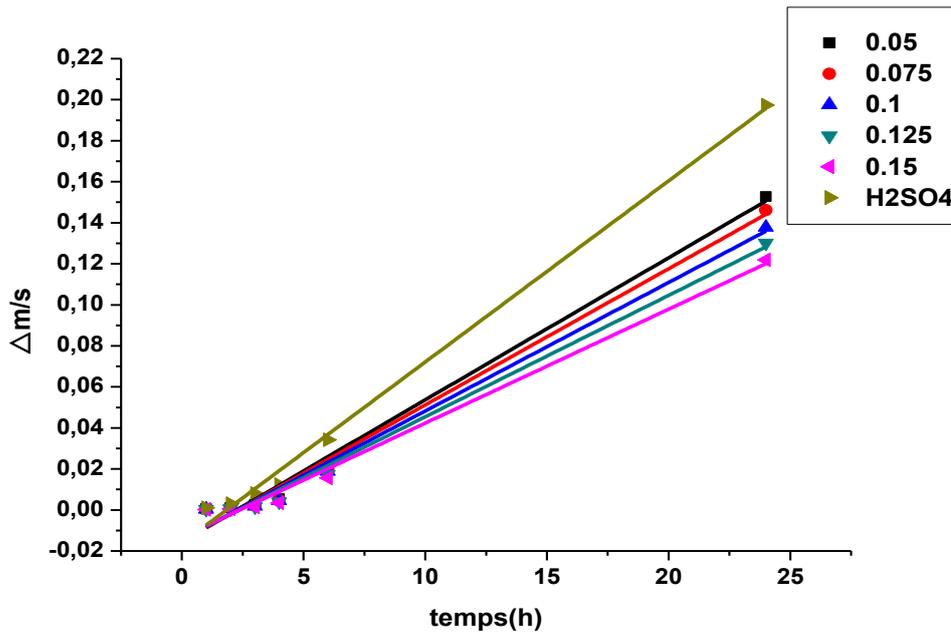


Figure III.3 : La variation de perte de masse de l'acier en présence et en absence d'inhibiteur en fonction de temps d'immersion.

La figure III.3 montre qu'il y a une perte de masse importante avec le temps dans le cas de solution acide seul tandis qu'elle est très faible dans la solution inhibitrice de Ag/TiO₂. Ce qui montre l'effet d'inhibiteur Ag/TiO₂ et le recouvrement de l'acier et sa protection contre la corrosion.

III.2.3. Influence de la température :

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné. Ce paramètre peut nous montrer aussi le type d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique (chimisorption ou physisorption).

Pour étudier l'effet de température, on a effectué des essais de perte de masse d'acier dans la solution de H₂SO₄ 0,5M sans et avec l'ajout d'inhibiteur à différentes concentrations en fonction de la variation de température de 298 K jusqu'à 328 K pendant 3 h d'immersion.

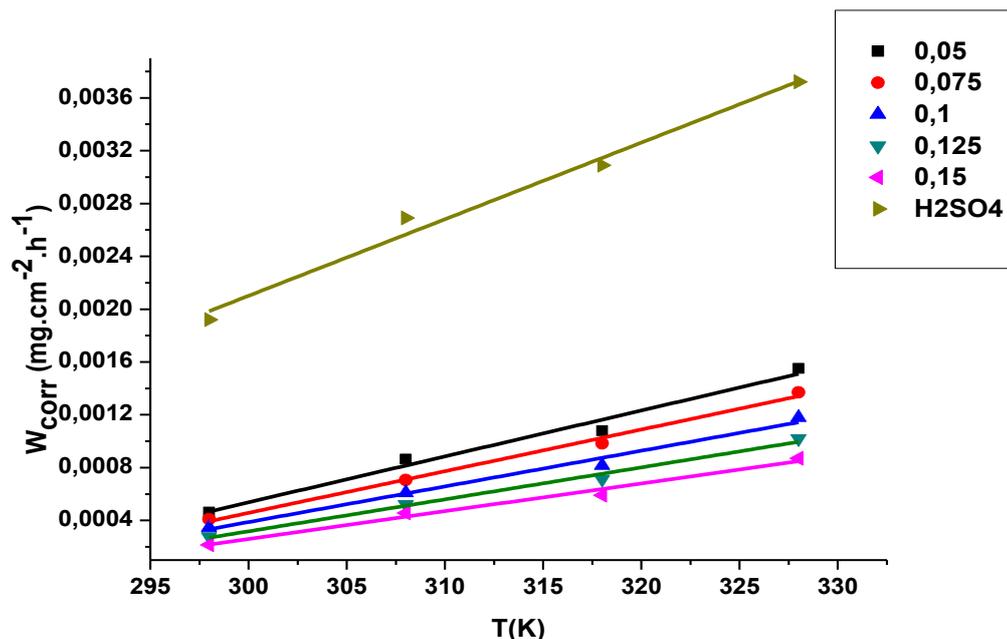


Figure III.4 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'inhibition de l'acier en fonction de la température.

La figure III.4 montre que la vitesse de corrosion dans la solution acide seule augmente avec l'augmentation de la température et atteint une vitesse de $0,00372 \text{ mg/h}\cdot\text{cm}^2$.

Au contraire le courant de la corrosion dans le cas de solution inhibiteur Ag/TiO_2 (lors de l'élévation de la température) est nettement très faible par rapport à l'acide seul. On remarque que $0,15 \text{ g/L}$ d'inhibiteur Ag/TiO_2 est suffisante pour inhiber l'acier et pour ralentir considérablement la vitesse de corrosion.

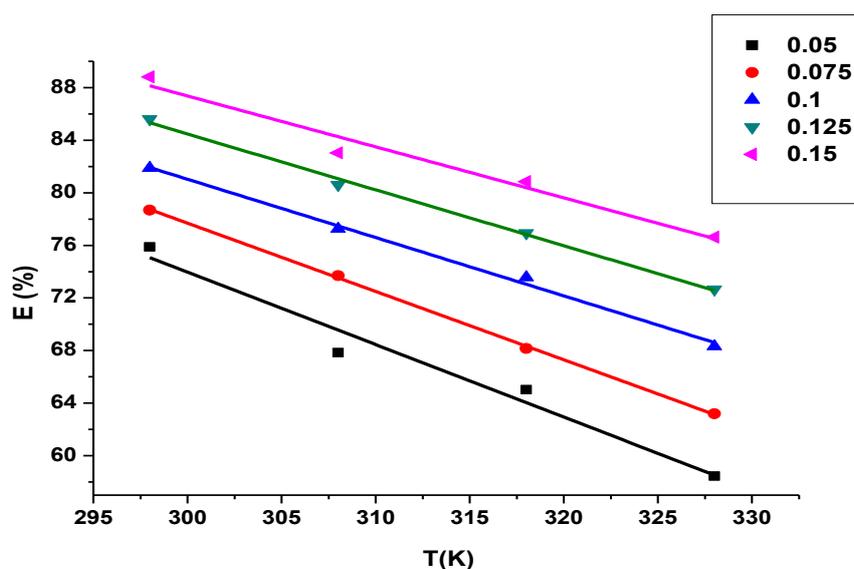


Figure III.5 : Variation de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur Ag/TiO_2 en fonction de la température.

Chapitre III : Résultats et discussions

La figure III.5 montre que l'inhibiteur Ag/TiO₂ a un très grand effet sur l'inhibition de l'acier.

La variation de l'efficacité inhibitrice de Ag/TiO₂ diminue légèrement avec l'augmentation de la température. L'effet de la température peut influencer et modifier l'efficacité inhibitrice de Ag/TiO₂, car il y a une diminution appréciable de l'efficacité qui montre qu'on a une adsorption des molécules à la surface métallique et une désorption des molécules de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température, les deux processus inverses sont identiques avec des études précédentes [29].

L'augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température peut confirmer la dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température [30].

La concentration de l'inhibiteur a un effet important sur la vitesse de corrosion qui agit directement sur l'efficacité inhibitrice.

L'efficacité inhibitrice diminue à des très petites valeurs en fonction de l'augmentation de la température. La température accélère les phénomènes de corrosion. Ceci est en accord avec les résultats bibliographiques [31].

III.3. Paramètres thermodynamiques d'activation :

III.3.1. Les énergies d'activation :

En cinétique chimique, la loi d'Arrhenius permet de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température.

La vitesse des réactions augmente généralement avec la température.

Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation et le facteur pré-exponentiel à partir de la relation d'Arrhenius [32].

$$W_{corr} = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{III. 1})$$

E_a: Énergie d'activation en kJ.mol⁻¹ ;

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) ;

T : température absolue (K) ;

A : Le facteur pré-exponentiel ;

W_{corr}: vitesse de la corrosion.

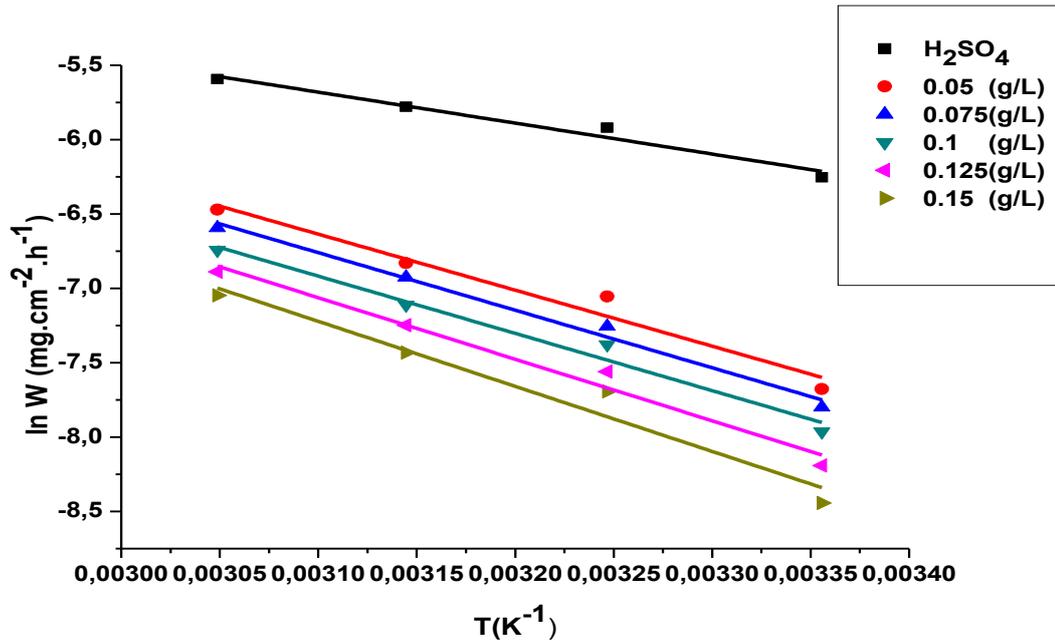


Figure III.6 : Variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue.

Selon la figure III.6 Les paramètres cinétiques et thermodynamiques du processus de dissolution sont important de comprendre le mécanisme d'inhibition. D'après cette figure, on remarque que les courbes de $\ln(W)$ en fonction de $(1/T)$ sont linéaire et suit la loi d'Arrhenius on a $R^2= 0,98$ coefficient de corrélation.

- Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre d'activation, et ce selon l'équation suivante [33]:

$$W_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (\text{III.2})$$

Où :

h: Constante de Plank ;

N: Nombre d'Avogadro ;

ΔH_a : Enthalpie d'activation ;

ΔS_a : Entropie d'activation.

La variation du $\ln(W/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (Figure III.7), avec une pente égale à $(-\Delta H_a/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln(R/N.h) + \Delta S_a/R)$. Les valeurs des ΔH_a , ΔS_a sont données dans le tableau III.4

Tableau III.4 : Valeurs de facteur pré-exponentiel et des énergies d'activation de dissolution de l'acier.

C	R ²	E _a (kJ/mol)	R ²	ΔH _a (kJ/mol)	E _a - ΔH _a (kJ/mol)	ΔS _a (J/mol.k)	ΔG _a (kJ/mol)
H ₂ SO ₄	0,9413	17,30	0,9794	14,72	2,58	-247,07	90,81
0,05	0,9403	31,31	0,9800	28,76	2,55	-211,46	93,89
0,075	0,9800	32,17	0,9933	29,58	2,59	-209,96	94,24
0,1	0,9646	31,99	0,9915	29,59	2,40	-211,27	94,66
0,125	0,9630	34,40	0,9879	31,85	2,55	-205,44	95,12
0,15	0,9293	36,34	0,9762	33,76	2,58	-200,85	95,62

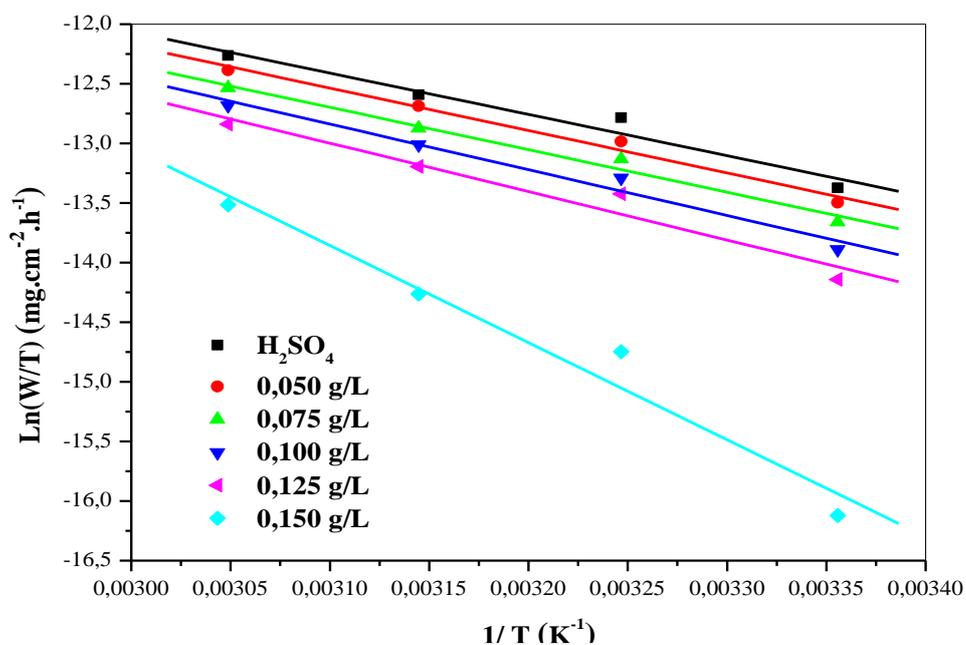


Figure III.7 : la variation du logarithme de la vitesse de corrosion/ Temps en fonction de l'inverse de la température absolue

Le tableau III.4 rassemble les valeurs de facteur pré-exponentiel et des énergies d'activation de dissolution de l'acier. En 1965, Radovici a proposé une classification des inhibiteurs basée sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence et en présence de l'inhibiteur. Il a distingué [29, 34] :

- $E_{ainh} > E_a$:

L'inhibiteur s'adsorbant sur la surface du métal par des liaisons électrostatiques faibles et sensibles à la température. Ces types de liaisons ne peuvent pas résister contre la corrosion à des températures élevées.

- $E_{ainh} < E_a$:

Dans ce cas l'inhibiteur a le pouvoir de résister à l'augmentation de la température. Les molécules d'inhibiteur s'accrochent à la surface de l'acier par des liaisons fortes (aspect chimisorption), les inhibiteurs de cette catégorie sont très efficaces.

- $E_{ainh} = E_a$:

Cette catégorie ne montre pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température. Très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie [34, 35].

Résultats et discussions :

- L'énergie d'activation obtenue en présence d'inhibiteur est supérieure à l'énergie d'activation dans le cas de l'acide seul qui égale 17,30 kJ/mol $E_{ainh} > E_a$.
- L'augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur s'approprie à la physisorption sur la surface de l'acier[36].
- Selon l'équation d'Arrhenius, des valeurs faibles du facteur pré-exponentiel et des valeurs élevées de l'énergie d'activation induisent une diminution du taux de corrosion. La diminution du taux de corrosion de l'acier en présence de l'inhibiteur est régie par la diminution du facteur pré-exponentiel.

III.3.2. L'Enthalpie et l'Entropie d'activation :

Les valeurs de l'enthalpie d'activation ΔH_a en présence de l'inhibiteur sont supérieures à celle de valeur de la solution acide seul, ceci indique qu'il y a une protection contre la corrosion [29]. Les signes positifs des enthalpies ΔH_a montrent la nature endothermique de processus de la dissolution de métal.

On a $E_a - \Delta H_a = 2,596$ kJ mol⁻¹ qui est proche de valeur $RT = 2,642$ kJ mol⁻¹ ($T = 318$ K) montre que le processus de corrosion est une réaction unimoléculaire caractérisé par :

$$E_a - \Delta H_a = RT \quad \text{(III.3)[32].}$$

III.3.3. Isotherme d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les adsorbats se fixent sur une surface solide (adsorbant)[37].

L'inhibition de la corrosion des métaux par les inhibiteurs est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique (formation de liaisons faibles) et la chimisorption (liaison forte)[33, 38]. Elle dépend

Chapitre III : Résultats et discussions

de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit et du type d'électrolyte. La détermination du type d'isotherme nécessite le calcul du taux de recouvrement (θ). Le taux de recouvrement (θ) est calculé à partir de la relation suivante [39] :

$$\theta = \frac{E}{100} \quad (\text{III.4})$$

Où $E(\%)$ est l'efficacité inhibitrice.

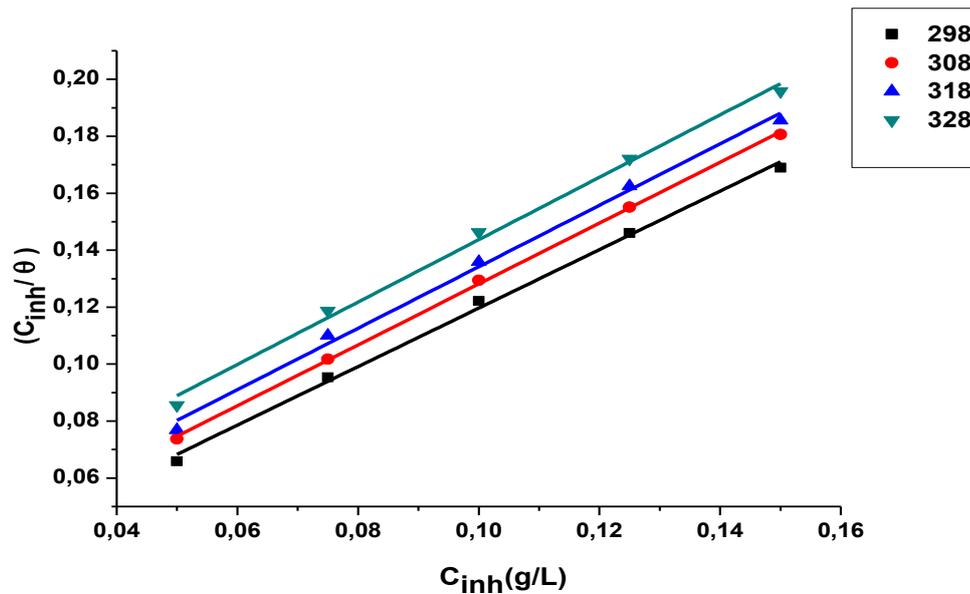


Figure III.8 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H_2SO_4 en présence de Ag/TiO_2 à différentes températures.

Selon l'isotherme de Langmuir, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} . Les courbes C_{inh}/θ en fonction de C_{inh} sont linéaires aux différentes températures avec un coefficient de corrélation égal à 0,99 (figure III.8), cela montre que l'adsorption du Ag/TiO_2 sur la surface de l'acier en milieu sulfurique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, et ceci pour toutes les températures étudiées.

Les valeurs d'énergie libre d'adsorption sont obtenues à partir de l'équation de Van'tHoff [39]:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln (1000K_{ads}) \quad (\text{III.5})$$

R : est la constante des gaz parfaits en $J \text{ mol}^{-1}K^{-1}$;

T : la température en K ;

1000: est la masse de l'eau en g (1000 g/L) ;

K_{ads} : est le coefficient d'adsorption .

Chapitre III : Résultats et discussions

On peut calculer l'enthalpie standard d'adsorption ΔH_{ads}° et l'entropie standard d'adsorption ΔS_{ads}° par l'utilisation des deux équations l'équation de Gibbs Helmholtz et l'équation de Van't Hoff:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (\text{III.6})$$

Tableau III.5 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'inhibiteur TiO₂ dans la solution H₂SO₄ 0,5M à différentes températures.

T (k)	R ²	k _{ads} (L/mol)	ΔH _{ads} (kJ/mol)	ΔS _{ads} (kJ/mol)	ΔG _{ads} (kJ/mol)
298	0,9962	58,96		28,06	-27,2022
308	0,9993	47,06	-18,84	28,24	-27,5378
318	0,9944	38,02		28,39	-27,8685
328	0,9943	29,27		28,02	-28,0313

$|\Delta G_{ads}^{\circ}| > 20 \text{ KJ.mol}^{-1}$ physisorption et chimisorption

La valeur (ΔH_{ads}°) donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{ads}^{\circ} > 0$) est attribué explicitement à la chimisorption. Dans notre cas la valeur de ΔH_{ads}° est inférieure à zéro (-18,84 kJ.mol⁻¹), ceci indique que l'inhibiteur étudié est de physisorption à la surface de l'acier. Lorsque les valeurs des énergies libres d'adsorption sont voisines ou inférieures à -20 kJ/mole, ils se forment des liaisons covalentes stables dans ce cas, on a un transfert de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface de l'acier et montre qu'on a un aspect de chimisorption.

Tandis que les valeurs absolues de ΔG_{ads}° calculées (tableau III.8) sont comprises entre -20 kJ/mol⁻¹ et inférieures à -40 kJ mol⁻¹, ceci montre que l'inhibiteur est adsorbé physiquement et chimiquement [40].

La dépendance de ΔG_{ads}° à la température, peut être interprétée comme suit :

- 1) Si les valeurs de ΔG_{ads}° augmentent en fonction de la température (deviennent moins négatifs), alors le processus d'adsorption est exothermique, l'adsorption de l'inhibiteur est influencée par l'augmentation de la température provoquant ainsi sa désorption de la surface de l'acier.
- 2) Si les valeurs de ΔG_{ads}° diminuent en fonction de la température (deviennent plus négatives), alors le processus d'adsorption est endothermique, l'adsorption de l'inhibiteur est favorisée par l'augmentation de la température.

Chapitre III : Résultats et discussions

Le cas (1) est observé pour l'adsorption de l'inhibiteur étudié Ag/TiO₂ à la surface de l'acier dans une solution H₂SO₄ 0,5M en fonction de la température, indiquant ainsi que le processus d'adsorption est exothermique.

Les valeurs qui sont voisines ou supérieures à -20kJ/mol et sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules et les charge du métal (l'acier) dans ce cas on a un aspect de physisorption [41, 42].

Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° sont négatives ≈ 30 kJ/mol, ces valeurs sont montrés que l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique sont spontanées [31].

III.4. Conclusion :

Le dioxyde de titane modifié par les nanoparticules d'argent est un bon inhibiteur de corrosion dans le milieu acide H₂SO₄ 0,5M. Son efficacité dépasse 88% pour une concentration de 0,15g/L. Ceci indique que le Ag/TiO₂ permet un bon recouvrement dans le milieu sulfurique.

- ✚ L'adsorption est endothermique et spontanée.
- ✚ L'adsorption du Ag/TiO₂ suit l'isotherme de Langmuir.
- ✚ Deux aspects d'adsorption pour le Ag/TiO₂ sont observés, à savoir la physisorption et la chimisorption.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude de l'efficacité inhibitrice des nanoparticules incorporées dans TiO₂ mésoporeux sur l'acier dans un milieu d'acide sulfurique 0,5 M a été réalisée par la méthode gravimétrique, plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir, le temps d'immersion, la température et la concentration en inhibiteur.

En effet, nous avons constaté que:

- Plus la quantité en d'inhibiteur (concentration de Ag/TiO₂) augmente dans la solution plus son efficacité augmente, ce qui explique la baisse de la vitesse de corrosion et on obtient une meilleur protection de l'acier.
- L'effet inhibiteur du Ag/TiO₂ dans le milieu H₂SO₄ sur la corrosion de l'acier a été quantifié par des mesures de perte de masse Δm qui a montré que plus le temps d'immersion augmente plus la perte de masse augmente, et ceci montre que l'augmentation est plus importante dans l'acide seul qu'en présence d'inhibiteur à une concentration optimale.
- L'effet de la température dans le milieu fait diminuer l'efficacité de notre inhibiteur ce qui implique l'accroissement de la vitesse de corrosion.
- La concentration optimale est de 0,15 g/L en inhibiteur Ag/TiO₂, pour un temps d'immersion égale à 3 h.
- L'efficacité maximale est de 88,81 % à 25° C, pour une concentration de 0,15 g/L en Ag/TiO₂.
- Le processus d'activation étudié a une tendance physisorption, de nature endothermique et le ΔG activation est non-spontané.
- L'isotherme de Langmuir a montré que ΔH_{ads}° reflète la nature exothermique de l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier dans la solution d'acide sulfurique. ΔG_{ads}° indique la spontanéité du processus d'adsorption, qui est de type physique.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] B. Baroux, La corrosion des métaux: passivité et corrosion localisée, Dunod, 2014.
- [2] A. Benchadli, Corrosion Inhibition of Carbon Steel (XC 38) in Hydrochloric Acid by Potassium Iodide, Journal of Advanced Research in Science and Technology, 5 (2018) 834-844.
- [3] C. Dervos, J. Novacovich, P. Vassiliou, P. Skafidas, Permittivity properties of thermally treated TiO₂, Materials Letters, 58 (2004) 1502-1507.
- [4] M. Dadfar, M. Dadfar, Microwave absorption properties of 50% SrFe₁₂O₁₉-50% TiO₂ nanocomposites with porosity, Journal of magnetism and magnetic materials, 324 (2012) 4204-4208.
- [5] F. Ye, A. Ohmori, C. Li, New approach to enhance the photocatalytic activity of plasma sprayed TiO₂ coatings using pn junctions, Surface and Coatings Technology, 184 (2004) 233-238.
- [6] D. Beydoun, R. Amal, Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide-titanium dioxide photocatalyst, Materials Science and Engineering: B, 94 (2002) 71-81.
- [7] i.b. sebti, r.b. kaddour, Etude théorique par DFT d'une série d'inhibiteurs de la corrosion université mohamed khider,biskra, (2020).
- [8] f. bentiss, synthèses et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide université des sciences et technologies de Lille, (1999).
- [9] M.F.chiter, Etude theorique d'inhibiteurs verts de corrosion : Adsorption de la 8-Hydroxyquinolene sur surfaces d'Aluminium. , Universite de Toulouse, (2015).
- [10] A.Azeddine, Etude du comportement a la corrosion de l'Aluminium dans differents milieux, Universite de Batna2, (2017).
- [11] C. Chinogurei, propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium Université Badji mokhtar- Annaba, (2018).
- [12] D.Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux, , Presse polytechniques et universitaires Romandes, (1993).
- [13] G. Besma, Etude des Phénomènes de Corrosion liés à la Détérioration des Aciers pour tubes Galvanisés, Université Arbi Tbessi-Tebessa, (2016).
- [14] I. Bouali, Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisation et applications Iman Bouali Université de Lorraine, (2018).
- [15] G. Béranger and H. Mazille, Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes. Hermès Science Publications, , (2002).
- [16] O.B. Ouici, Y. Harek, L Larabi et C. Selles, Inhibition de la corrosion d'un acier doux par le 5-(3-methoxyphenyl)-1.2.4-triazole 3-thione MPTT dans une solution d'acide chlorhydrique, Université Tahar Molay, Saïda, (2012).
- [17] S. Imane, Z.M. Amine, Étude gravimétrique de l'inhibition de corrosion de l'acier XC 38 par la povidone iodée en milieu HCl 1M, Université Belhadj Bouchaib Ain Temouchent, (2020).
- [18] M. BILEL, synthese des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Université Mentouri Constantine, (2011).
- [19] S. souhila, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, Université Ferhat Abbas-SETIF, (2010).
- [20] b. lamia, Effet anti corrosif d'une diamine aromatique et de sa base de schiff sur l'acier X52 en milieu Hcl 1M, Université Ferhat Abbas Setif, (2012).
- [21] H. Chaker, L. Chérif-Aouali, S. Khaoulani, A. Bengueddach, S. Fourmentin, Photocatalytic degradation of methyl orange and real wastewater by silver doped mesoporous

Références bibliographiques

- TiO₂ catalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 318 (2016) 142-149.
- [22] H. Chaker, S. Fourmentin, L. Chérif-Aouali, Efficient Photocatalytic Degradation of Ibuprofen under Visible Light Irradiation Using Silver and Cerium Co-Doped Mesoporous TiO₂, *ChemistrySelect*, 5 (2020) 11787-11796.
- [23] A. Boudghene-Guerriche, H. Chaker, M. Aissaoui, I. Chikhi, K. Saidi-Bendahou, N. Moukhtari-Soulimane, S. Fourmentin, Evaluation of Antibacterial and Antioxidant Activities of Silver-Decorated TiO₂ Nanoparticles, *ChemistrySelect*, 5 (2020) 11078-11084.
- [24] n. mayer, acide sulfurique, *futura science*, (2021).
- [25] l. oussama, Contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone par des composés organiques en milieu acide agressif, Université Abou-bakrbelkaid –Tlemcen, (2017).
- [26] n. khadidja, m. samira, Etude du pouvoir inhibiteur d'un composé organique synthétisé (Quinoxaline) vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier, Université de Djillali Bounaama de khemis milliana, (2017).
- [27] O. Bouzekri, Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier c38 en milieu acide chlorhydrique molaire par deux composés organiques dérivés de pyrazoles-thiazoles, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, (2016).
- [28] M. Boulkroune, Inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide, Université de Constantine 1, (2014).
- [29] W.boukhedena, Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des composés de type dithioacetal de cetene, Université Mentouri -1-Constantine, (2018).
- [30] T. Attar, L. Larabi, Y. Harek, Inhibition effect of potassium iodide on the corrosion of carbon steel (XC38) in acidic medium., *International Journal of Advanced Chemistry*, (2014).
- [31] R.S. L. Bazzi, E. Zine, S. El Issami, S. Kertit et B. Hammouti, Inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 6063 au moyen de composés inorganiques dans une solution de chlorure de sodium à 3%, *Can. J. Chem*, (2002).
- [32] A.B. T. Attar, E.Choukchou-Braham, Corrosion inhibition of carbon steel in perchloric acid by potassium iodide, *International Journal of Advanced Chemistry*, (2019).
- [33] P. Bommersbach., Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, villeurbanne, (2005).
- [34] A.A. S. Fouda, Thiophene derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid, *Journal of Metallurgy*, (2014).
- [35] T.A. A. Benchadli, E. Choukchou-braham, Inhibition of carbon steel corrosion in perchloric acid solution by povidone iodine, *Physical Chemistry Research*, (2019).
- [36] A.W. A.D. Menaught, Blackwell Adsorption, *iupac.compendium of chemical terminology*, 2nd ed. (the "gold book"). Scientific publications, oxford, (1997).
- [37] A.H.A.-M. E.A. Noor, Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4(-X)-styrylpyridinium iodides/hydrochloric acid systems, *Materials Chemistry and Physics*, (2008).
- [38] T. Attar, A. Benchadli, A. Messaoudi, N. Benhadria, E. Choukchou-braham, Experimental and theoretical studies of eosin y dye as corrosion inhibitors for carbon steel in perchloric acid solution, *Bulletin of chemical reaction engineering & catalysis*, (2020).
- [39] G. Henia, Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion de l'acier a 52 en milieu acide par l'huile essentielle de l'artémisia herba, Université Mohamed Boudiaf - Msila, (2019).
- [40] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.Mohamad, A.Daud, comparative study of the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid by 4,4-dimethyloxazolidine-2-thione, *Corrosion Science*, (2009).

Références bibliographiques

- [41] A. Ghaffari, Etude de l'efficacité inhibitrice de tétra(2-hydroxy-3(méthacryloyloxy)propyl benzène-1,2,4,5-tétracarboxylate (HMBC) vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu d'acide chlorhydrique HCl 0.5N, Université Zianeachour de Djelfa, (2015).
- [42] C. Zenasni, Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymères a base du poly (4-vinylpyridine), Université Abou-bakrbelkaid –Tlemcen, (2013).

RESUME

Ce travail a pour intérêt d'étudier la résistance à la corrosion de l'acier dans le milieu d'acide sulfurique H_2SO_4 0,5 M et sa protection par l'inhibiteur de corrosion le dioxyde de titane modifié par l'argent, par la méthode gravimétrique. Plusieurs paramètres ont été étudiés tel que la concentration, la température et le temps. Les résultats obtenus par cette méthode montrent un effet protecteur intéressant de cet inhibiteur, malgré l'agressivité du milieu corrosif.

Les paramètres thermodynamiques d'activation ont montré une tendance physisorption ainsi qu'un processus endothermique. L'isotherme de Langmuir a montré une nature exothermique de l'adsorption du Ag/TiO₂ sur la surface de l'acier, et ΔG_{ads}° a indiqué la spontanéité du processus, qui est de type physique.

Mots clés : Corrosion, L'acier, Inhibiteur, Ag/TiO₂, Efficacité, Acide sulfurique, Isotherme, Adsorption, Les paramètres thermodynamique.

ABSTRACT

The interest of this work is to study the corrosion resistance of steel in the 0.5 M sulfuric acid H_2SO_4 medium and its protection by the corrosion inhibitor titanium dioxide changed by silver, by the gravimetric method. Several parameters were studied such as concentration, temperature and time. The results got by this method, show an interesting protective effect of the inhibitor product, despite the aggressiveness of the corrosive environment.

The thermodynamic activation parameters showed a physisorption trend as well as an endothermic process. The Langmuir isotherm showed an exothermic nature of adsorption of Ag/TiO₂ to the steel surface, and ΔG_{ads}° indicated the spontaneity of the process, which is physical in nature.

Keywords: Corrosion, Steel, Inhibitor, Ag/TiO₂, Efficiency, Sulfuric acid, Isotherm, Adsorption, Thermodynamic parameters.

ملخص

إن الاهتمام بهذا العمل هو دراسة مقاومة التآكل للصلب في وسط 0.5 مولار من حامض الكبريتيك H_2SO_4 وحمايته بمانع التآكل بثاني أكسيد التيتانيوم المتغير بالفضة، بطريقة الجاذبية. تمت دراسة العديد من المتغيرات مثل التركيز ودرجة الحرارة والوقت. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة تأثيرًا وقائيًا مثيرًا للاهتمام لهذا المانع، على الرغم من عدوانية البيئة المسببة للتآكل. أظهرت معاملات التنشيط الديناميكي الحراري ميلًا للتحلل وكذلك عملية ماصة للحرارة. أظهر متساوي الحرارة Langmuir طبيعة طاردة للحرارة لامتصاص Ag/Ti O₂ على سطح الصلب، وأشار ΔG_{ads}° إلى عفوية العملية، والتي هي فيزيائية بطبيعتها.

الكلمات المفتاحية: التآكل، الفولاذ، المانع، Ag/Ti O₂، الكفاءة، حامض الكبريتيك، متساوي الحرارة، الامتزاز، المتغيرات الديناميكية الحرارية.