



T.H.E.C.H. 10/129/12



République algérienne Démocratique et Populaire  
Université Kasdi Merbah - Ouargla

Faculté des Sciences et technologie et Sciences de la matière

Mémoire Présenté pour l'obtention du diplôme

Magister en chimie



Spécialité : Chimie analytique et contrôle de l'environnement.

Présenté par :

Chaouche khaoula

Thème

Etude du pouvoir inhibiteur de quelques amines ferrocéniques  
vis-à-vis la corrosion aqueuse

Soutenu le: 04/11/2010

Présentée devant le jury:

M. SAIDI	Professeur (UNIVERSITE DE KASDI MERBAH OUARGLA)	Président
A. BEBA	Maitre de Conférences (UNIVERSITE DE KASDI MERBAH OUARGLA)	Examineur
M. YOUSFI	Professeur (UNIVERSITE DE LAGHOUE)	Examineur
O. RAHIM	MA/A. (UNIVERSITE DE KASDI MERBAH OUARGLA)	Invitée
T. LANEZ	Professeur (CENTRE UNIVERSITERES D'EL-OUED)	Rapporteur

Année universitaire : 2009/2010

## إهداء

إلى قوة عيني وتاج رأسي والدايا الحبيبان:

إلى من سقّتي حنانا وألهمتني صبرا، إلى من طببت جراحي بعطفها، إلى من هدأت نفسي بدعواتها، إلى من كانت الشمعة التي

أنارت دربي : أمي الغالية

إلى الذي أعتز به مدى الحياة ، إلى الذي علمني حب الخير والفضيلة، علمني معنى النجاح، معنى التحدي، إلى رمز الخلود:

أبي العزيز أمد الله في عمره

إلى من كانوا لي زادا وعونا وسندا، إلى إخوتي:

محمد فوزي ، رياض ، حنان ، وليد ، أسامة حسن ، أيمن حسين

إلى كل أفراد عائلة :شاوش ، عون و ميسه .

إلى من جمعني بهم جامعة قاصدي مرماح ورقلة: محبي ياسمين ، بوزيان خديجة ، ألفه بن سعود ، قصه راضية ، لقميري سهيلة ،

أكشيش زينب ، صيفي فاطمة الزهراء و سعاد خازن .

إلى من جمعني بهم مقاعد الدراسة الجامعية دفعة كيمياء تحليلية و مراقبة البيئة

2007/ 2008، وخصوصا: نوره ، عبد الكريم و عمار .

إلى من جمعني بهم مديرية التجارة لولاية ورقلة: عمران أمال، قرشي مريم ، نادية شلاوشي ، جودي ياسمينه ،

حلاب صرهودة ، هامل سليمة .

إلى روح الفقيد عياض منير

إلى كل هؤلاء أهدي ثمرة عملي .

خولة شاوش

## شكر وتقدير

الحمد والشكر لله الذي من علينا ووفقنا في إتمام هذا العمل.

أتقدم بجزيل شكري وعرفاني وأسمى تقديري لأستاذي الأستاذ الدكتور العائز التهامي على تحمله أعباء هذا الإشراف ، فكان نعم الأب الأستاذ ،النصح والذي لم يبخل علينا بتوجيهاته القيمة ونصائحه الصائبة وفقه الله وجزاه كل خير.

أتقدم بجزيل الشكر والعرفان لأستاذي الأستاذ الدكتور مختار سعيدي الذي منحنى شرف رئاسته لجنة المناقشة والذي كان وما زال نعم الأستاذ ونعم القائد الذي بذل مجهودات جبارة لتكوين دفعة ماجستير تخصص كيمياء تحليلية ومراقبة البيئة دفعة 2007.2008 والذي قدم لي كل الدعم ووقف معي خلال فترة الدراسة.

كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى الأستاذ الدكتور يوسف محمد و الدكتور به أحمد عبد الحفيظ على قبولهم مناقشة هذه المذكرة وإثراءها .

أتقدم بالشكر إلى كل الذين ساعدوا في إنجاز هذا العمل أخص منهم بالذكر الأساتذة:

شحمه عبد المجيد ، بلقار محمد الأخضر ، خالد منصورى، مصطفى بوقوادة ، رحيم أم الخير، سولاف عبد السلام،

زروقي حياة ، علوي نبيهة ، دغموش مسعودة.

كما لا يفوتني بتوجيه شكري الخاص واحتراماتي الخالصة إلى كل من السيد مدير التجارة لولاية ورقلة السيد عكاشة دغمان ، والسادة: بن كرمه علي ، باسه محمد و حملاوي إدريس و أخص بالذكر السيدة بن عيسى عتيقة و الآسة بوترةة أمال اللتان وقفنا معي وقتت لن أنساها طوال حياتي . شكرا على الصداقة الحقيقية ومساعدتك الثمينة لي.

حفظكم الله جميعا .

و أخيرا أعتذر لكل من سقط اسمه سهوا من هذه القائمة.

**Table des matières** *page*

<i>Abréviations et nomenclatures</i> .....	I
<i>Liste des tableaux</i> .....	II
<i>Liste des figures</i> .....	III
<i>Résumé</i> .....	VI
<i>Introduction générale</i> .....	I

**Partie théorique**

**Chapitre I: Etude bibliographique**

1. Qu'est ce que la corrosion.....	3
2. Impact économique de la corrosion des métaux .....	4
3. Les conditions nécessaires pour la corrosivité d'un métal .....	4
4. Les facteurs de corrosion.....	5
5. Les formes de corrosion.....	5
6. Les types de corrosion.....	7
7. La lutte contre la corrosion.....	9
8. Inhibition en milieu acide.....	13
9. Les méthodes d'évaluation de la corrosion.....	17
Conclusion.....	20

**Chapitre II: Les dérivés ferrocéniques et l'inhibition**

Introduction.....	21
1. Les dérivés ferrocéniques et les inhibiteurs de corrosion .....	21
2. Les composés utilisés dans ce travail .....	22

**Partie pratique**

**Chapitre III: Partie expérimental**

1. Equipement et accessoires utilisés.....	24
2. Dispositif expérimentales .....	24
3. Mode opératoire et conditions de travail.....	25

**Chapitre IV: Résultats expérimentaux et discussion**

1. Le comportement des composés dans la solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M.....	30
1.1. Le comportement de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M sans et avec le méthanol.....	31

1.2. Le comportement des composés de premier groupe .....	33
1.2.1: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc12.....	33
1.2.2: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc13.....	34
1.2.3: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc14.....	36
1.2.4: Comparaison entre les composés du premier groupe.....	37
1.3. Le comportement des composés de deuxième groupe .....	38
1.3.1: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc22 .....	38
1.3.2: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc23.....	40
1.3.3: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc24.....	41
1.3.4: Comparaison entre les composés du deuxième groupe.....	43
1.3.5: Comparaison entre les six composés dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M.....	43
2. Le comportement des composés dans la solution de HCl 1M.....	45
2.1. Comportement de HCl 1M sans et avec le méthanol.....	46
2.2. Le comportement des composés de premier groupe .....	48
2.2.1: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc12 .....	48
2.2.2 Étude du pouvoir inhibiteur de Fc13.....	49
2.2.3: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc14.....	50
2.2.4: Comparaison entre les composés du premier groupe.....	52
2.3. Le comportement des composés de deuxième groupe .....	52
2.3.1: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc22.....	52
2.3.2: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc23.....	54
2.3.3: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc24.....	55
2.3.4: Comparaison entre les composés du deuxième groupe.....	56
2.3.5: Comparaison entre les six composés dans la solution HCl 1M.....	57
3. Potentiels de corrosion (E <sub>corr</sub> ).....	58
4. L'efficacité d'inhibition (IE%(Rp)).....	61
5. L'efficacité d'inhibition (IE%(i <sub>corr</sub> )).....	65
6. Isothermes d'adsorption.....	68
7. Résultats générale.....	73
Conclusion générale.....	75
Références bibliographiques.....	76

<i>Abréviations</i>	
Fc12	2-nitrophenylferrocénylméthylamine
Fc13	3-nitrophenylferrocénylméthylamine
Fc14	4-nitrophenylferrocénylméthylamine
Fc22	2-cyanophenylferrocénylméthylamine
Fc23	3-cyanophenylferrocénylméthylamine
Fc24	4-cyanophenylferrocénylméthylamine
ET, ER et CE	Electrode de travail, Electrode de référence et contre électrodes
IE	Efficacité d'inhibition
A	Acide (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ou HCl)
AB	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M + Methanol
AC	HCl 1M + Methanol
<i>Nomenclatures</i>	
$E_{\text{corr}}$ , $E_a$ et $E_c$	Potentiel de corrosion, Potentiel de l'anode et le potentiel de la cathode
$E, E_0$	Potentiel d'équilibre et le potentiel normal
$i_{\text{corr}}$ et $i_{\text{corr}}^0$	Les densités du courant de corrosion dans la présence et l'absence de l'inhibiteur
$I_{\text{corr}}$ , $\beta_a, \beta_c$	L'intensité du courant de corrosion et les coefficients de Tafel anodique et cathodique
$R_p, R_p^0, R_{\text{corr}}$	Les résistances de polarisation respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur et la résistance de polarisation au potentiel de corrosion
$V_{\text{corr}}$ et $V_{\text{corr}}^0$	Les vitesses de la corrosion dans la présence et l'absence de l'inhibiteur
$R\%$ et $R^2$	Rendement d'inhibition et le facteur de corrélation
$a_a, b_a$ et $a_c, b_c$	Les constantes anodiques et cathodiques de Tafel

Les tableaux		Page
Tableau (I.1)	Les principaux facteurs de corrosion	5
Tableau (I.2)	Les différentes formes de corrosion	8
Tableau (III.1)	La composition chimique de l'acier X70	25
Tableau (III.2)	Les produits chimiques qui sont utilisés dans ce travail	26
Tableau (IV.1)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différents pourcentages en méthanol (05, 11, 12,15%)	31
Tableau (IV.2)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc12 dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	34
Tableau (IV.3)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc13 dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	35
Tableau (IV.4)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc14 dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	37
Tableau (IV.5)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc22 dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	39
Tableau (IV.6)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc23 dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	40
Tableau (IV.7)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc24 dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	42
Tableau (IV.8)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de HCl 1M sans et avec le méthanol 15%	47
Tableau (IV.9)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc12 dans la solution HCl 1M	48
Tableau (IV.10)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc13 dans la solution HCl 1M	50
Tableau (IV.11)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc14 dans la solution HCl 1M	51
Tableau (IV.12)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc22 dans la solution HCl 1M	53
Tableau (IV.13)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc23 dans la solution HCl 1M	54
Tableau (IV.14)	Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc24 dans la solution HCl 1M	56
Tableau (IV.15)	Les valeurs les plus importantes des Fc12, Fc13 et Fc14 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M pour expliquer l'isotherme d'adsorption	68
Tableau (IV.16)	Les valeurs les plus importantes des Fc22, Fc23 et Fc24 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M pour expliquer l'isotherme d'adsorption	69
Tableau (IV.17)	Les valeurs les plus importantes des Fc12, Fc13 et Fc14 dans HCl 1M pour expliquer l'isotherme d'adsorption.	71
Tableau (IV.18)	Les valeurs les plus importantes des Fc22, Fc23 et Fc24 dans HCl 1M pour expliquer l'isotherme d'adsorption	72
Tableau (IV.19)	Tableau résumer tous les résultats pratique	74

Les figures		page
Figure (I.1)	Corrosion Uniforme	8
Figure (I.2)	Corrosion par piqure	8
Figure (I.3)	Corrosion galvanique	8
Figure (I.4)	Corrosion intergranulaire	8
Figure (I.5)	Corrosion sélective	8
Figure (I.6)	Corrosion érosion	8
Figure (I.7)	Corrosion sous contrainte	8
Figure (I.8)	Corrosion caverneuse	8
Figure (I.9)	Formation des couches barrières en milieu acide	12
Figure (I.10)	Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorption	16
Figure (I.11)	Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	19
Figure (II.1)	Schéma clarifie la méthode de synthèse les composés ferrocéniques utilisés dans ce travail	23
Figure (III.1)	Potentiostat-Galvanostat PGP 201	24
Figure (III.2)	Cellule électrochimique	24
Figure (III.3)	Electrode de travail	25
Figure (IV.1)	La courbe de polarisation de l'acier X70 dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	30
Figure (IV.2)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ d'une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à différents pourcentages en méthanol (05, 11, 12,15%) (A: Acide H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M, AB: Acide+méthanol)	31
Figure (IV.3)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ à différentes concentrations de Fc12 dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	33
Figure (IV.4)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ à différentes concentrations de Fc13 dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	35
Figure (IV.5)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ à différentes concentrations de Fc14 dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	36
Figure (IV.6)	Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	38
Figure (IV.7)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ à différentes concentrations de Fc22 dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	38



Figure (IV.8)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ à différentes concentrations de Fc23 dans une solution de $H_2SO_4$ 0.5M	40
Figure (IV.9)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ à différentes concentrations de Fc24 dans une solution de $H_2SO_4$ 0.5M	41
Figure (IV.10)	Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de $H_2SO_4$ 0.5M	43
Figure (IV.11)	Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13, Fc14, Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de $H_2SO_4$ 0.5M	44
Figure (IV.12)	La courbe de stabilisation de l'acier X70 dans une solution de HCl 1M	45
Figure (IV.13)	La courbe de polarisation de l'acier X70 dans une solution de HCl 1M	46
Figure (IV.14)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ d'une solution de HCl 1M sans et avec le méthanol 15% (A: Acide HCl 1M, AC: Acide+méthanol 15%)	47
Figure (IV.15)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ à différentes concentrations de Fc12 dans une solution de HCl 1M	48
Figure (IV.16)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ à différentes concentrations de Fc13 dans une solution de HCl 1M	49
Figure (IV.17)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ à différentes concentrations de Fc14 dans une solution de HCl 1M	51
Figure (IV.18)	Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de HCl 1M	52
Figure (IV.19)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ à différentes concentrations de Fc22 dans une solution de HCl 1M	53
Figure (IV.20)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ à différentes concentrations de Fc23 dans une solution de HCl 1M	54
Figure (IV.21)	Superposition des courbes de $\log i  = f(E)$ à différentes concentrations de Fc24 dans une solution de HCl 1M	55
Figure (IV.22)	Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de F22, Fc23 et Fc24 dans une solution de HCl 1M	57
Figure (IV.23)	Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13, Fc14, Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de HCl 1M	57
Figure (IV.24)	Variation de $E_{corr}$ en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de $H_2SO_4$ 0.5M	58
Figure (IV.25)	Variation de $E_{corr}$ en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de HCl 1M	59

<i>Figure (IV.26)</i>	Variation de $E_{\text{corr}}$ en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M	59
<i>Figure (IV.27)</i>	Variation de $E_{\text{corr}}$ en fonction des concentrations de Fc22, Fc23, Fc24 dans une solution de HCl 1M	60
<i>Figure (IV.28)</i>	Variation de $\text{IE}\%(\text{Rp})$ en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M	61
<i>Figure (IV.29)</i>	Variation de $\text{IE}\%(\text{Rp})$ en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M	62
<i>Figure (IV.30)</i>	Variation de $\text{IE}\%(\text{Rp})$ en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de HCl 1M	63
<i>Figure (IV.31)</i>	Variation de $\text{IE}\%(\text{Rp})$ en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de HCl 1M	64
<i>Figure (IV.32)</i>	Variation de $\text{IE}\%(i_{\text{corr}})$ en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M	65
<i>Figure (IV.33)</i>	Variation de $\text{IE}\%(i_{\text{corr}})$ en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M	66
<i>Figure (IV.34)</i>	Variation de $\text{IE}\%(i_{\text{corr}})$ en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de HCl 1M	66
<i>Figure (IV.35)</i>	Variation de $\text{IE}\%(i_{\text{corr}})$ en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de HCl 1M	67
<i>Figure (IV.36)</i>	Isotherme d'adsorption de Fc12, Fc13 et Fc14 en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M selon le modèle de Langmuir	69
<i>Figure (IV.37)</i>	Isotherme d'adsorption de Fc22, Fc23 et Fc24 en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M selon le modèle de Langmuir	70
<i>Figure (IV.38)</i>	Isotherme d'adsorption de Fc12, Fc13 et Fc14 en HCl 1M selon le modèle de Langmuir	71
<i>Figure (IV.39)</i>	Isotherme d'adsorption de Fc22, Fc23 et Fc24 en HCl 1M selon le modèle de Langmuir	72

## Résumé

Dans ce travail, nous étudions l'efficacité de l'inhibition de corrosion de l'acier carboné X70 dans deux milieux  $H_2SO_4$  0.5M et  $HCl$  1M en utilisant six composés ferrocéniques préparés au sein de laboratoire de valorisation et de promotion des ressources sahariennes (VPRS), ces composés sont: (N-nitrophenylferrocénylméthylamine et N-cyanophenylferrocénylméthylamine). Cette étude a été réalisée au niveau de laboratoire de chimie analytique et le pouvoir inhibiteur de ces composés a été déterminé par la méthode électrochimique (extrapolations des droites de Tafel). L'ensemble des résultats montrent que les composés étudiés ont des pourcentages d'inhibition variés dans les deux solutions, et l'adsorption des ces composés à la surface du métal se fait selon le model d'adsorption de l'isotherme de Langmuir. Dans le cas de la solution  $H_2SO_4$  0.5M, le composé Fc24 a présenté le meilleur pouvoir d'inhibition à une concentration de 20ppm (R=75.48%), tandis que dans la solution  $HCl$  1M, le composé Fc13 présenté le meilleur pouvoir d'inhibition à une concentration de 10ppm (R=81.95%).

**Les mots clés:** Corrosion, Acier carboné X70, Inhibition, Dérives ferrocéniques, Isothermes d'adsorption, Acide ( $H_2SO_4$  0.5M et  $HCl$  1M).

## ملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة فاعلية التثبيط لتآكل الفولاذ الكربوني X70 في وسطين ( $HCl$  1M,  $H_2SO_4$  0.5M) وذلك باستعمال ستة مركبات فيروسيينية صنعت على مستوى مخبر تطوير و ترقية الموارد الصحراوية (VPRS) وهي:

N-nitrophenylferrocénylméthylamine et N-cyanophenylferrocénylméthylamine  
أجريت هذه الدراسة في مخبر الكيمياء التحليلية و تم تحديد القدرة التثبيطية لهذه المركبات باستعمال الطريقة الالكتروكيميائية: منحنيات الاستقرار لتأفيل . مجموع النتائج المتحصل عليها أظهرت أن للمركبات المدروسة نسب تثبيطية متفاوتة في كلا المحلولين، و أن إمتزاز هذه المثبطات على سطح المعدن يخضع لإزوتيرم الإدمصاص للانغمير . في المحلول  $H_2SO_4$  0.5M أبدى المركب Fc24 أحسن قدرة تثبيطية عند التركيز 20 ppm (R=75.48%) أما في المحلول  $HCl$  1M أبدى المركب Fc13 أحسن قدرة تثبيطية عند التركيز 10 ppm (R=81.95%).

**الكلمات الدالة :** التآكل، الفولاذ الكربوني X70 ، التثبيط ، المشتقات الفيروسيينية، إيزوتيرم الإدمصاص، حمض ( $HCl$  1M و  $H_2SO_4$  0.5M).



***Introduction générale***

## Introduction générale

La corrosion touche toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes aux plus petites: production d'énergie, génie civil, transport, machines, matériaux médicaux, composants micro-électroniques, etc.

Dans les pays industrialisés, les couts de corrosion représentent trois à quatre pour-cent du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents aux conséquences graves et, dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel<sup>[1]</sup>.

- Eclatement des pipe-lines, des bacs de stockage contenant des produits (raffinerie).
- Pollution des eaux (mercure, déchets des produits corrosifs).
- Produits de corrosion dans l'atmosphère et le sol.

Pour ces raisons et pour d'autres, nous avons proposé cette recherche fondamentale qui représente l'étude de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier carboné X70 dans deux milieux  $H_2SO_4$  0.5M et  $HCl$  1M et en utilisant six composés ferrocéniques (N-nitrophenylferrocénylméthylamine et N-cyanophenylferrocénylméthylamine) préparés au sein de laboratoire de valorisation et de promotion des ressources sahariennes (VPRS).

Cette étude a été faite par la méthode électrochimique (*extrapolation des droites de Tafel*) au niveau de laboratoire de chimie analytique de la faculté des sciences, technologie et sciences de la matière de l'université Kasdi Merbah-Ouargla.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en deux parties principales et une conclusion générale, *la première partie*, concerne une synthèse théorique, composée de deux chapitres contenant respectivement:

*Chapitre I* "Etude bibliographique", est consacré à une étude bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion utilisées et le *chapitre II* "Les dérivés ferrocéniques et l'inhibition"; on fait dans ce chapitre généralités sur les dérivés ferrocéniques et leur utilisations et les composés qui sont utilisée.

*La seconde partie*, partie pratique, composée de deux chapitres contenant respectivement le *chapitre III* "Partie expérimental", ce chapitre résumé tous les appareilles, les produits chimiques (acides, solvants, ...), les inhibiteurs et tous les conditions qui nous avons utilisée dans ce travail, *Chapitre IV* "Résultats expérimentaux et discussion"; ce chapitre résume ce travail, et en globe tous les résultats obtenus, calculées, et leurs explications, et nous avons terminé ce chapitre par des résultats généraux.

A la fin de ce travail une *conclusion générale* qui résume les résultats les plus important obtenus dans ce travail.

***Chapitre I:***

***Etude bibliographique***

## 1. Qu'est ce que la corrosion

Selon la définition scientifique, 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<sup>[1]</sup>.

Pour le *grand public*, "Rouille" ou "Ternissement".

Nous pouvons donc donner des définitions plus générales de la corrosion:

- Est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement<sup>[2]</sup>.
- Est le phénomène suivant lequel, les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques; à retourner à leur état original d'oxyde, sulfure, carbonate..., plus stable par rapport au milieu considéré, sauf pour l'Or et le Platine (métaux nobles), trouvés dans le sol à l'état natif.
- Est la dégradation d'un métal produite par sa combinaison chimique avec un corps non métallique tel que l'oxygène, le soufre ...<sup>[3]</sup>.
- La corrosion définie comme le phénomène de dégradation d'un substrat métallique par le milieu dans lequel il se trouve placé, elle est due à la tendance des métaux à retourner à l'état stable des minéraux naturels, oxydes, sulfates, carbonates....
- La norme *ISO 8044(1999)* définit la corrosion d'un métal comme "une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. (Cette interaction est généralement de nature électrochimique)<sup>[4]</sup>.

La plupart des matériaux sont susceptibles de se détériorer dans certaines conditions: par exemple les plastiques gonflent sous l'effet de certains solvants, le bois pourrit, le granit s'érode, les métaux et alliages métalliques s'oxydent, passent en solution par dissolution d'atomes.



On voit donc que le terme *corrosion* est beaucoup plus général que celui de *rouille* qui est réservé exclusivement à la corrosion du fer et des aciers peu alliés, qui se traduit surtout par la formation d'oxyde ferrique<sup>[5]</sup>.

Quelle que soit la définition adoptée, le résultat est le même: il conduit soit à la réparation, soit au remplacement de la structure endommagée.

*En fin*, la corrosion est un phénomène complexe et il est nécessaire de connaître les grands principes et de se familiariser avec les termes et les concepts de ces théories.

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux, et en particulier de l'acier.

## ***2. Impact économique de la corrosion des métaux***

La corrosion touche tous les domaines de l'économie, du circuit intégré au pont en béton armé.

On évalue le coût de la corrosion à 04% environ du produit national brut<sup>[1]</sup>.  
Ces chiffres prennent en compte :

- Les pertes directes; remplacements des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion.
- Les pertes indirectes; réparation, pertes de production.
- Les mesures de protection; utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtement et de protection cathodique.
- Les mesures de prévention; utilisation surdimensionnement des structures porteuses, inspection, entretiens.

Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des coûts de la corrosion. Elles sont souvent très inférieures aux pertes indirectes<sup>[1]</sup>.

## ***3. Les conditions nécessaires pour la corrosivité d'un métal***

Pour qu'un métal ou un alliage puisse se corroder, il faut que le potentiel de la solution cathodique de réduction soit plus élevé que le potentiel d'équilibre de la solution anodique de dissolution. Dans ce cas  $E_c > E_a$  et il y a corrosion. Par contre, si  $E_a > E_c$ , la corrosion est impossible. Ce qui peut être ainsi résumé: Deux conditions sont nécessaires à la corrosion :

Le potentiel de la cathode doit être supérieur au potentiel de l'anode, c'est une condition thermodynamique, sa vitesse ou l'intensité de courant anodique doit être suffisante, c'est une condition cinétique

#### 4. Les facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1).

**Tableau (I.1) : Les principaux facteurs de corrosion.**

<i>Facteurs du milieu corrosif</i>	<i>Facteurs métallurgiques</i>	<i>Facteurs définissant les conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs dépendant du temps.</i>
Concentration du réactif Teneur en oxygène pH du milieu Température. Pression	Composition de l'alliage Procédés d'élaboration Impuretés, Traitement thermique et mécanique	Etat de surface Forme des pièces Emploi d'inhibiteur Procédés d'assemblage	Vieillessement Tensions mécaniques Modification des Revêtements protecteurs

#### 5. Les formes de corrosion

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel: On constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte. Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre ont souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent, c'est le cas de la corrosion générale, par piqure..., d'autres formes portent un nom associé au mécanisme mis en œuvre, c'est le cas de la corrosion sous contrainte, érosion...

**5.1. Corrosion uniforme (générale):** La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. (Figure I.1)

- On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides<sup>[1]</sup>.
- C'est la forme la plus classique de corrosion et la moins dangereuse.
- Se traduit en diminution d'épaisseur ( $\Delta L/t$ ) ou ( $\Delta m/\text{unité de surface}/t$ ).
- La corrosion générale est le mode le plus important concernant le tonnage de matériau détruit.

## 5.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre des zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes <sup>[1]</sup>.

On distingue les 07 types de corrosion localisée sont :

**5.2.1: Corrosion par piqûres:** Cette forme de corrosion, par opposition à la corrosion uniforme est localisée sur des sites de la surface du métal appelés *piqûre*. La réaction de corrosion par piqûre est une réaction anodique, elle est un processus automatique, c'est-à-dire que le procédé de la corrosion à l'intérieur de la piqure produit des conditions qui favorisent cette forme de corrosion. La majorité des cas de corrosion par piqûre sont due aux ions chlorures et à moindre degré aux hypochlorites. (Figure I.2)

**5.2.2: Corrosion galvanique:** Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents. Une différence de potentiel est généralement existe entre deux métaux immergés dans une solution corrosive. Si ces deux métaux sont en contact électrique, la différence de potentiel produit un flux d'électrons entre eux <sup>[1]</sup>. (Figure I.3)

**5.2.3: Corrosion intergranulaire:** Est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique <sup>[1]</sup>. Les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. (Figure I.4)

Dans l'industrie, l'exemple le plus important de corrosion intergranulaire, et celui relatif aux aciers inoxydables, en particulier aux aciers austénitiques.

**5.2.4: Corrosion sélective:** Est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse <sup>[1]</sup>. (Figure I.5)

**5.2.5: Corrosion érosion:** Est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide <sup>[1]</sup>. (Figure I.6)

**5.2.6: Corrosion sous contrainte:** Est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique<sup>[1]</sup>. (Figure I.7)

**5.2.7: Corrosion caverneuse:** Due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autre endroits peu accessibles à l'oxygène<sup>[1]</sup>. (Figure I.8)

## 6. Les types de corrosion

On distingue :

- la corrosion électrochimique;
- la corrosion chimique;
- la corrosion sèche.

En réalité, la différence essentielle est la présence ou non d'un milieu conducteur. Dans le premier cas, on se trouvera en présence d'une *corrosion électrochimique*. Dans le second cas, si le milieu agressif est liquide, on parlera de *corrosion chimique* alors que s'il s'agit d'un gaz, on classera ce phénomène sous le nom de *corrosion sèche*.

Il faut cependant noter que les principes physiques de base sont identiques (transport d'ions, échange d'électrons)<sup>[5]</sup>.












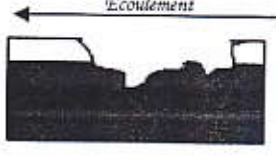



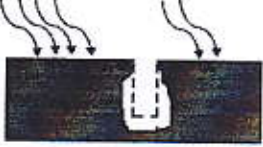
### *Corrosion électrochimique*

La corrosion électrochimique implique la réunion des conditions suivantes.

- *Existence d'une dissymétrie physique ou chimique* dans le système métal/solution ; cette dissymétrie, parfois difficile à mettre en évidence, et qui se traduit par une différence de potentiel, peut avoir des origines très variées :
  - Hétérogénéité dans la surface d'un métal (traces d'oxydes, par exemple) ;
  - Teneur en oxygène différente entre deux points du milieu;
  - Concentration variable des solutions.
- *Présence d'un milieu conducteur* (en général liquide) au contact des parties métalliques
- *Circulation d'un courant électrique* entre deux parties du métal, l'une étant l'*anode*, l'autre la *cathode*.

En l'absence d'une de ces conditions, il n'y aura pas de corrosion électrochimique<sup>[5]</sup>.

Tableau I.2: Les différentes formes de corrosion

<p>Figure (1.1): Corrosion Uniforme</p>		 <p>Produits de corrosion</p> <p>Métal</p>
<p>Figure (1.2): Corrosion par pique</p>		 <p>Zone oxygénée</p> <p>100 fois à 10<sup>3</sup> fois</p> <p>De fortes quantités de chlorure</p> <p>Métal</p> <p>Alcalin (niveau de pH de la solution)</p> <p>Produit de corrosion</p> <p>Plan d'attaque</p> <p>Zone de</p>
<p>Figure (1.3): Corrosion galvanique</p>		 <p>Métal plus noble</p> <p>Métal moins noble</p>
<p>Figure (1.4): Corrosion intergranulaire</p>		
<p>Figure (1.5): Corrosion sélective</p>		 <p>(Cuivre poreux)</p> <p>Laiton (Cu Zn)</p>
<p>Figure (1.6): Corrosion érosion</p>		 <p>Écoulement</p>
<p>Figure (1.7): Corrosion sous contrainte</p>		
<p>Figure (1.8): Corrosion caverneuse</p>		

## **7. La lutte contre la corrosion**

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

### **7.1. Applications de 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 soit:

- Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques,
- Revêtements non métalliques (peintures, matière plastique...),
- Des oxydes protecteurs<sup>[6]</sup>.

### **7.2. 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<sup>[6]</sup>.

### **7.3. Protection par inhibition**

#### **7.3.1: Généralités**

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentir ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. D'une manière générale un inhibiteur doit<sup>[7]</sup>:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter ces caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique;
- Etre stable aux températures d'utilisation;
- Etre efficace à faible concentration;
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité;
- Etre peu onéreux;

- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants;
- Etre non polluant pour l'environnement.

Le degré d'inhibition  $R_i$ , ou *rendement d'inhibition*, caractérise le ralentissement de la corrosion du à la présence d'un inhibiteur. Il dépend, entre autres, de la concentration de l'inhibiteur :

$$R_i \% = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

$V_0, V$ : Désignent respectivement les vitesses de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur [1].

### 7.3.2: Utilisations industrielles courantes

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection [7]:

- Soit comme protection permanente: l'inhibiteur permet alors l'utilisation des matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion;
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage);

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion, les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)
- L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport.

A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.

### 7.3.3: Classement des inhibiteurs:

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons<sup>[1]</sup>:

1: *Par domaine d'application*: Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application.

#### En milieu aqueux :

- *les inhibiteurs pour milieux acides* sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage.
- *les inhibiteurs pour milieux neutres* servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.

#### En milieu organique :

- Des 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 peinture, tels les pigments inorganiques ou les tanins jouent également un rôle important.

#### En phase gazeuse :

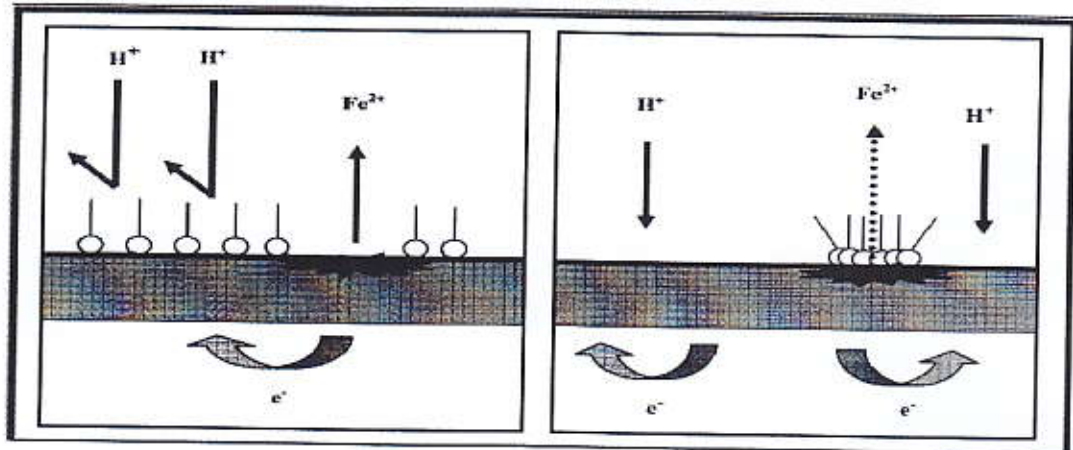
- Sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : Instruments de précision, composants électronique, machines, etc.

2: *Par influence sur les réactions électrochimiques partielles*: D'après leurs influences sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles. On différencie trois types d'inhibiteurs:

- *Anodique*: diminue la densité de courant partiel anodique et déplace  $E_{corr}$  dans le sens (+).
- *Cathodique*: diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace  $E_{corr}$  dans le sens(-)
- *Mixte* : diminue la vitesse des deux réactions partielles, mais il modifie peu le  $E_{corr}$  .



L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (*siège de l'oxydation du métal*) soit les sites cathodiques (*siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide*); ces mécanismes sont présentés dans la figure (I.9) [8].



a- Blocage des sites cathodiques

b- Blocage des sites anodiques

Figure (I.9): Formation des couches barrières en milieu acide.

3: Par mécanismes d'inhibition: D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition par :

- *Adsorption* : 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.
- *Passivation* : Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion.
- *Précipitation* : D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles.
- *Élimination de l'agent corrosif* : L'inhibition par élimination de l'agent corrosif n'est applicable que dans des systèmes fermés, elle se pratique notamment dans les circuits fermés d'eau chaude des centrales thermiques.

## 8. Inhibition en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris, l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante <sup>[6]</sup>:



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

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau. L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- l'étude des isothermes d'adsorption,
- l'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photoélectrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

**8.1. Type d'adsorption:** L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte <sup>[6]</sup>.

### **8.1.1: Adsorption physique**

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ) [6]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à  $E_0$ , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à  $E_0$ .

### **8.1.2: Chimisorption**

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation. La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger. Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons. Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

## **8.2. Structure moléculaire des inhibiteurs**

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration [6].

### 8.3. Influence de la concentration

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'isotherme classique suivante:

#### 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 <sup>[1]</sup>. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1 - \theta)$ ,

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

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

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

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

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

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} = b C_{inh} \dots\dots\dots(6)$$

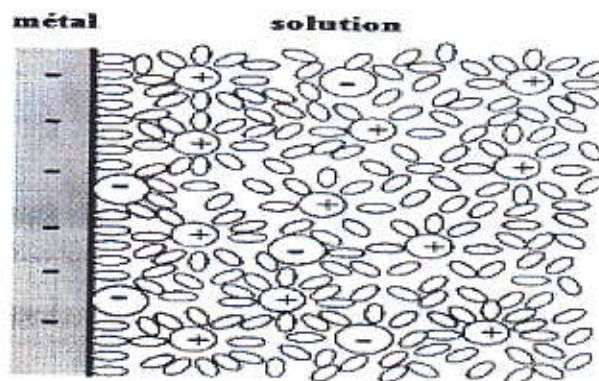
La fraction de sites occupés, aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1 + b C_{inh}} \dots\dots\dots(7)$$

Dans cette équation, **b** désigne le coefficient d'adsorption.

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

On appelle *double couche électrique*, ou simplement double couche, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable. La *figure (I.10)* montre le schéma d'une telle région, dans un cas où l'excès de charges négatives se trouve dans le métal <sup>[6]</sup>. L'eau est une molécule dipolaire. Lors de son adsorption, elle s'oriente en fonction des charges situées à la surface. Les cations dissous sont généralement hydratés. Ils ne peuvent, de ce fait, pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère d'hydratation. Les anions, par contre, sont rarement hydratés. Malgré leur charge négative, ils peuvent s'adsorber (chimisorption) même sur un métal chargé négativement et remplacent ainsi des molécules d'eau sur la surface.



*Figure (I.10): Double couche à l'interface métal-solution en présence d'anions chimisorption.*

#### *8.4. Des hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide*

Les inhibiteurs jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de l'acier en milieu acide. L'utilisation principale des inhibiteurs dans les solutions acides se situe dans les procédés industriels de nettoyage. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes organiques (N, amine, S et OH). La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion. Des composés contenant les hétéroatomes N et S se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion. Machu a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique. Hackerman a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieux acides. L'utilisation de composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice, qui est de l'ordre de 90% pour des concentrations égales à  $10^{-3}$  M. Selon Every et Riggs, un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement l'azote ou du soufre. Dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice, l'influence de quelques composés hétérocycliques contenant plusieurs atomes d'azote sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique a été étudié par Zucchi et al <sup>[6]</sup>.

### *9. Les méthodes d'évaluation de la corrosion*

#### *9.1. La gravimétrie:*

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids **P** subie par un échantillon de surface **S**, pendant le temps **t** d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante [6]:

$$V = \frac{\Delta P}{St} \dots\dots\dots(8)$$

V peut être exprimé en  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ .

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

$$IE (\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \dots\dots\dots(9)$$

Où  $W$  et  $W_{inh}$  sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

## 9.2. Méthodes électrochimiques

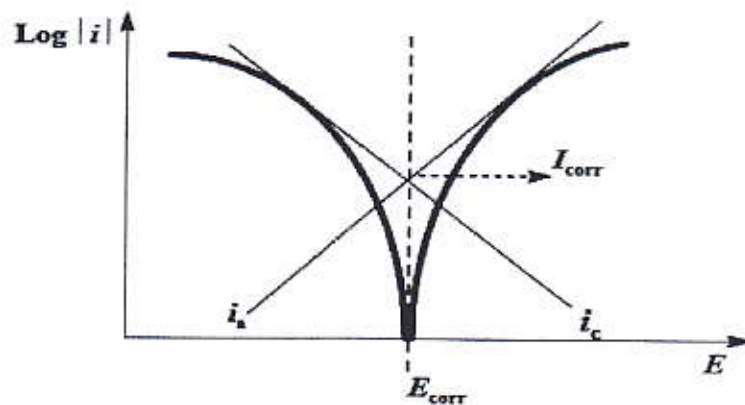
Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories [6]:

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

### 9.2.1: Méthode stationnaire: Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique. Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation ( $R_p$ ), les courants limitent de diffusion. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes

de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique. Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel <sup>[6]</sup> (Figure I.11).



**Figure (I.11):** Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

**Les conditions d'application de la méthode d'extrapolation des droites de Tafel sont:**

- Corrosion uniforme du métal;
- Effets ohmiques très négligeable;
- Produits de corrosion sous forme d'ion dissous (soluble dans le milieu corrosif);
- Mécanisme réactionnel indépendant du potentiel;
- Absence total de l'effet de transfert de masse (matière).

On mesure la vitesse de corrosion par une extrapolation des droites de Tafel surtout dans des essais de laboratoire, en milieu acide. La méthode est particulièrement bien adaptée à l'étude d'inhibiteurs.

### 9.2.2: Méthode transitoire: La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir: les méthodes de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs <sup>[6]</sup> ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution,



sous forme de diverses constantes de temps. La S.I.E. est employée aujourd'hui dans les domaines suivants:

- la photo électrochimie,
- l'interface semi-conducteur / électrolyte,
- l'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption,
- la bio électrochimie,
- la corrosion et son inhibition.

### ***Conclusion***

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention sur le milieu corrosif. Le contrôle de la corrosion devient facile à mettre en œuvre et peu onéreux. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.



***Chapitre II:***  
***Les dérivés ferrocéniques et***  
***l'inhibition***

## **Introduction**

L'étude des composés du ferrocène a énormément augmenté au cours des deux dernières décennies en raison de leurs applications dans une variété de domaines, notamment la catalyse, synthèse organique et la conception de nouveaux matériaux.

L'intérêt croissant des produits dérivés du ferrocène est attribué à leur excellente stabilité à l'eau et l'air, ont favorables propriétés électrochimiques<sup>[9]</sup> et sont généralement non toxiques<sup>[10]</sup>.

Leurs applications industrielles comprennent les additifs pour huile de chauffage pour réduire la formation de suie, de fer contenant les engrais...<sup>[11]</sup>.

Il a été signalé que le ferrocène acides carboxylique de la formule  $\text{Fc}-(\text{CH}_2)_n\text{-COOH}$  a propriétés bénéfiques pour le traitement du cancer<sup>[12]</sup>.

### **1. Les dérivés ferrocéniques et les inhibiteurs de corrosion**

Les méthodes de protection contre la corrosion sont nombreuses, et parmi elles la protection par l'utilisation des inhibiteurs or nous trouvons que 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  $-\text{NH}_2$  (amine),  $-\text{SH}$  (mercaptan),  $-\text{OH}$  (hydroxyle),  $-\text{COOH}$  (carboxyle),  $-\text{PO}_3$  (phosphate). La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active<sup>[1]</sup>.

Comme les composés utilisés dans ce travail portent un groupe fonctionnel qui lui permet de jouer le rôle d'inhibiteur. Cette idée est venue, l'idée d'utilisation comme des inhibiteurs pour la corrosion de l'acier. Mais nous ne sommes pas les premiers dans ce domaine car d'autres chercheurs ont fait des études similaires sur différents composés ferrocéniques. Et nous citons parmi elles l'étude faite par les deux chercheurs égyptiens

(M.S. Morad A.A.O. Sarhan)<sup>[13]</sup>, qui ont étudié l'efficacité inhibitrice sur trois dérivés ferrocéniques qui sont: (1,10-diacetylferrocène, 1,10-diformylferrocène et 2-benzimidazolythioacetylferrocène) sur la corrosion de l'acier doux en présence deux milieu  $H_2SO_4$  0.5M et  $HCl$  1M. Et au niveau de l'université de Kasdi Merbah-Ouargla, les étudiants ont étudié l'efficacité inhibitrice des composés: (Ferrocénylméthyl diméthylamine et Iodure de ferrocénylméthyltriméthylammonium) sur la corrosion de l'acier XC50 dans l'eau de l'Albien.

## 2. Les composés utilisés dans ce travail

Les composés utilisés dans ce travail ont été obtenus dans le cadre de la préparation du diplôme de doctorat du madame RAHIM et ont été synthétisés au niveau de laboratoire de valorisation et de promotion des ressources sahariennes (VPRS) de l'université de Kasdi Merbah-Ouargla.

Les composés sont:

Première groupe { 2-nitrophenylferrocénylméthylamine (Fc12)  
3-nitrophenylferrocénylméthylamine (Fc13)  
4-nitrophenylferrocénylméthylamine (Fc14)

Deuxième groupe { 2-cyanophenylferrocénylméthylamine (Fc22)  
3-cyanophenylferrocénylméthylamine (Fc23)  
4-cyanophenylferrocénylméthylamine (Fc24)

La figure (II.1) représente la méthode de synthèse des composés ferrocéniques qui ont été utilisés dans ce travail.

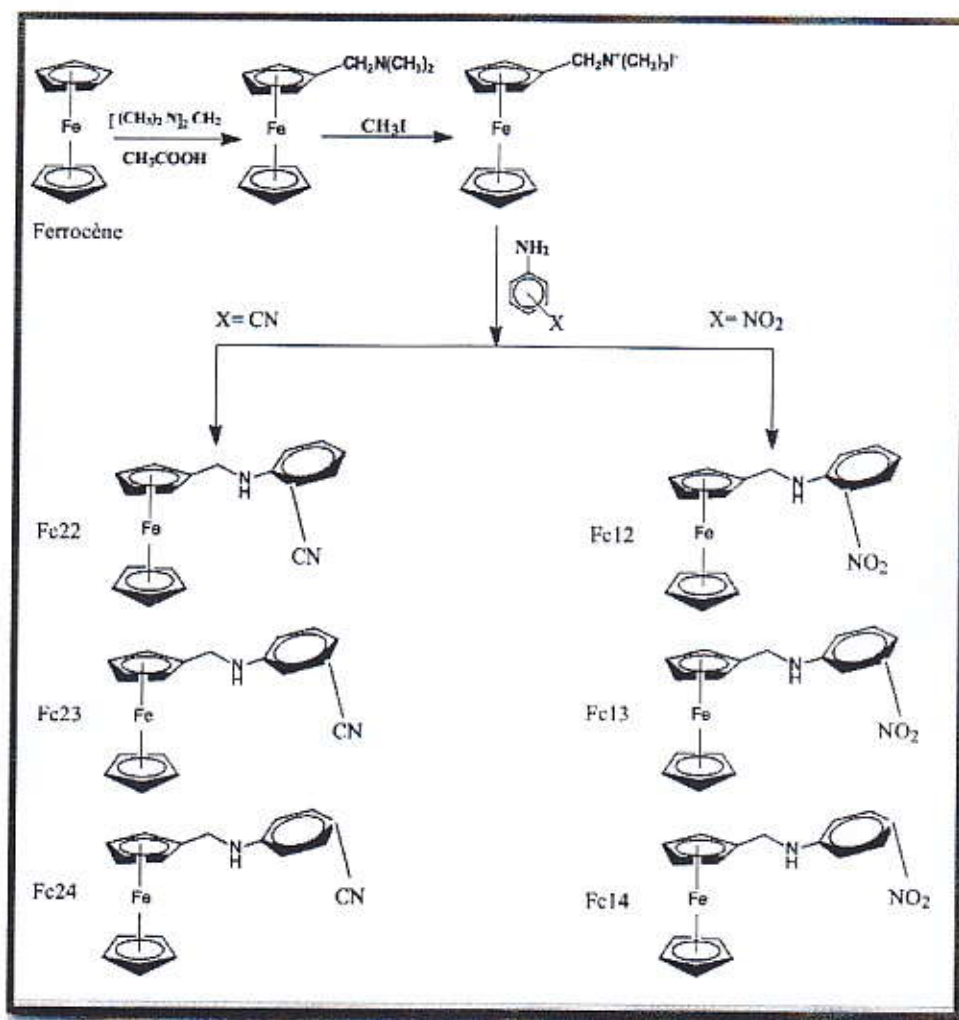


Figure (II.1): Schéma clarifie la méthode de synthèse des composés ferrocéniques utilisés dans ce travail

À la fin de ce chapitre une question reste posée: est-ce que ces composés peuvent être des inhibiteurs ou non? Le quatrième chapitre donnera la réponse.



***Chapitre III:***  
***Partie expérimental***

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude électrochimique de nouveaux composés organométallique (composés ferrocénique (Fc12, Fc13, Fc14, Fc22, Fc23 et Fc24)) vis-à-vis la corrosion de l'acier X70 dans deux milieux acides  $H_2SO_4$  0.5M et  $HCl$  1M.

L'étude a été faite par la méthode électrochimique au niveau de laboratoire de chimie analytique de la faculté des sciences, technologie et sciences de la matière de l'université Kasdi Merbah-Ouargla.

### 1. Equipement et accessoires utilisés

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un dispositif expérimental (Figure III.1) constitué par un Potentiostat- Galvanostat de marque TACUSSEL de type PGP 201, permettant de faire les mesures électrochimiques, un micro-ordinateur, avec une interface adéquate, piloté par le logiciel « *Volta Master de Radiomètre analytical* » permettant les traitements des données, pour établir les relations entre le potentiel, le courant et de déterminer les différents paramètres électrochimiques.

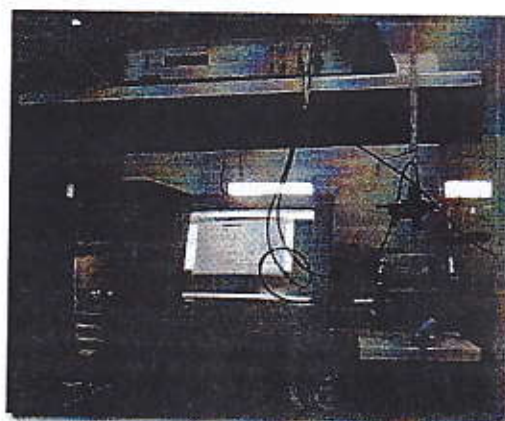


Figure (III.1): Potentiostat-Galvanostat PGP 201

### 2. Dispositif expérimentales

#### 2.1. La cellule

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule de mesure de verre pyrex de forme cylindrique, d'une capacité de 500ml, munie de cinq rodages coniques permettant l'introduction des électrodes.



Figure (III.2): Cellule électrochimique

## 2.2. Les électrodes

**Électrode de travail (ET):** L'électrode de travail utilisée est X70 découpée en petite plaque cylindrique d'une surface active de  $1\text{cm}^2$ . L'électrode est introduite dans un porte échantillon. L'étanchéité est assurée par un joint de téflon qui délimite une surface active de  $1\text{cm}^2$ . Le contact électrique se fait sur la surface arrière du cylindre.



Figure (III.3): Electrode de travail

**Électrode de référence (ER):** Est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (KCl), constituée par le système  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ . Cette électrode de référence notée (ECS), son potentiel rigoureusement constant, est situé à  $241\text{mV}$  par rapport à celui de l'électrode normal de l'hydrogène.

**Électrode auxiliaire ou contre électrodes (CE):** Est une plaque de platine polie de  $1\text{cm}^2$  de surface, son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique.

## 3. Mode opératoire et conditions de travail

### Préparation de l'électrode de travail

Un échantillon d'acier X70 de la composition chimique mentionnée dans le tableau (III.1) a été utilisé pour préparer l'électrode de travail.

Sa composition chimique a été déterminée au laboratoire ANABIB à Ghardaïa.

Tableau (III.1): La composition chimique de l'acier X70

Élément	C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Nb	V	Ti	Mo	Fe
Valeur% ( $\times 10^{-3}$ )	65	2	1	245	1685	42	26	10	42	67	14	19	5	Reste



Ce matériau (X70) est largement utilisé dans l'industrie du pétrole et du gaz

On utilise l'acier sous forme cylindrique de surface active  $1\text{cm}^2$  (Figure III.3).

Un prétraitement indispensable doit être fait avant chaque expérience électrochimique sur la surface de travail de l'électrode.

On a utilisé un papier abrasif à finesse de 400, 600, 800, 1000, 1200 et en fin  $4000\mu\text{m}$ . En même temps un jet d'eau assure le dégagement de la chaleur pour éviter de gâcher la surface de l'électrode ; Après lavage à l'eau, l'échantillon est rincé à l'eau distillée puis dégraissé à l'aide de l'acétone et rincé à l'eau distillée de nouveau et finalement séché à l'air.

#### **Les produits utilisés:**

**Tableau (III.2): Les produits chimiques qui sont utilisés dans ce travail**

	La formule chimique	Degré de pureté	La densité	La masse molaire	Société de production
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	97 %	1.84 g/ml	98.07 (g/mol)	Merck
Acide chlorhydrique	HCl	37%	1.18g/ml	35.5 (g/mol)	Merck
Acétone	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	Pure	/	46(g/mol)	Merck
Méthanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	98%	0.645-0.665g/cm <sup>3</sup>	32(g/mol)	Merck
L'eau distillée	$\text{H}_2\text{O}$	Sans sels	1 g/ml	18(g/mol)	-

**Les milieux corrosifs:** On' a deux milieu corrosifs:

- Acide sulfurique 0.5M, préparé à partir d'acide concentré et l'eau distillée.
- Acide chlorhydrique 1M, préparé à partir d'acide concentré et l'eau distillée.

**Les inhibiteurs :**

Sont les composées suivantes: Fc12, Fc13, Fc14, Fc22, Fc23 et Fc24.

Les composés étudiés sont peu solubles dans les solutions acides. Afin de surmonter cette difficulté, nous avons les dissolvons dans des petites quantités de méthanol (05. 11. 12 et 15%).

Deuxième groupe

<b>Fc22</b>	<b>Fc23</b>
2-cyanophenylferrocénylméthylamine	3-cyanophenylferrocénylméthylamine
$C_{18}H_{16}N_2Fe$	$C_{18}H_{16}N_2Fe$
$C_5H_5FeC_5H_4CH_2NH(2-C_6H_4CN)$	$C_5H_5FeC_5H_4CH_2NH(3-C_6H_4CN)$
M=315.847g/mol	M=315.847g/mol
m=4.68g, R=95.5%	R=57%
Recristallisation, Éthanol 95%-eau (2/1)	Recristallisation (Acétone)
Pastilles jaune bouton d'or	Cristaux citrouilles orangé (héraldique)
Point de fusion=128°C	Point de fusion=171°C
R <sub>F</sub> =	R <sub>F</sub> =0.4(Toluène)

<b>Fc24</b>
4-cyanophenylferrocénylméthylamine
$C_{18}H_{16}N_2Fe$
$C_5H_5FeC_5H_4CH_2NH(4-C_6H_4CN)$
M=315.847g/mol
m=4.54g, R=92.7%
Recristallisation, (Éthanol 95%-eau, acétone) (1.1.1)
Cristaux jaune d'or
Point de fusion=132°C

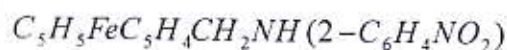
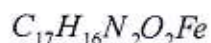
**Choix de la vitesse de balayage:** Après plusieurs essais et d'après des études antérieures, nous avons choisis une vitesse de 30 mV/min, ce qui permet de donner de bons résultats reproductibles sans masquer les phénomènes à étudier.

*Fiches techniques des composés*

*Premier groupe*

**Fc12**

2-nitrophenylferrocènylméthylamine



M=335.847g/mol

m=4.85g/ 6g sel, R=92%

Recristallisation, Éthanol 95%-eau

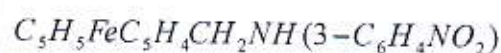
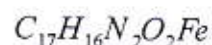
Cristaux rouge cinabres

Point de fusion=110°C

R<sub>F</sub>=0.61(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

**Fc13**

3-nitrophenylferrocènylméthylamine



M=335.847g/mol

m=4.98g, R=95%

Recristallisation, Éthanol 95%-eau

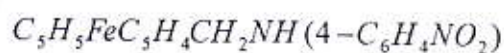
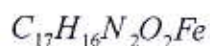
Cristaux rouge alizarine (pigment)

Point de fusion=118°C

R<sub>F</sub>=0.71(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

**Fc14**

4-nitrophenylferrocènylméthylamine



M=335.847g/mol

m=4.926g, R=94%

Recristallisation, Éthanol 95%-eau

Cristaux citrouille orangé

Point de fusion=115°C

R<sub>F</sub>=0.60(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

**Vitesse d'agitation:** Une vitesse minimale d'agitation a été choisie afin d'homogénéiser la solution, d'éviter la destruction de la double couche électrique et éliminer les réactions secondaires.

**Durée de l'expérience:** Le choix de cette durée se fait en fonction du temps nécessaire à la stabilisation du potentiel libre plus le temps qu'il faut pour obtenir  $i = f(E)$ .

**Mesure de potentiel libre:** Les courbes de polarisation sont nécessaires pour la connaissance du potentiel libre. Après différents essais, nous avons opté pour une immersion d'échantillon pendant une durée de 30 min le cas de  $H_2SO_4 0.5M$  et 20 min le cas de  $HCl 1M$ . Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.

**Courbes de polarisation:** Le tracé de ces courbes a été effectué dans un domaine de potentiel correspondant à  $-800 mV/ECS$  jusqu'à  $-200 mV/ECS$ .

Courant maximal :  $+25 mA$  / minimal :  $-25 mA$

**Manipulation des expériences:** A près l'adaptation des conditions expérimentales sur le micro-ordinateur, et la préparation de l'électrode de travail, on verse la solution dans la cellule électrochimique, l'expérience démarre et l'appareil commence à tracer la courbe  $E = f(t)$  suivie par la courbe  $i = f(E)$ , à la fin on trace la droite de Tafel  $\log|i| = E$ .

**Calcul de la vitesse de corrosion:** La vitesse a été calculée à partir de  $i_{corr}$  et l'équivalent gramme du fer en appliquant l'équation (1):


$$V_{corr} (mm/an) = \left[ \frac{i_{corr} (A/cm^2) \times Me(g)}{D(g/cm^3)} \right] \times 3270 \dots \dots \dots (1)$$

Par l'intermédiaire de logiciel Voltmaster1.

$$3270 = 0.01 \times [1 \text{an(en secondes)} / 96497.8]$$

1 Faraday = 96497.8 Coulombs.

**Température des réactions:** Toutes les réactions à été effectués à une température entre 27 et 30°C.



***Chapitre IV:***  
***Résultats expérimentaux et***  
***discussion***

### 1. Le comportement des composés dans la solution de $H_2SO_4$ 0.5M

Au début de l'étude électrochimique qu'on a effectué, il faut établir la courbe de stabilisation de l'acier X70 dans le milieu corrosif  $H_2SO_4$  0.5M dans le but de déterminer le temps de stabilité qui est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre et la courbe de polarisation de l'acier X70 dans le but de déterminer le domaine de potentiel.

Après plusieurs essais, on a obtenu la courbe  $E=f(t)$ , dont on a trouvé que le potentiel se stabilise après 30 min c'est-à-dire que le temps d'immersion fixé pour chaque expérience est de 30 min.

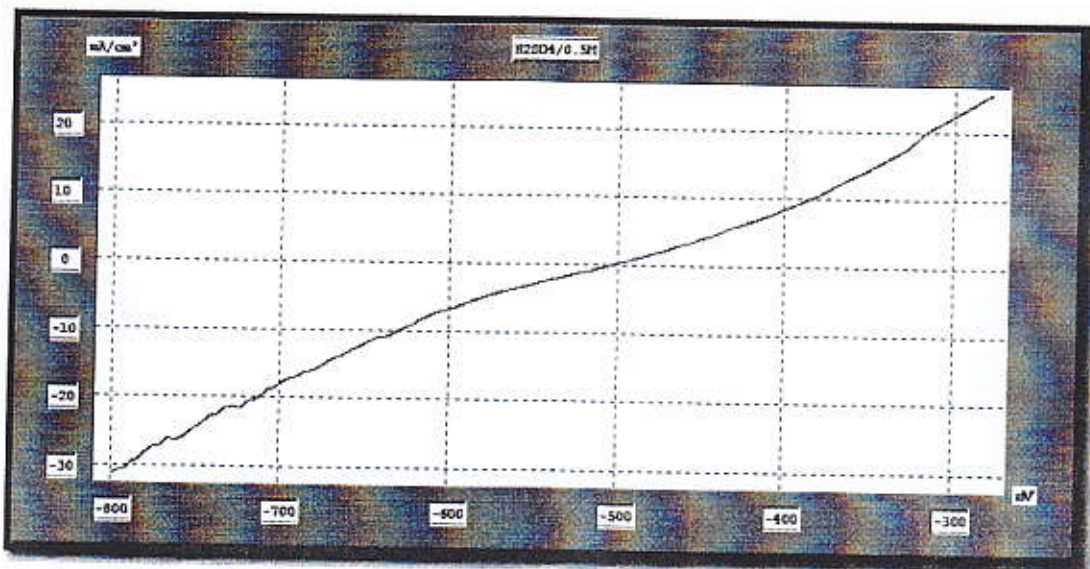


Figure (IV.1): La courbe de polarisation de l'acier X70 dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M

Après plusieurs essais, on a obtenu la courbe  $i=f(E)$  (Figure IV.1), dont on a trouvé que le domaine de potentiel allant de  $-800mV/ECS$  à  $-200mV/ECS$  avec une vitesse de balayage de  $30mV/min$ .

Pour étudier le comportement des composés utilisés dans ce travail, d'abord on étudie le comportement de méthanol que ces composés sont solubilisés dans le méthanol parce que ces composés sont peu soluble dans les solutions acides.

Pour étudier le comportement de méthanol on prépare quatre concentrations (5%, 11%, 12% et 15%) et on précise le comportement par rapport à l'acide.

### 1.1. Le comportement de $H_2SO_4$ 0.5M sans et avec le méthanol

Les deux courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier X70 dans  $H_2SO_4$  0.5M sans et en présence le méthanol à différentes concentrations sont présentées sur la figure suivante.

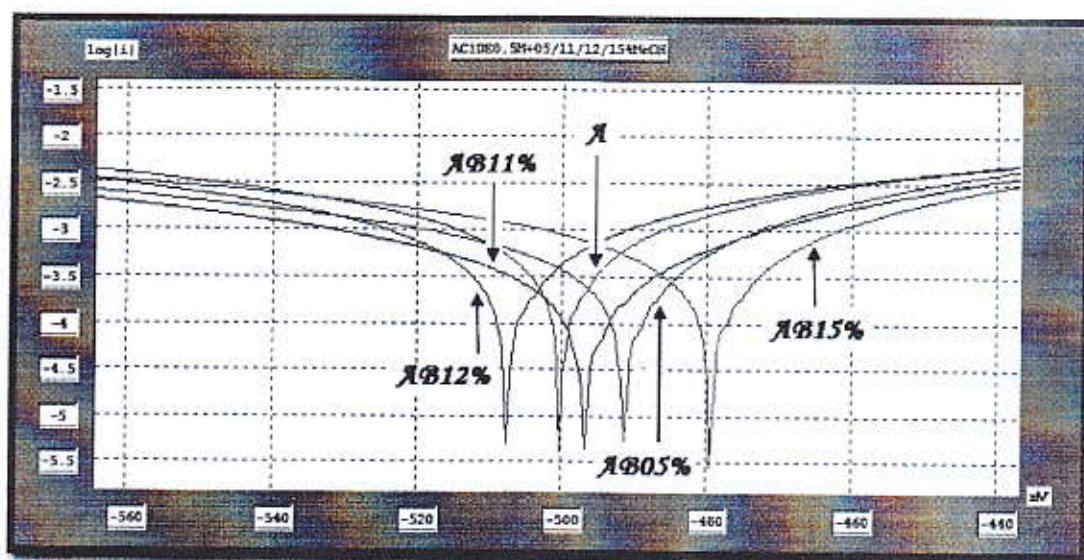


Figure (IV.2): Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  d'une solution de  $H_2SO_4$  0.5M sans et avec le méthanol à différents pourcentages (05, 11, 12, 15%)  
(A: Acide  $H_2SO_4$  0.5M, AB: Acide+méthanol)

**Résultats et discussion:** Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

Tableau (IV.1): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de  $H_2SO_4$  0.5M à différents pourcentages en méthanol (05, 11, 12, 15%)

	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	$IE\%$ (Rp)	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$IE\%$ ( $i_{corr}$ )	$V_{corr}$ (mm/an)	R%	$\beta_o$ (mV)	$\beta_c$ (mV)
$H_2SO_4$ 0.5M	14.92	-	-500.4	0.7781	-	9.101	-	68.4	-77.6
+05%MéOH	23.14	35.52	-491.6	0.4513	42	5.278	42	49.2	-82.7
+11%MéOH	31.3	52.33	-497	0.3462	55.50	4.049	55.51	53.3	-79.3
+12%MéOH	18.31	18.51	-507.7	0.5166	33.60	6.042	33.61	52.9	-57.5
+15%MéOH	17.45	14.50	-479.7	0.6140	21.09	7.181	21.09	60.6	-97.9

Les valeurs de  $R_p$ ,  $E_{corr}$ ,  $V_{corr}$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont extraites à partir des courbes de Tafel.

Les valeurs de  $IE\%(R_p)$ ,  $IE\%(i_{corr})$  et  $R\%$  sont calculées à partir des équations suivantes:

$$R\% = \left[ 1 - \left( \frac{V_{corr}}{V_{corr}^0} \right) \right] \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

$$IE\%(i_{corr}) = \left[ 1 - \left( \frac{i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \right] \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

$$IE\%(R_p) = \left[ 1 - \left( \frac{R_p^0}{R_p} \right) \right] \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

Où:

- $i_{corr}$  et  $i_{corr}^0$  sont les densités du courant de corrosion respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur.
- $V_{corr}$  et  $V_{corr}^0$  sont les vitesses de la corrosion respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur.
- $R_p$  et  $R_p^0$  sont les résistances de polarisation respectivement dans la présence et l'absence de l'inhibiteur.

D'après les courbes obtenues et les valeurs qu'on a conclues dans le tableau on observe:

- Quand on ajoute le méthanol au acide, on observe la diminution de la densité du courant de corrosion ( $i_{corr}$ ): (0.7781 -- 0.3462 mA/cm<sup>2</sup>).
- Dans les concentrations (5, 11 et 15%) on observe que les courbes sont déplacé vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).
- Dans la concentration (12%) on observe que la courbe se déplace vers les valeurs positives (déplacement anodique).
- La meilleur concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 11%, (R=55.5%).



**Résultats :**

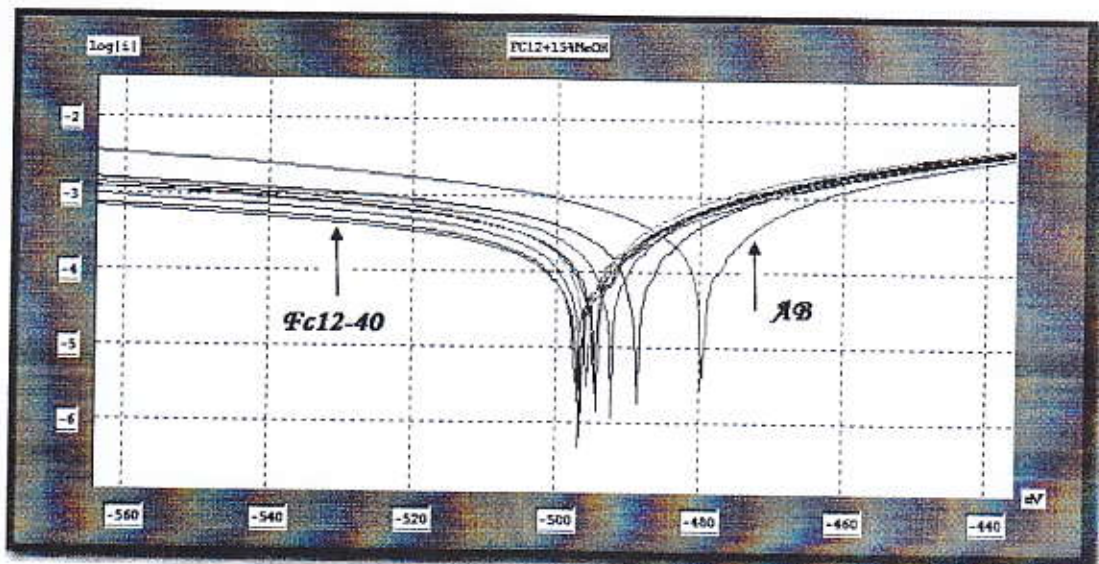
Le déplacement anodique des courbes montre que le méthanol à (5, 11 et 15%) est déposé sur les sites anodiques de la surface de métal et en l'inhibant, donc le méthanol se comporte comme un inhibiteur anodique dans ces concentrations.

Le déplacement cathodique des courbes montre que le méthanol à 12% est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant, donc le méthanol se comporte comme un inhibiteur cathodique dans ces concentrations.

**1.2: Le comportement des composés de premier groupe**

**1.2.1: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc12**

En étudiant l'effet inhibiteur de Fc12 dans les concentrations de 10 à 80ppm et on a obtenue les courbes suivantes:



**Figure (IV.3):** Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  à différentes concentrations de Fc12 dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M

**Résultats et discussion:** Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

**Tableau (IV.2):** Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc12 dans la solution  $H_2SO_4 0.5M$

Fc12	$R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% ( $i_{corr}$ )	$V_{corr}$ (mm/an)	R%	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)
10ppm	24.37	28.39	-488.9	0.3708	39.61	4.336	39.61	46	-91.4
20ppm	29.66	41.16	-494.6	0.3979	35.19	4.654	35.19	51	-139.4
30ppm	35.71	51.13	-496.6	0.3523	42.62	4.120	42.62	53.3	-155.7
40ppm	53.07	67.11	-496.8	0.2652	56.80	3.102	56.80	48.8	-172
50ppm	29.70	41.24	-494.9	0.4063	33.82	4.752	33.82	53.8	-145.3
60ppm	43.77	60.13	-497.2	0.2763	55	3.232	55	47.1	-154.8
70ppm	25.54	31.67	-492.6	0.4513	26.50	5.278	26.50	52.2	-146.2
80ppm	26.95	35.25	-495.9	0.3948	35.70	4.618	35.69	48.4	-125.8

D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

- Quand on ajoute Fc12 à la solution on observe une diminution de  $i_{corr}$  :  
(0.6140 -- 0.2652mA/cm<sup>2</sup>).
- Dans toutes les concentrations, on observe que les courbes sont déplacé vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).

La meilleur concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 40ppm, (R=56.80%).

**Résultats:** Le déplacement cathodique des courbes montre que Fc12 est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant donc le composé Fc12 se comporte comme un inhibiteur cathodique.

### 1.2.2: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc13

En étudiant l'effet inhibiteur de Fc13 dans les concentrations de 10 à 80ppm et on a obtenue les courbes suivantes:

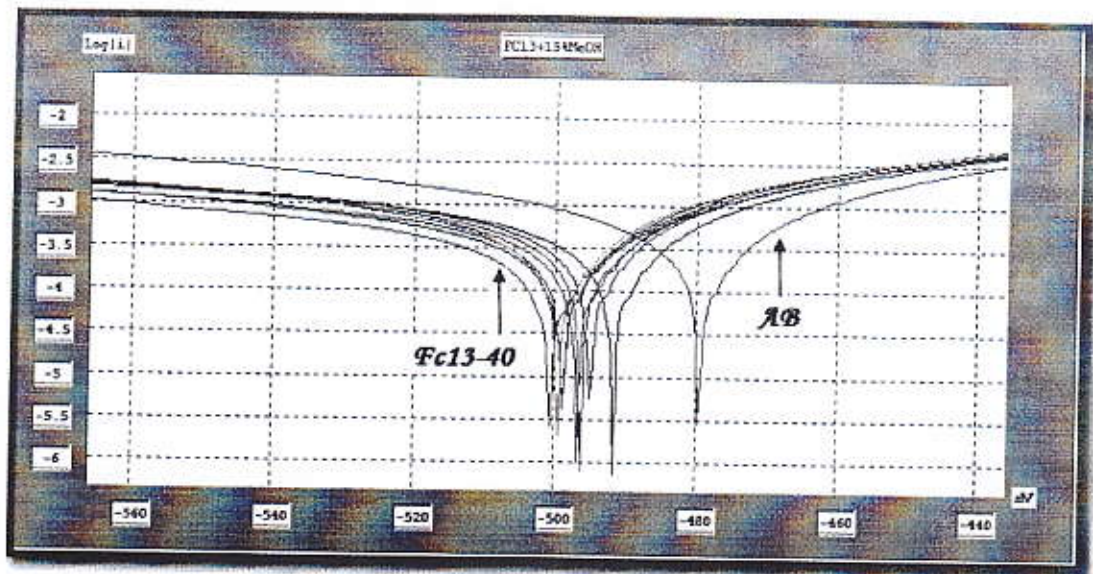


Figure (IV.4): Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  à différentes concentrations de Fc13 dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M

Résultats et discussion: Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

Tableau (IV.3): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc13 dans la solution  $H_2SO_4$  0.5M

Fc13	Rp (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% (i <sub>corr</sub> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R%	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)
10ppm	23.99	27.26	-492.0	0.4353	29.10	5.092	29.09	50.3	-101.6
20ppm	22.17	21.29	-495.2	0.4559	25.75	5.332	25.74	51.9	-100
30ppm	24.54	28.89	-497.1	0.4386	28.56	5.129	28.57	52.6	-104.9
40ppm	34.41	49.28	-500.9	0.3666	40.29	4.288	40.28	52.7	-150.2
50ppm	27.12	35.65	-499.2	0.4273	30.40	4.998	30.39	51.6	-133.8
60ppm	24.55	28.92	-499.1	0.5545	09.69	6.485	09.69	60.1	-187.9
70ppm	23.19	24.75	-496.5	0.6054	01.40	7.080	01.40	61.8	-164.9
80ppm	23.13	24.55	-499.8	0.5447	11.28	6.371	11.27	59.7	-122.9

D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

- Quand on ajoute Fc13 à la solution on observe une diminution de  $i_{corr}$  : (0.6140 -- 0.3666mA/cm<sup>2</sup>).
- Dans toutes les concentrations, on observe que les courbes sont déplacées vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).

La meilleure concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 40ppm, ( $R=40.28\%$ ).

**Résultats:** Le déplacement cathodique des courbes montre que Fc13 est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant donc le composé Fc13 se comporte comme un inhibiteur cathodique.

### 1.2.3: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc14

En étudiant l'effet inhibiteur de Fc14 dans les concentrations de 10 à 80ppm et on a obtenu les courbes suivantes:

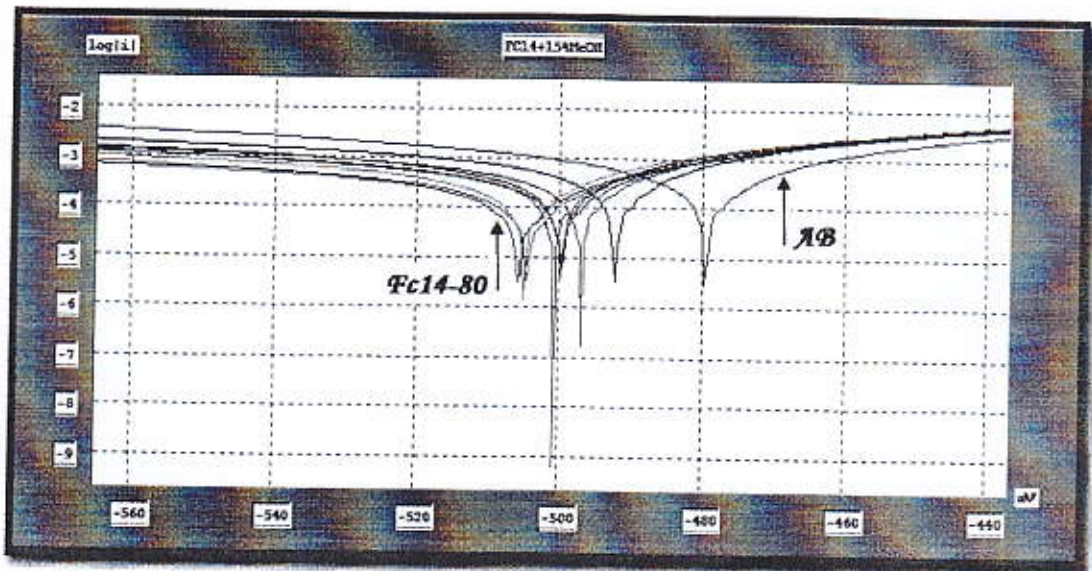


Figure (IV.5): Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  à différentes concentrations de Fc14 dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M

**Résultats et discussion:** Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

**Tableau (IV.4):** Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc14 dans la solution  $H_2SO_4$  0.5M

Fc14	Rp (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% (i <sub>corr</sub> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R%	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)
10ppm	21.19	17.64	-492.3	0.5577	09.17	6.522	09.17	55.7	-115.3
20ppm	23.54	25.87	-500.0	0.5034	18.01	5.887	18.01	57.8	-136.3
30ppm	23.90	26.98	-497.1	0.4580	25.40	5.357	25.40	53.5	-132.3
40ppm	25.78	32.31	-500.9	0.4918	19.89	5.752	19.89	57.9	-171.3
50ppm	32.22	45.84	-505.0	0.4626	24.65	5.410	24.66	60.2	-205.8
60ppm	29.26	40.36	-499.8	0.4152	32.37	4.856	32.37	52.5	-138.9
70ppm	25.54	31.67	-492.6	0.4513	26.50	5.278	26.50	52.2	-146.2
80ppm	26.95	35.25	-495.9	0.3948	35.70	4.618	35.69	48.4	-125.8

D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

- Quand on ajoute Fc14 à la solution on observe une diminution de  $i_{corr}$  :  
(0.6140 -- 0.3948mA/cm<sup>2</sup>).
- Dans toutes les concentrations, on observe que les courbes sont déplacées vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).

La meilleure concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 80ppm, (R=35.69%).

**Résultats:** Le déplacement cathodique des courbes montre que Fc14 est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant donc le composé Fc14 se comporte comme un inhibiteur cathodique.

#### 1.2.4: Comparaison entre les composés de premier groupe

Pour simplifier la comparaison entre les composés du premier groupe, on trace la variation de rendement (R) en fonction des concentrations des composés. Figure (IV.6)

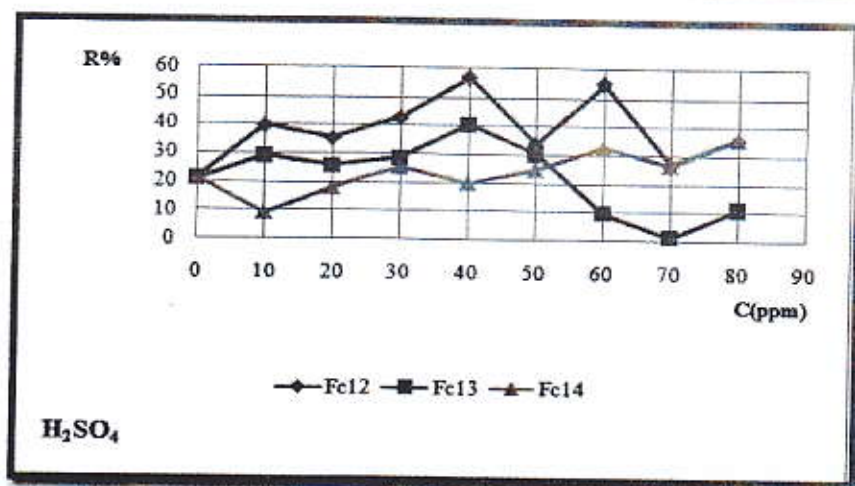


Figure (IV.6): Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M

En comparant l'effet inhibiteur des composés Fc12, Fc13 et Fc14, on remarque que Fc12 a le meilleur pouvoir inhibiteur (56.80% à 40ppm) dans la solution  $H_2SO_4$  0.5M.

### 1.3: Le comportement des composés de deuxième groupe

#### 1.3.1: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc22

En étudiant l'effet inhibiteur de Fc22 dans les concentrations de 10 à 80ppm et on a obtenu les courbes suivantes:

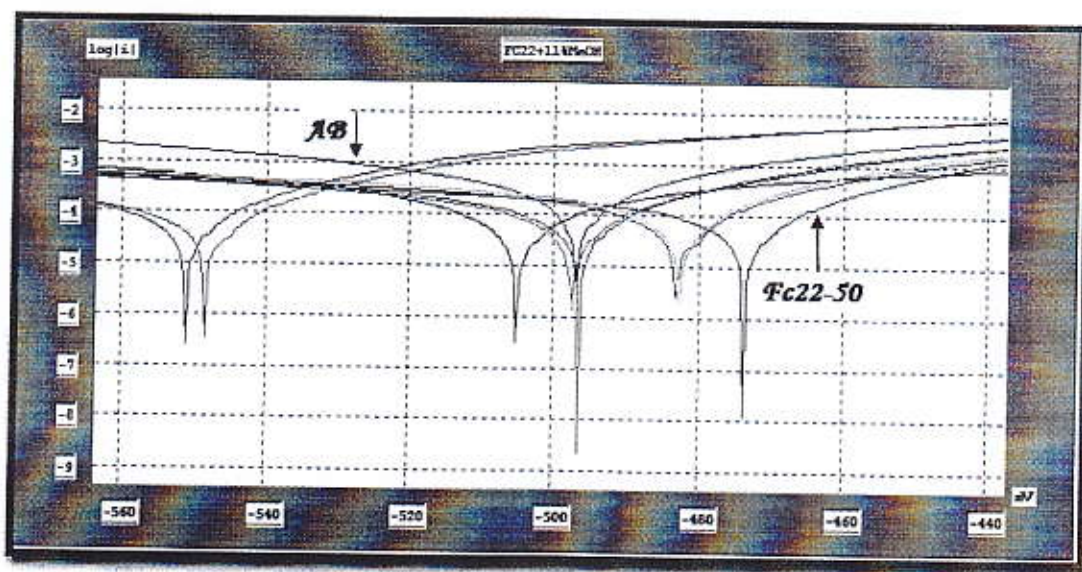


Figure (IV.7): Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  à différentes concentrations de Fc22 dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M

**Résultats et discussion:** Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

**Tableau (IV.5):** Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc22 dans la solution  $H_2SO_4$  0.5M

Fc22	Rp (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% (i <sub>corr</sub> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R%	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)
10ppm	91.96	65.96	-505.4	0.0756	78.16	0.884	78.16	40.8	-41.1
20ppm	82.68	62.14	-483.1	0.0879	74.61	1.028	74.58	31.8	-62.1
30ppm	84.76	63.07	-496.6	0.1141	67.04	1.335	67.02	39.5	-84.9
40ppm	82.30	61.96	-497.7	0.1190	65.62	1.392	65.62	40	-100.4
50ppm	89.32	64.95	-473.8	0.0652	81.17	0.762	81.18	25.3	-53.9
60ppm	67.44	53.58	-482.7	0.1078	68.86	1.261	68.85	31.6	-65.2
70ppm	94.40	66.84	-548.4	0.0696	79.89	0.814	79.89	28.9	-56.4
80ppm	85.61	63.43	-551.2	0.0811	76.57	0.948	76.58	29.7	-63

D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

- Quand on ajoute Fc22 à la solution on observe une diminution de  $i_{corr}$  :  
(0.3462 -- 0.0652mA/cm<sup>2</sup>).
- Dans les concentrations (20, 30, 50, et 60ppm) on observe que les courbes sont déplacées vers les valeurs positives (déplacement anodique).
- Dans les concentrations (10, 40, 70 et 80ppm) on observe que les courbes sont déplacées vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).

La meilleure concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 50ppm, (R=81.18%).

### Résultats :

Le déplacement anodique des courbes montre que Fc22 est déposé sur les sites anodiques de la surface de métal et en l'inhibant. Donc se comporte comme un inhibiteur anodique.

Le déplacement cathodique des courbes montre que Fc22 est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant donc se comporte comme un inhibiteur cathodique.

### 1.3.2: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc23

En étudiant l'effet inhibiteur de Fc23 dans les concentrations de 10 à 80ppm et on a obtenue les courbes suivantes:

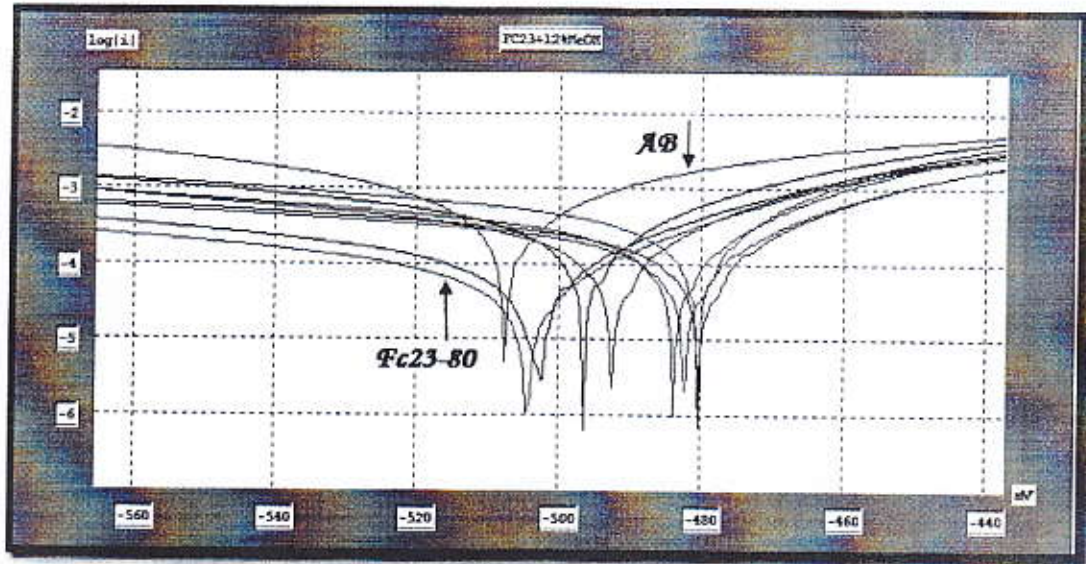


Figure (IV.8): Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  à différentes concentrations de Fc23 dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M

**Résultats et discussion:** Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

Tableau (IV.6): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc23 dans la solution  $H_2SO_4$  0.5M

Fc23	Rp (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% (i <sub>corr</sub> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R%	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)
10ppm	35.07	47.79	-496.6	0.3255	37	3.807	37	48.1	-106.9
20ppm	52.20	64.92	-492.5	0.1526	70.46	1.784	70.47	34.2	-69.2
30ppm	41.69	56.08	-484.1	0.1444	72.04	1.689	72.04	29.3	-65.3
40ppm	29.74	38.43	-480.5	0.1987	61.53	2.324	61.53	27.3	-58.6
50ppm	180.10	89.83	-502.5	0.0548	89.39	0.641	89.39	24.5	-51
60ppm	57.63	68.22	-480.3	0.1056	79.56	1.234	79.57	27.4	-56.3
70ppm	62.27	70.59	-482.3	0.1074	79.21	1.256	79.21	29.7	-63.4
80ppm	149.14	87.72	-504.6	0.0539	89.56	0.630	89.57	31.6	-73.1



D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

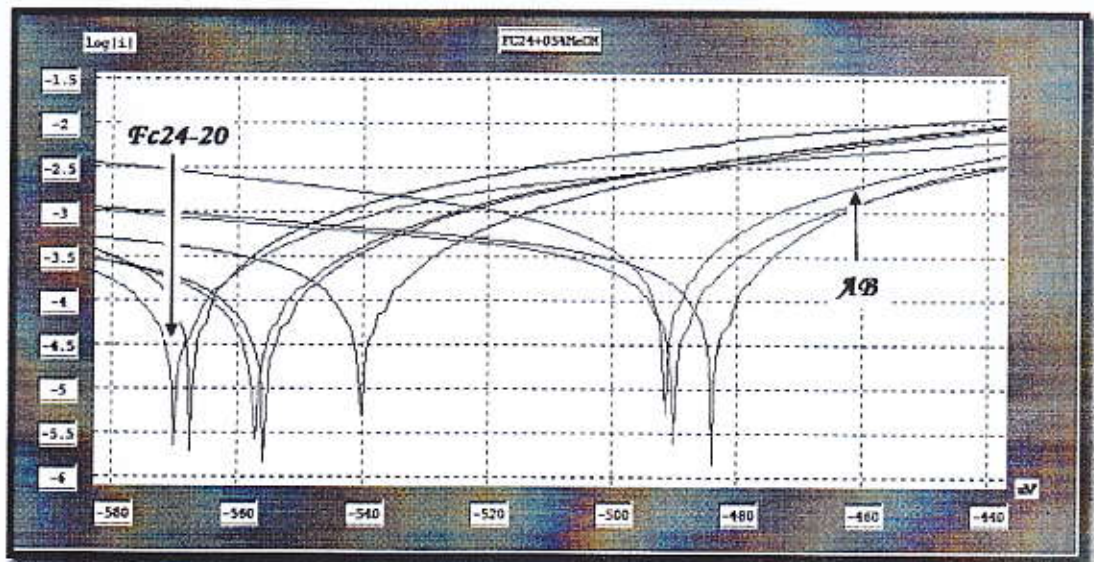
- Quand on ajoute Fc23 à la solution on observe une diminution de  $i_{\text{corr}}$  :  
(0.5166 -- 0.0539mA/cm<sup>2</sup>).
- Dans toutes les concentrations, on observe que les courbes sont déplacées vers les valeurs positives (déplacement anodique).

La meilleure concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 80ppm, (R=89.57%).

**Résultats:** Le déplacement anodique des courbes montre que Fc23 est déposé sur les sites anodiques de la surface de métal et en l'inhibant donc le composé Fc23 se comporte comme un inhibiteur anodique.

### 1.3.3: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc24

En étudiant l'effet inhibiteur de Fc24 dans les concentrations de 10 à 80ppm et on a obtenu les courbes suivantes:



**Figure (IV.9):** Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  à différentes concentrations de Fc24 dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M

**Résultats et discussion:** Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

**Tableau (IV.7):** Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc24 dans la solution  $H_2SO_4$  0.5M

Fc24	Rp (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% (i <sub>corr</sub> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R%	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)
10ppm	28.50	18.80	-567.7	0.1485	67.09	1.736	67.11	28.1	-40.3
20ppm	57.34	59.64	-570.3	0.1106	75.49	1.294	75.48	31.6	-47.6
30ppm	63.28	63.43	-557.5	0.1112	75.36	1.300	75.37	31.8	-62.1
40ppm	68.49	66.21	-556.0	0.1111	75.38	1.299	75.38	32.4	-65.3
50ppm	32.69	29.21	-540.3	0.1701	62.31	1.989	62.31	35.1	-76.7
60ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
70ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80ppm	41.79	44.63	-490.2	0.1866	58.65	2.183	58.64	34.6	-82.2

D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

- Quand on ajoute Fc24 à la solution on observe une diminution de  $i_{corr}$  :  
(0.4513 -- 0.1106mA/cm<sup>2</sup>).
- Dans les concentrations (10, 20 et 30ppm) on observe que les courbes sont déplacées vers les valeurs négatives (déplacement cathodique) et à 80ppm on observe que la courbe se déplace vers les valeurs positives (déplacement anodique).

La meilleure concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 20ppm, (R=75.48%).

#### **Résultats:**

Le déplacement anodique des courbes montre que Fc24 est déposé sur les sites anodiques de la surface de métal et en l'inhibant. Donc se comporte comme un inhibiteur anodique.

Le déplacement cathodique des courbes montre que Fc24 est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant. Donc se comporte comme un inhibiteur cathodique.

### 1.3.4: Comparaison entre les composés de deuxième groupe

Pour simplifier la comparaison entre les composés du deuxième groupe, on trace la variation de rendement (R) en fonction des concentrations des composés. Figure (IV.10)

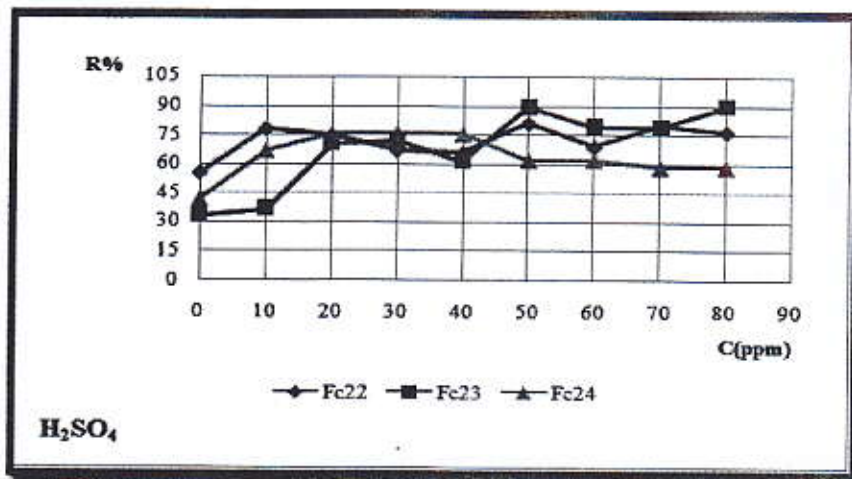
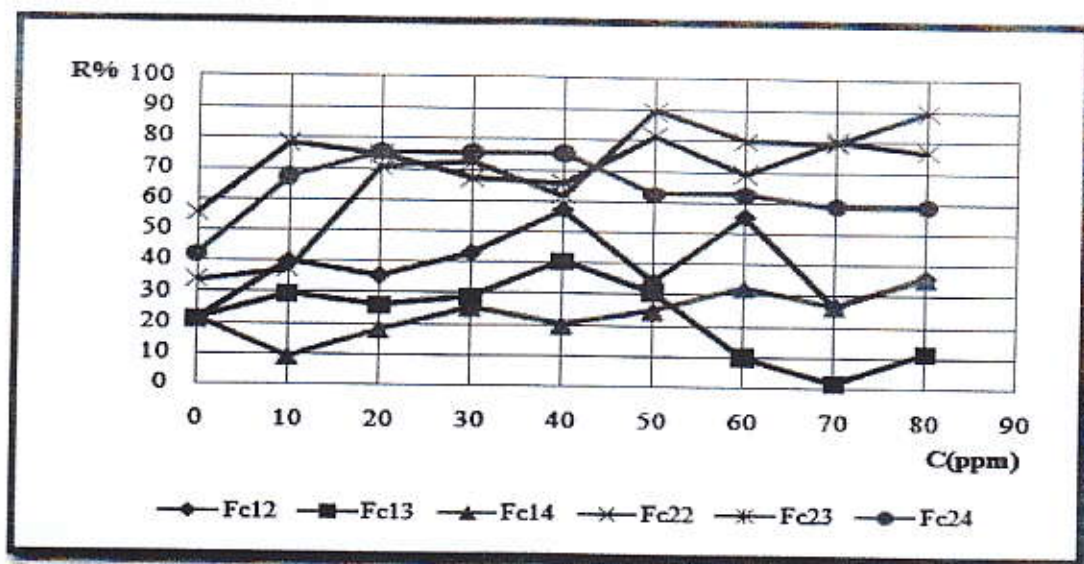


Figure (IV.10): Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M

En comparant l'effet inhibiteur des composés Fc22, Fc23 et Fc24, on remarque que Fc23 a le meilleur pouvoir inhibiteur (89.57% à 80ppm) dans la solution  $H_2SO_4$  0.5M, mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc24 (75.48% à 20ppm) comme un bon inhibiteur.

### 1.3.5: Comparaison entre les six composés dans la solution $H_2SO_4$ 0.5M

Pour simplifier la comparaison entre les six composés dans la solution  $H_2SO_4$  0.5M, on trace la variation de rendement (R) en fonction des concentrations des composés. Figure (IV.11)



*Figure (IV.11): Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13, Fc14, Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M*

D'après tous les résultats obtenus et les observations présentes, on conclut que:

- Le meilleur composé dans le premier groupe c'est Fc12 (56.80% à 40ppm).
- Le meilleur composé dans le deuxième groupe c'est Fc23 (89.57% à 80ppm).

Mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc24 (75.48% à 20ppm) comme un bon inhibiteur dans ce milieu.

## 2. Le comportement des composés dans la solution de HCl 1M

Au début de l'étude électrochimique qu'on a effectué dans ce milieu, il faut établir la courbe de stabilisation de l'acier X70 dans le milieu corrosif HCl 1M dans le but de déterminer le temps de stabilité qui est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre et la courbe de polarisation de l'acier X70 dans le but de déterminer le domaine de potentiel.

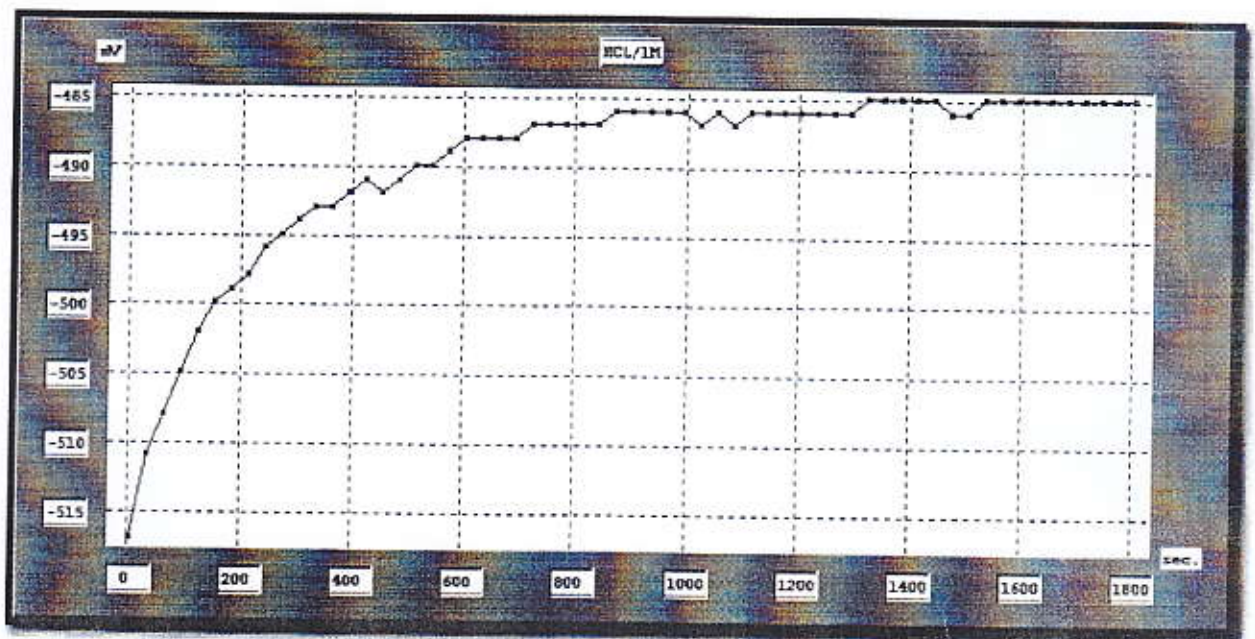


Figure (IV. 12): La courbe de stabilisation de l'acier X70 dans une solution de HCl 1M

Après plusieurs essais, on a obtenu la courbe  $E=f(t)$  (Figure IV.12), dont on a trouvé que le potentiel se stabilise après 20 min c'est-à-dire que le temps d'immersion fixé pour chaque expérience est de 20 min.

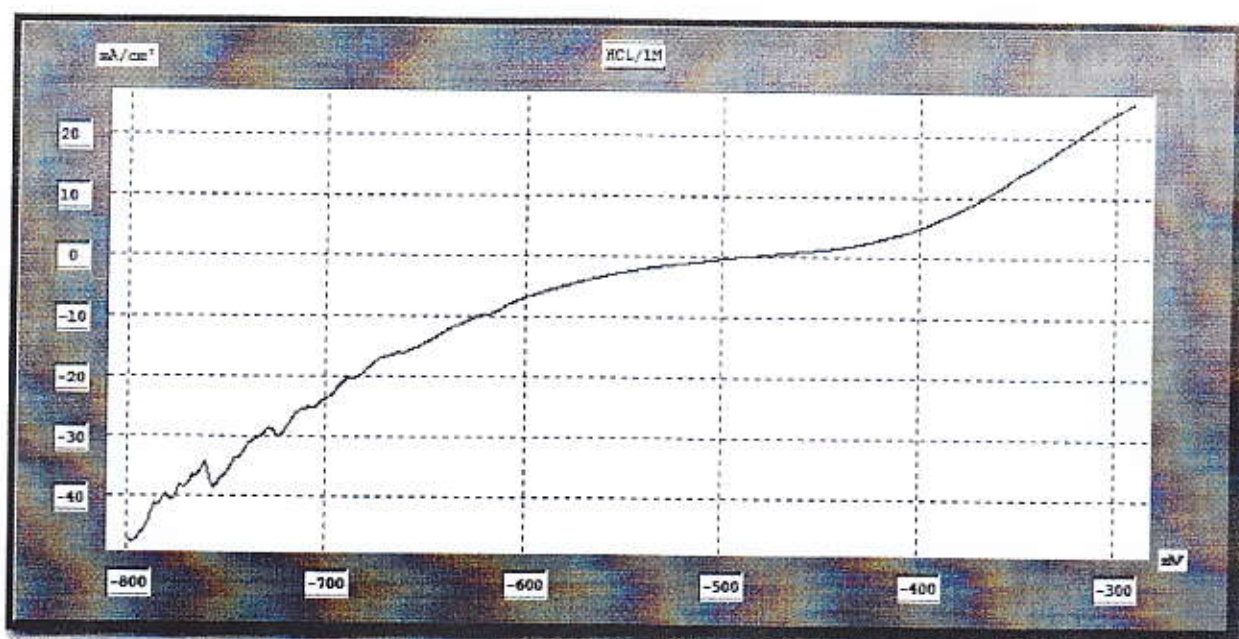


Figure (IV.13): La courbe de polarisation de l'acier X70 dans une solution de HCl 1M

Après plusieurs essais, on a obtenu la courbe  $i=f(E)$  (Figure IV.13), dont on a trouvé que le domaine de potentiel allant de  $-800\text{mV/ECS}$  à  $-200\text{mV/ECS}$  avec une vitesse de balayage de  $30\text{mV/min}$ .

### 2.1. Comportement de HCl 1M sans et avec le méthanol

Les deux courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier X70 dans HCl 1M sans méthanol et avec le méthanol sont présentées sur la figure suivante.

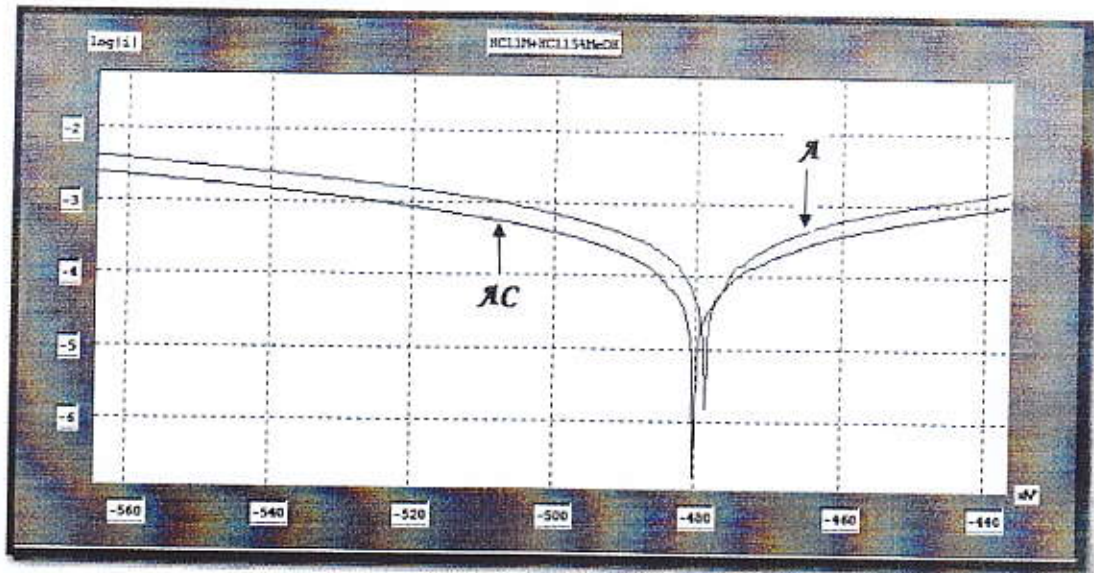


Figure (IV.14): Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  d'une solution de HCl 1M sans et avec le méthanol 15% (A: Acide HCl 1M, AC: Acide+méthanol 15%)

Résultats et discussion: Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

Tableau (IV.8): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de HCl 1M sans et avec le méthanol 15%

	Rp (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% (i <sub>corr</sub> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R%	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)
HCl 1M	32.41	-	-478.9	0.2342	-	2.739	-	48	-46.7
+15%MéOH	60.73	46.63	-480.4	0.1331	43.17	1.557	43.15	47.7	-44.8

D'après les courbes obtenues et les valeurs qu'on a conclues dans le tableau on observe:

- Quand on ajoute le méthanol au acide, on observe la diminution de la densité du courants de corrosion (  $i_{corr}$  ): (0.2342 -- 0.1331 mA/cm<sup>2</sup>).
- À 15% de méthanol on observe que la courbe se déplace vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).
- À 15% de méthanol, la vitesse de corrosion est diminuée jusqu'à 1.557mm/an.

Résultat : Le méthanol joue le rôle d'un inhibiteur cathodique.

## 2.2: Le comportement des composés de premier groupe

### 2.2.1: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc12

En étudiant l'effet inhibiteur de Fc12 dans les concentrations de 10 à 80ppm et on a obtenue les courbes suivantes:

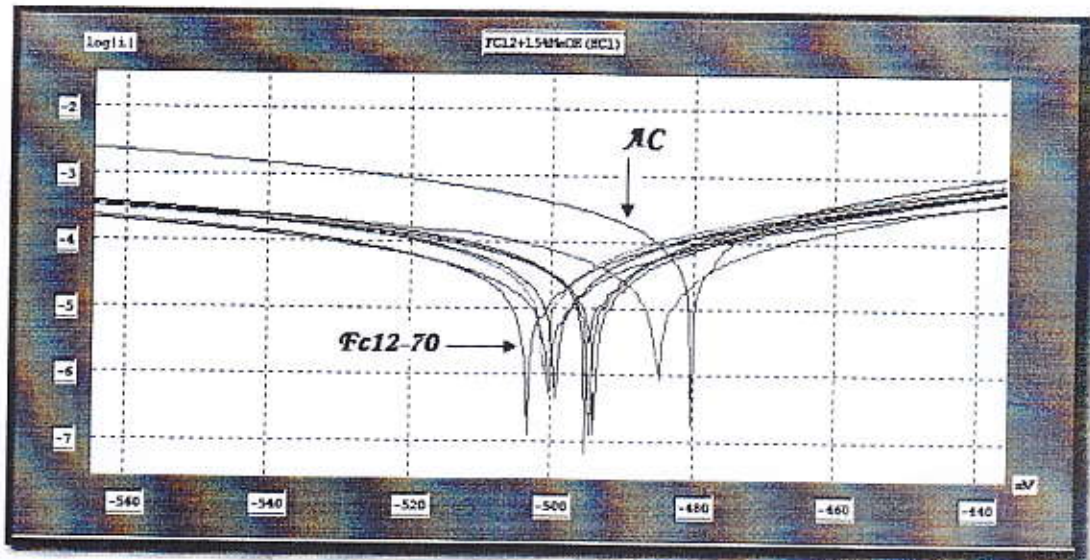


Figure (IV.15): Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  à différentes concentrations de Fc12 dans une solution de HCl 1M

**Résultats et discussion:** Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

Tableau (IV.9): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc12 dans la solution HCl 1M

Fc12	Rp (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% (i <sub>corr</sub> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R%	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)
10ppm	205.67	70.47	-485.2	0.0408	69.35	0.477	69.36	45.6	-53
20ppm	213.48	71.55	-499.5	0.0432	67.54	0.506	67.50	45.5	-55.2
30ppm	208.32	70.84	-494.1	0.0400	69.94	0.468	69.94	45	-56.2
40ppm	192.75	68.49	-494.8	0.0413	68.97	0.483	68.97	44.1	-56.1
50ppm	154.61	60.72	-501.2	0.0395	70.32	0.462	70.32	40.6	-47.7
60ppm	184.45	67.07	-495.2	0.0478	64.09	0.559	64.09	45.7	-56.3
70ppm	256.19	76.29	-503.6	0.0222	83.32	0.260	83.30	33.1	-38
80ppm	286.18	78.78	-500.4	0.0234	82.42	0.274	82.40	39.8	-49.2



D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

- Quand on ajoute Fc12 à la solution on observe une diminution de  $i_{corr}$  : (0.1331-- 0.0222mA/cm<sup>2</sup>).
- Dans toutes les concentrations, on observe que les courbes sont déplacées vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).

La meilleure concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 70ppm, (R=83.30%).

**Résultats :** Le déplacement cathodique des courbes montre que Fc12 est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant donc le composé Fc12 se comporte comme un inhibiteur cathodique.

### 2.2.2: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc13

En étudiant l'effet inhibiteur de Fc13 dans les concentrations de 10 à 80ppm et on a obtenu les courbes suivantes:

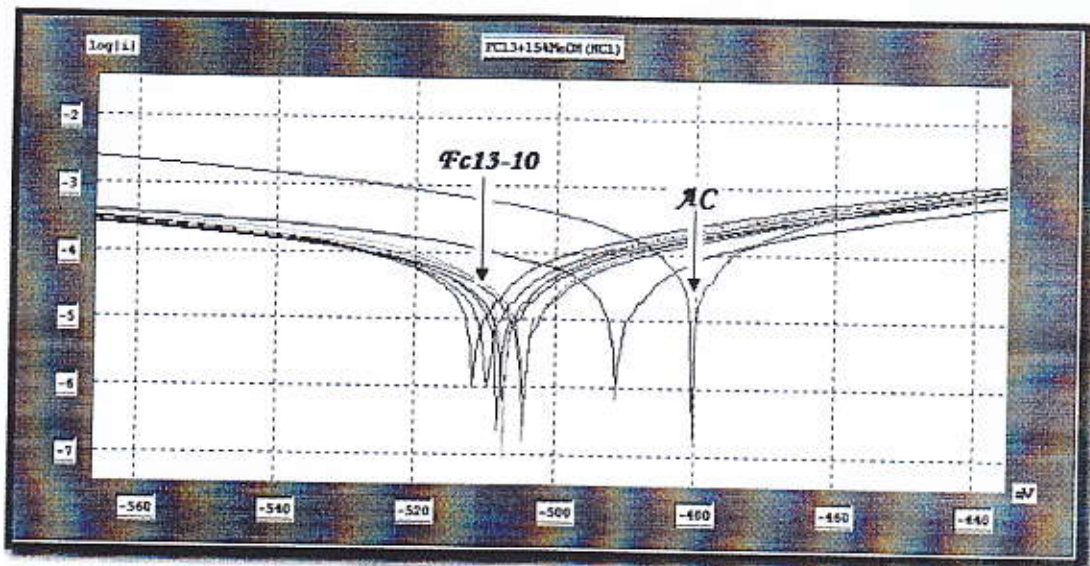


Figure (IV.16): Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  à différentes concentrations de Fc13 dans une solution de HCl 1M

**Résultats et discussion:** Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

**Tableau (IV.10):** Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc13 dans la solution HCl M.

Fc13	Rp (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% (i <sub>corr</sub> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R%	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)
10ppm	205.20	70.40	-504.7	0.0240	81.96	0.281	81.95	29.9	-34.8
20ppm	209.41	71	-507.5	0.0401	69.87	0.469	69.87	44.9	-53.8
30ppm	163.82	62.92	-511.7	0.0424	68.14	0.496	68.14	39	-43.8
40ppm	176.45	65.58	-509.8	0.0393	70.47	0.460	70.45	40	-48.4
50ppm	161.41	62.37	-507.3	0.0417	68.67	0.487	68.72	38	-36.6
60ppm	182.12	66.65	-508.2	0.0393	70.47	0.460	70.45	40.8	-49.6
70ppm	166.32	63.48	-491.3	0.0509	61.76	0.595	61.78	45.9	-59.2
80ppm	194.37	68.75	-504.6	0.0507	61.91	0.593	61.91	50.1	-65.1

D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

- Quand on ajoute Fc13 à la solution on observe une diminution de  $i_{corr}$  :  
(0.1331-- 0.0240mA/cm<sup>2</sup>).
- Dans toutes les concentrations, on observe que les courbes sont déplacées vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).

La meilleure concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 10ppm, (R=81.95%).

**Résultats:** Le déplacement cathodique des courbes montre que Fc13 est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant donc le composé Fc13 se comporte comme un inhibiteur cathodique.

### 2.2.3: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc14

En étudiant l'effet inhibiteur de Fc14 dans les concentrations de 10 à 80ppm et on a obtenu les courbes suivantes:

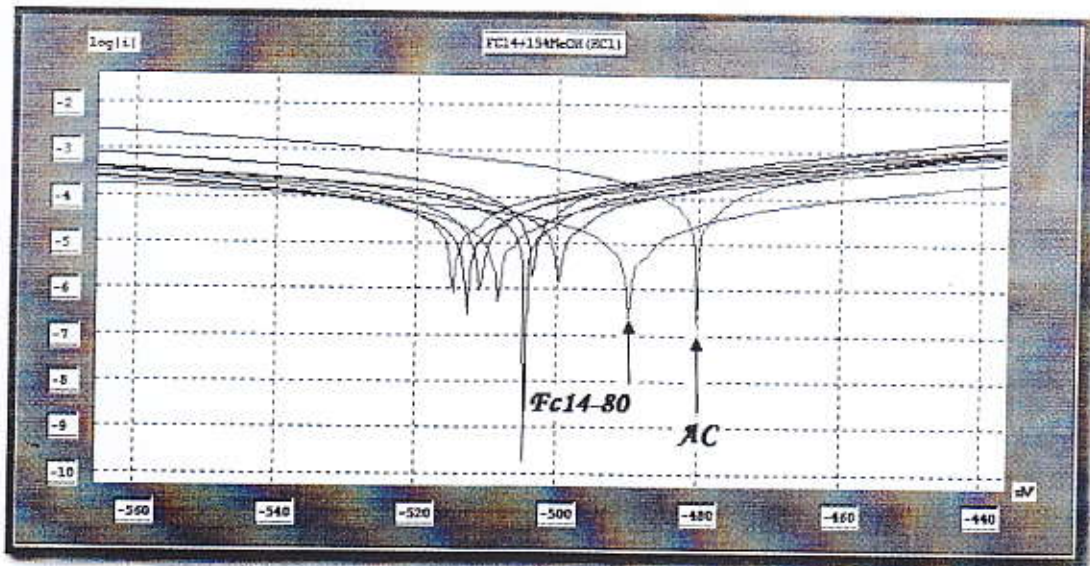


Figure (IV.17): Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  à différentes concentrations de Fc14 dans une solution de HCl 1M

**Résultats et discussion:** Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

Tableau (IV.11): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc14 dans la solution HCl 1M

Fc14	Rp (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% (i <sub>corr</sub> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R%	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)
10ppm	86.12	29.48	-503.7	0.0714	46.35	0.836	46.30	33.8	-35.3
20ppm	149.03	59.25	-504.7	0.0384	71.15	0.449	71.16	34.9	-35
30ppm	123.32	50.75	-515.0	0.0397	70.17	0.464	70.19	34.3	-37.1
40ppm	151.41	59.89	-500.0	0.0418	68.59	0.489	68.59	37.1	-42.9
50ppm	176.51	65.59	-513.1	0.0386	71	0.451	71.03	42.2	-48.6
60ppm	148.18	59.01	-511.2	0.0453	66	0.529	66.02	39.1	-41.5
70ppm	217.92	72.13	-508.6	0.0244	81.67	0.285	81.69	36.7	-41.6
80ppm	452.10	86.56	-490.1	0.0214	83.92	0.250	83.94	48.9	-62.2

D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

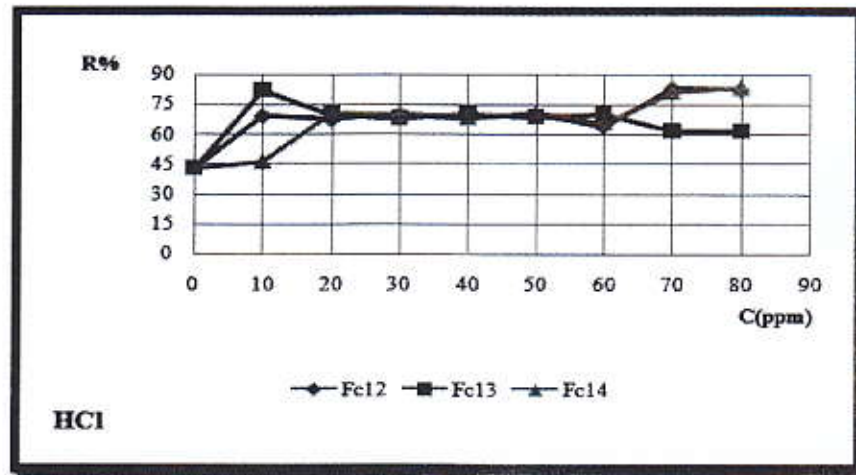
- Quand on ajoute Fc14 à la solution on observe une diminution de  $i_{corr}$  : (0.1331-- 0.0214mA/cm<sup>2</sup>).
- Dans toutes les concentrations, on observe que les courbes sont déplacées vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).

La meilleure concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 80ppm, (R=83.94%).

**Résultats:** Le déplacement cathodique des courbes montre que Fc14 est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant donc le composé Fc14 se comporte comme un inhibiteur cathodique.

### 2.2.4: Comparaison entre les composés de premier groupe

Pour simplifier la comparaison entre les composés du premier groupe, on trace la variation de rendement (R) en fonction des concentrations des composés. Figure (IV.18)



**Figure (IV.18):** Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de HCl 1M

En comparant l'effet inhibiteur des composés Fc12, Fc13 et Fc14, on remarque que Fc14 a le meilleur pouvoir inhibiteur (83.94% à 80ppm) dans la solution HCl 1M, mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc13 (81.95% à 10ppm) comme un bon inhibiteur.

## 2.3: Le comportement des composés de deuxième groupe

### 2.3.1: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc22

En étudiant l'effet inhibiteur de Fc22 dans les concentrations de 10 à 80ppm et on a obtenue les courbes suivantes:

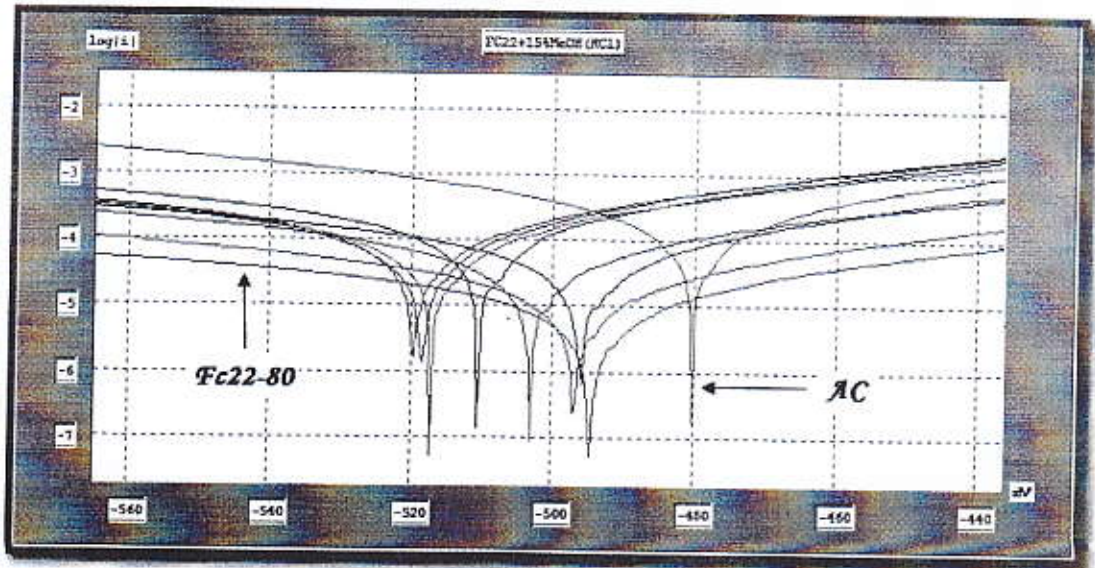


Figure (IV.19): Superposition des courbes de Tafel de Fc22 dans une solution de HCl 1M

Résultats et discussion: Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

Tableau (IV.12): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc22 dans la solution HCl 1M

Fc22	Rp (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% (i <sub>corr</sub> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R%	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)
10ppm	102.65	40.83	-510.6	0.0742	44.25	0.867	44.31	39.5	-47.9
20ppm	134.18	54.74	-518.7	0.0745	44.02	0.872	44	46.8	-68.4
30ppm	106.94	43.21	-519.9	0.0788	40.79	0.922	40.78	48.1	-59.5
40ppm	135.73	55.25	-517.3	0.0878	34.03	1.026	34.10	58	-77.8
50ppm	230.66	73.67	-496.3	0.0471	64.61	0.551	64.61	55.8	-72.4
60ppm	243.02	75.01	-503.5	0.0231	82.64	0.270	82.65	34.2	-37.9
70ppm	735.62	91.74	-497.1	0.0125	90.61	0.146	90.62	47.3	-54
80ppm	1280	95.25	-494.9	0.0085274	93.59	0.100	93.57	53.9	-69.5

D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

- Quand on ajoute Fc22 à la solution on observe une diminution de  $i_{corr}$  (0.1331-- 0.0085274mA/cm<sup>2</sup>).

- Dans toutes les concentrations, on observe que les courbes sont déplace vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).

La meilleur concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 80ppm, (R=93.57%).

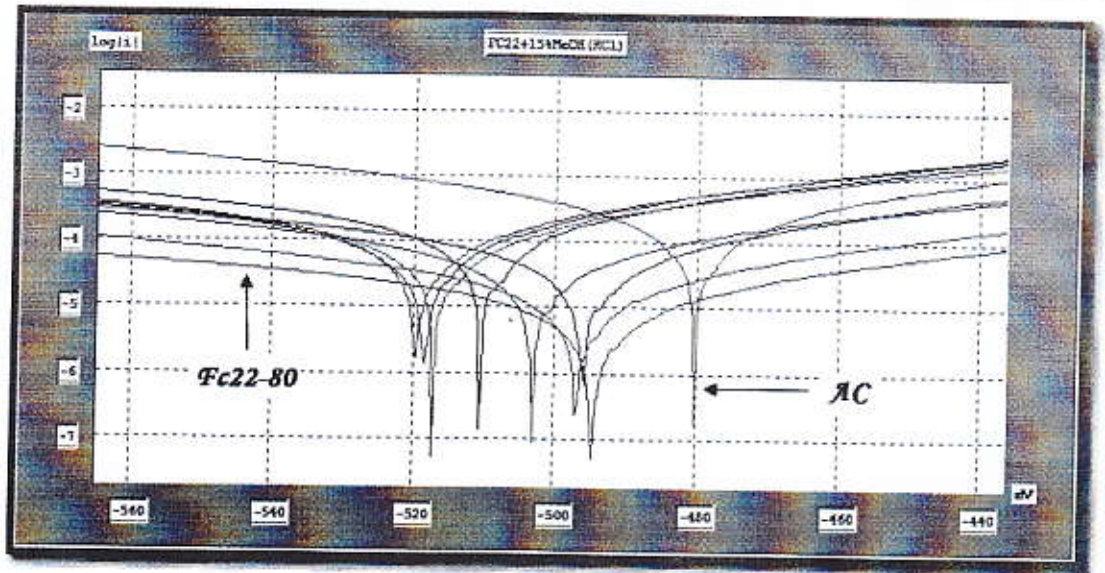


Figure (IV.19): Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  à différentes concentrations de Fc22 dans une solution de HCl 1M

Résultats et discussion: Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

Tableau (IV.12): Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc22 dans la solution HCl 1M

Fc22	Rp (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% (i <sub>corr</sub> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R%	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)
10ppm	102.65	40.83	-510.6	0.0742	44.25	0.867	44.31	39.5	-47.9
20ppm	134.18	54.74	-518.7	0.0745	44.02	0.872	44	46.8	-68.4
30ppm	106.94	43.21	-519.9	0.0788	40.79	0.922	40.78	48.1	-59.5
40ppm	135.73	55.25	-517.3	0.0878	34.03	1.026	34.10	58	-77.8
50ppm	230.66	73.67	-496.3	0.0471	64.61	0.551	64.61	55.8	-72.4
60ppm	243.02	75.01	-503.5	0.0231	82.64	0.270	82.65	34.2	-37.9
70ppm	735.62	91.74	-497.1	0.0125	90.61	0.146	90.62	47.3	-54
80ppm	1280	95.25	-494.9	0.0085274	93.59	0.100	93.57	53.9	-69.5

D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

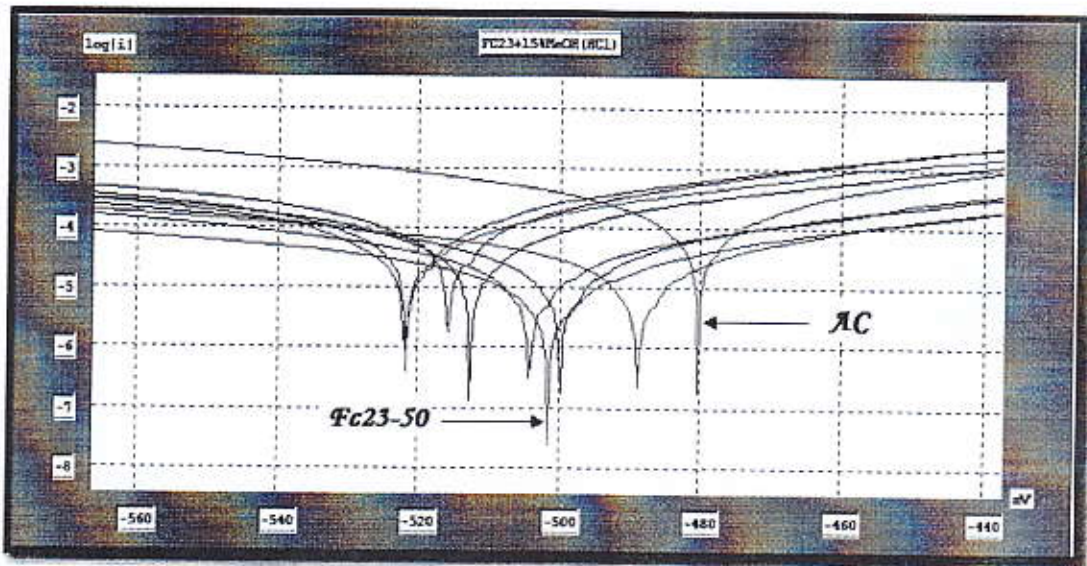
- Quand on ajoute Fc22 à la solution on observe une diminution de  $i_{corr}$  :  
(0.1331-- 0.0085274mA/cm<sup>2</sup>).
- Dans toutes les concentrations, on observe que les courbes sont déplacées vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).

La meilleure concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 80ppm, (R=93.57%).

**Résultats :** Le déplacement cathodique des courbes montre que Fc22 est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant donc le composé Fc22 se comporte comme un inhibiteur cathodique.

### 2.3.2: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc23

En étudiant l'effet inhibiteur de Fc23 dans les concentrations de 10 à 80ppm et on a obtenue les courbes suivantes:



**Figure (IV.20):** Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  à différentes concentrations de Fc23 dans une solution de HCl 1M

**Résultats et discussion:** Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.

**Tableau (IV.13):** Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc23 dans la solution HCl 1M

Fc23	Rp (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% (i <sub>corr</sub> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R%	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)
10ppm	144.79	58.05	-512.8	0.0677	49.13	0.792	49.13	52.7	-75
20ppm	66.48	08.65	-516.0	0.0936	29.68	1.094	29.73	46.6	-60.7
30ppm	119.99	49.38	-521.6	0.0894	32.83	1.046	32.81	48.1	-70.9
40ppm	158.21	61.61	-521.8	0.0599	55	0.700	55.04	48.5	-57
50ppm	699.50	91.31	-501.8	0.0098	92.63	0.115	92.61	38.5	-47.8
60ppm	447.75	86.43	-504.3	0.0152	88.58	0.178	88.56	36.3	-42.9
70ppm	403.80	84.96	-489.0	0.0179	86.55	0.209	86.57	43	-48
80ppm	355.37	82.91	-499.9	0.0227	82.94	0.266	82.91	44.4	-49.9

D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

- Quand on ajoute Fc23 à la solution on observe une diminution de  $i_{\text{corr}}$  :  
(0.1331-- 0.0098mA/cm<sup>2</sup>).
- Dans toutes les concentrations, on observe que les courbes sont déplacé vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).

La meilleur concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 50ppm, (R=92.61%).

**Résultats:** Le déplacement cathodique des courbes montre que Fc23 est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant donc le composé Fc23 se comporte comme un inhibiteur cathodique.

### 2.3.3: Étude du pouvoir inhibiteur de Fc24

En étudiant l'effet inhibiteur de Fc24 dans les concentrations de 10 à 80ppm et on a obtenue les courbes suivantes:

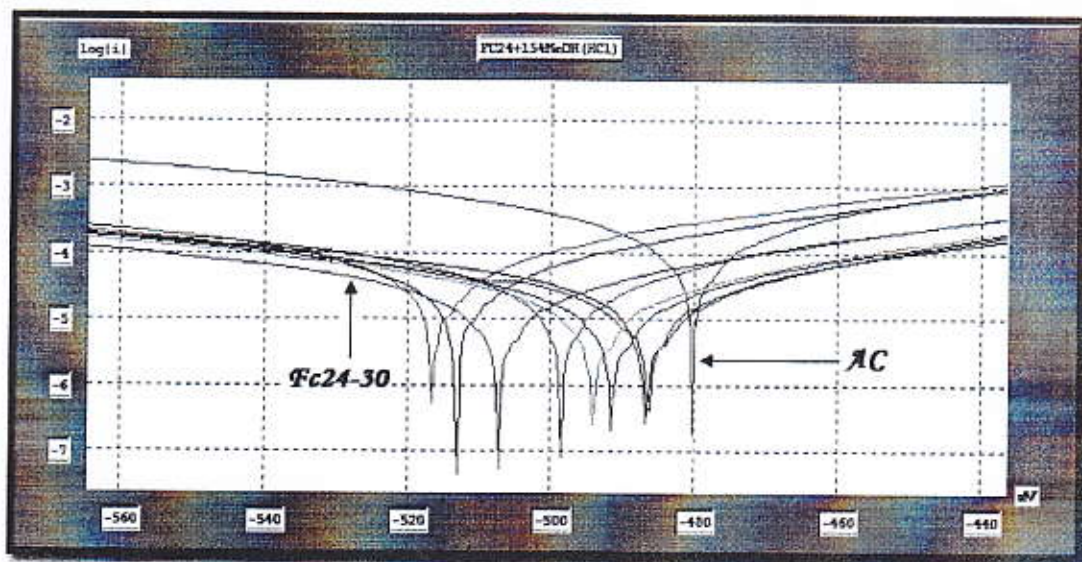


Figure (IV.21): Superposition des courbes de  $\log|i| = f(E)$  à différentes concentrations de Fc24 dans une solution de HCl 1M

**Résultats et discussion:** Le tableau suivant résume les valeurs électrochimiques les plus importantes extraites des courbes de Tafel.



**Tableau (IV.14):** Les valeurs électrochimiques les plus importantes de Fc24 dans la solution HCl 1M

Fc24	Rp (ohm.cm <sup>2</sup> )	IE% (Rp)	E <sub>corr</sub> (mV)	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	IE% (i <sub>corr</sub> )	V <sub>corr</sub> (mm/an)	R%	β <sub>a</sub> (mV)	β <sub>c</sub> (mV)
10ppm	156.10	61.09	-516.7	0.0423	68.21	0.495	68.20	41.5	-48.9
20ppm	217.43	72.07	-513.4	0.0299	77.53	0.350	77.52	41.1	-47.6
30ppm	522.98	88.38	-507.4	0.0140	89.48	0.163	89.53	39.5	-44.7
40ppm	337.54	82	-498.7	0.0309	76.78	0.361	76.81	57.8	-62.2
50ppm	503.21	87.93	-486.5	0.0145	89.10	0.170	89.08	41.2	-40.6
60ppm	552.96	89.01	-491.6	0.0173	87	0.202	87.02	49.5	-58.6
70ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80ppm	576.43	89.46	-494.2	0.0144	89.18	0.168	89.21	44.4	-50.6

D'après les courbes et les valeurs obtenues dans le tableau précédent, on observe:

- Quand on ajoute Fc24 à la solution on observe une diminution de  $i_{corr}$  :  
(0.1331-- 0.0140mA/cm<sup>2</sup>).
- Dans toutes les concentrations, on observe que les courbes sont déplacé vers les valeurs négatives (déplacement cathodique).

La meilleure concentration qui diminue la vitesse de corrosion est de 30ppm, (R=89.53%).

**Résultats:** Le déplacement cathodique des courbes montre que Fc24 est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant donc le composé Fc24 se comporte comme un inhibiteur cathodique.

#### 2.3.4: Comparaison entre les composés de deuxième groupe

Pour simplifier la comparaison entre les composés du deuxième groupe, on trace la variation de rendement (R) en fonction des concentrations des composés. Figure (IV.22)

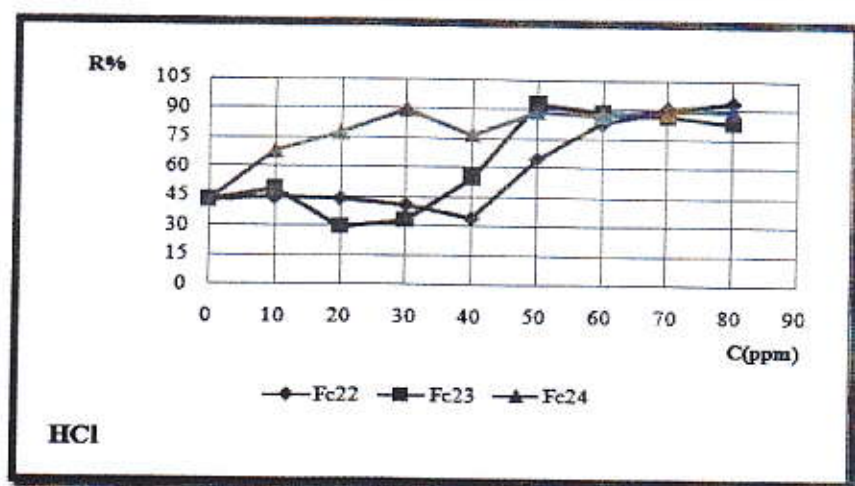


Figure (IV.22): Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de HCl 1M

En comparant l'effet inhibiteur des composés Fc22, Fc23 et Fc24, on remarque que Fc22 a le meilleur pouvoir inhibiteur (93.57% à 80ppm) dans la solution HCl 1M, mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc24 (89.53% à 30ppm) comme un bon inhibiteur.

### 2.3.5: Comparaison entre les six composés dans la solution HCl 1M

Pour simplifier la comparaison entre les six composés dans la solution HCl 1M, on trace la variation de rendement (R) en fonction des concentrations des composés. Figure (IV.23)

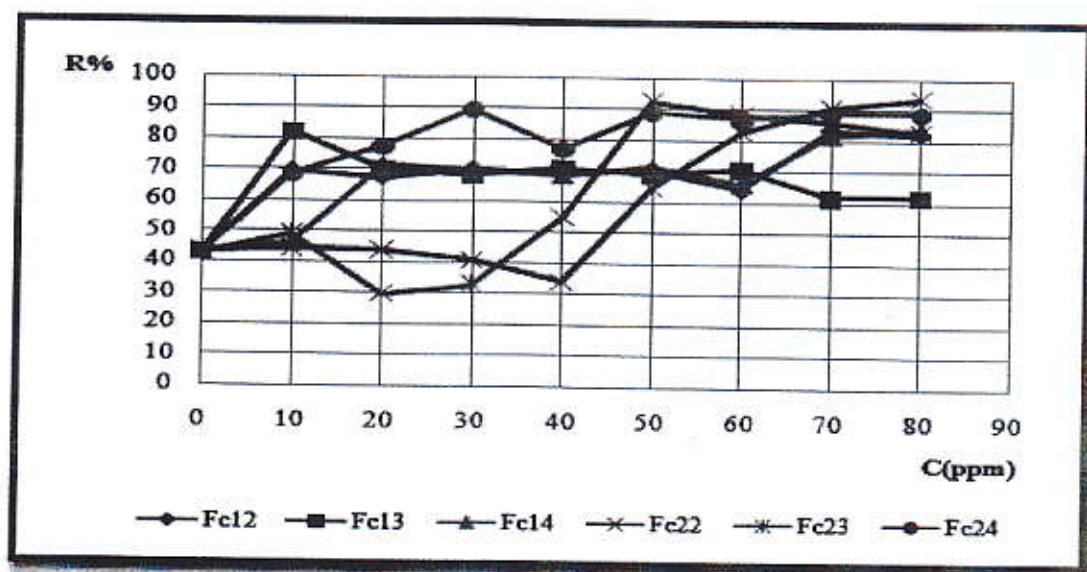


Figure (IV.23): Variation de rendement (R) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13, Fc14, Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de HCl 1M

D'après tous les résultats obtenus et les observations présentes, on conclut que:

Le meilleur composé dans le premier groupe c'est Fc14 (83.94% à 80ppm) et le meilleur composé dans le deuxième groupe c'est Fc22 (93.57% à 80ppm) mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc13 (81.95% à 10ppm) comme un bon inhibiteur dans ce milieu.

### 3. Potentiels de corrosion ( $E_{corr}$ )

L'effet de la concentration des composés sur les valeurs de  $E_{corr}$  obtenues dans les deux solutions  $H_2SO_4 0.5M$  et  $HCl 1M$  est montré respectivement dans les figures (24, 25, 26 et 27).

Les composés de premier groupe dans une solution de  $H_2SO_4 0.5M$

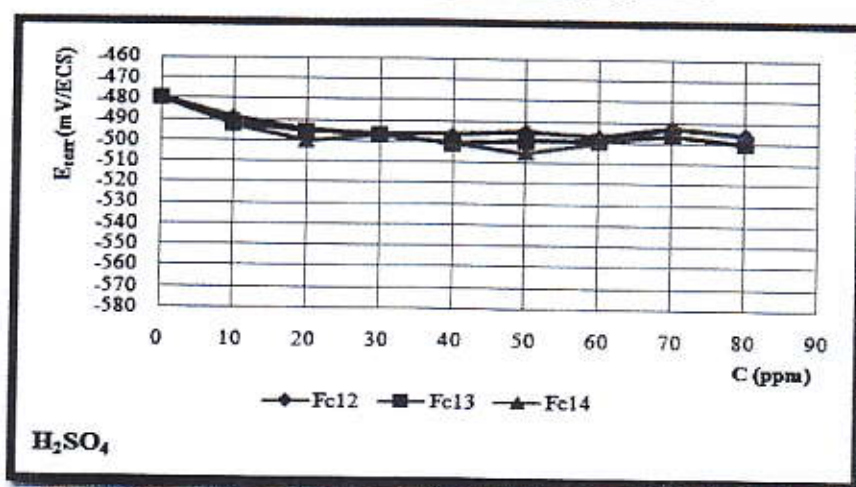
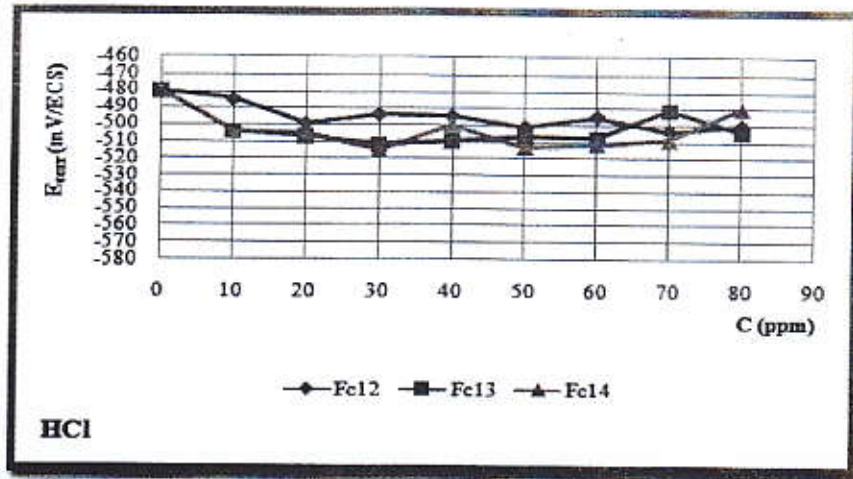


Figure (IV.24): Variation de  $E_{corr}$  en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de  $H_2SO_4 0.5M$

La figure (IV.24) montre que: Les valeurs de  $E_{corr}$  des composés Fc12, Fc13 et Fc14 obtenues dans une solution de  $H_2SO_4 0.5M$  sont décalées dans le sens négatif.

**Résultat:** Ce comportement indique que ces composés sont principalement adsorbés sur les sites cathodiques de la surface de l'acier.

Les composés de premier groupe dans une solution de HCl 1M



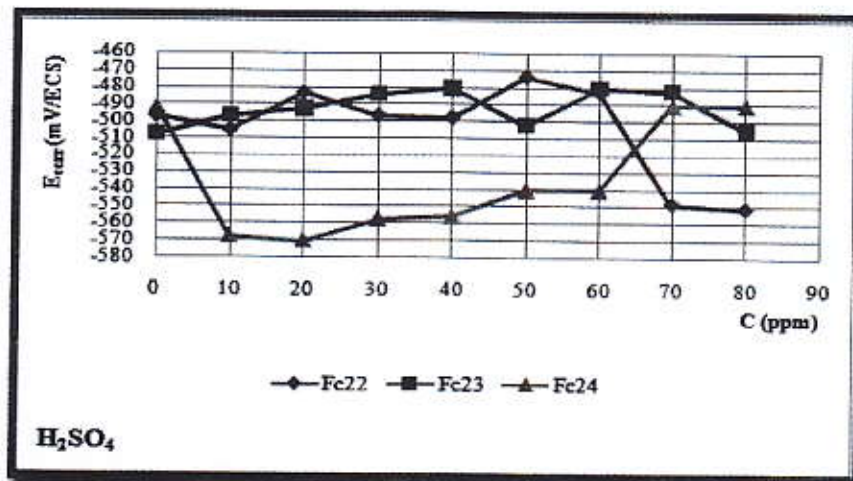
**Figure (IV.25):** Variation de  $E_{corr}$  en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de HCl 1M

La figure (IV.25) montre que: Les valeurs de  $E_{corr}$  des composés Fc12, Fc13 et Fc14 obtenues dans la solution de HCl 1M sont décalées dans le sens négatif.

**Résultat:** Ce comportement indique que ces composés sont principalement adsorbés sur les sites cathodiques de la surface de l'acier.

**Conclusion:** Ces résultats montrent que Fc12, Fc13 et Fc14 dans les deux solutions se comportent comme les inhibiteurs cathodiques.

Les composés de deuxième groupe dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M



**Figure (IV.26):** Variation de  $E_{corr}$  en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

La figure (IV.26) montre que:

Fc22: les valeurs de  $E_{corr}$  obtenues dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M sont décalées dans le sens positif à des concentrations (20 et 50ppm), mais dans le sens négatif à (10, 70 et 80ppm).

Fc23: les valeurs de  $E_{corr}$  obtenues dans la solution de  $H_2SO_4$  0.5M sont décalées dans le sens positif.

Fc24: les valeurs de  $E_{corr}$  obtenues dans la solution de  $H_2SO_4$  0.5M sont décalées dans le sens négatif jusqu'à 60ppm mais au-delà le décalage est dans le sens positif.

### Résultats:

Fc22: Le transfert positif de  $E_{corr}$  indique que Fc22 adsorbé sur les sites anodiques de la surface de l'acier à des concentrations (20,50ppm) mais adsorbé sur les sites cathodiques à des concentrations par exemple (10, 70...ppm)

Fc23: Le transfert positif de  $E_{corr}$  indique que Fc23 principalement adsorbé sur les sites anodiques de la surface de l'acier.

Fc24: Le transfert positif de  $E_{corr}$  indique que Fc24 adsorbé sur les sites anodiques à des concentrations supérieur de 60ppm, mais adsorbé sur les sites cathodiques à des concentrations inférieure de 60ppm.

### Les composés de deuxième groupe dans une solution de HCl 1M

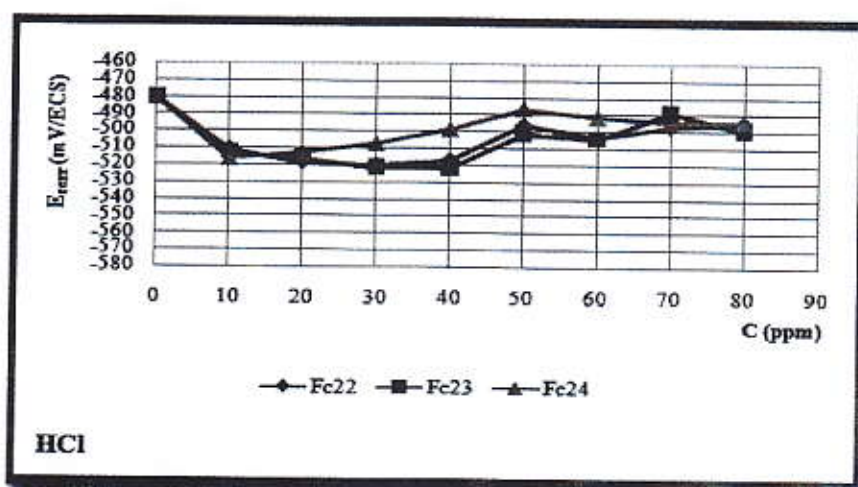


Figure (IV.27): Variation de  $E_{corr}$  en fonction des concentrations de Fc22, Fc23, Fc24 dans une solution de HCl 1M

La figure (IV.27) montre que: Les valeurs de  $E_{corr}$  des composés Fc22, Fc23 et Fc24 obtenues dans une solution de  $HCl$  1M sont décalée dans le sens négatif.

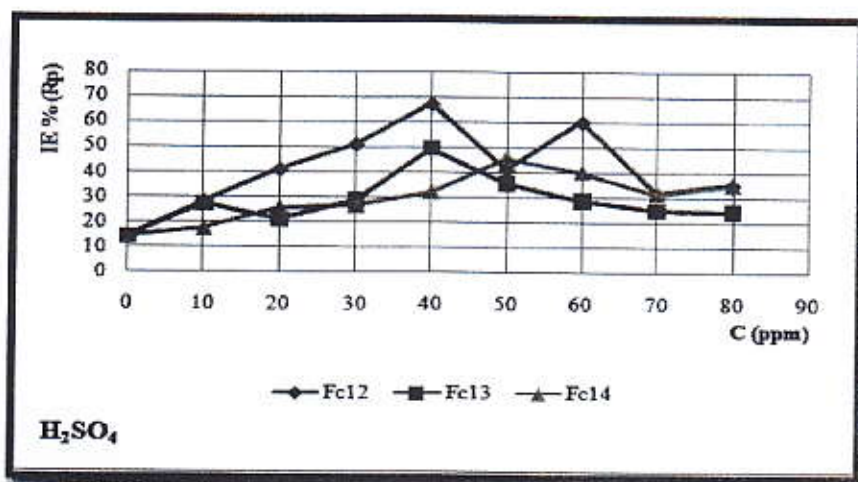
**Résultat:** Ce comportement indique que ces composés sont principalement adsorbés sur les sites cathodiques de la surface de l'acier.

#### 4. L'efficacité d'inhibition ( $IE\%(R_p)$ )

Les valeurs de  $IE\%(R_p)$  des composés du ferrocène sont calculées à partir de l'équation (3).

Les figures (28), (29), (30) et (31) montrent la variation de  $IE(R_p)$  en fonction des concentrations des composés dans les solutions de  $H_2SO_4$  0.5M et  $HCl$  1M.

Les composés de premier groupe dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M



**Figure (IV.28):** Variation de  $IE\%(R_p)$  en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M

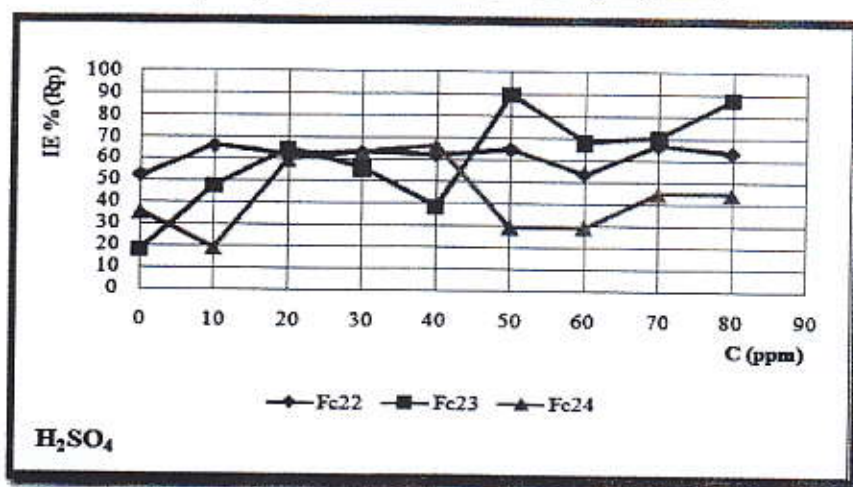
Dans la solution de  $H_2SO_4$  0.5M, les valeurs de  $IE\%(R_p)$  montrent que:

Fc12: est un bon inhibiteur ( $IE = 67.11\%$ ) à une concentration de 40 ppm et un faible inhibiteur ( $IE = 14.5-28.39\%$ ) à des concentrations entre (0-10ppm).

Fc13, Fc14: sont des bons inhibiteurs ( $IE = 45.84-49.28\%$ ) à des concentrations de (50-40ppm) et faibles inhibiteurs à des concentrations de (5-30ppm).

**Résultat:** A partir des résultats de IE%(Rp), le composé Fc12 peut être considéré comme le meilleur inhibiteur dans la première groupe (IE=67.11% à 40ppm).

Les composés de deuxième groupe dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M



**Figure (IV.29):** Variation de IE%(Rp) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M

Dans la solution de  $H_2SO_4$  0.5M, les valeurs de IE%(Rp) montrent que:

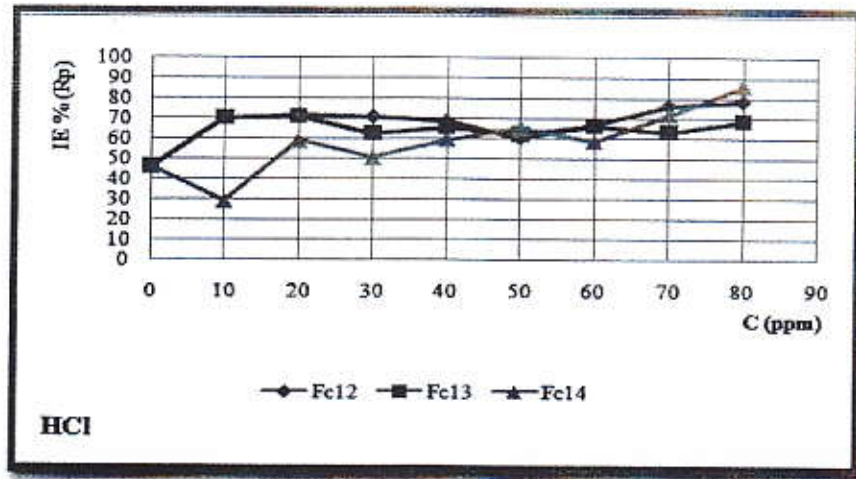
Fc22: est un bon inhibiteur (IE = 66.84%) à 70 ppm.

Fc23: est un bon inhibiteur (IE = 89.83-87.72%) à (50-80ppm) et un faible inhibiteur (IE = 38.43%) à 40ppm.

Fc24: est un bon inhibiteur (IE = 66.21%) à 40 ppm et un mauvais inhibiteur (IE = 18.80%) à 10ppm.

**Résultat:** A partir des résultats de IE%(Rp), le composé Fc23 peut être considéré comme le meilleur inhibiteur dans la deuxième groupe (89.83% à 50ppm), mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc24 (57.34% à 20ppm) comme un bon inhibiteur.

Les composés de premier groupe dans une solution de HCl 1M



*Figure (IV.30): Variation de IE%(Rp) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de HCl 1M*

Dans la solution de HCl 1M, les valeurs de IE%(Rp) montrent que:

Fc12: est un bon inhibiteur (IE = 76.29-78.78%) à des concentrations entre (70-80ppm).

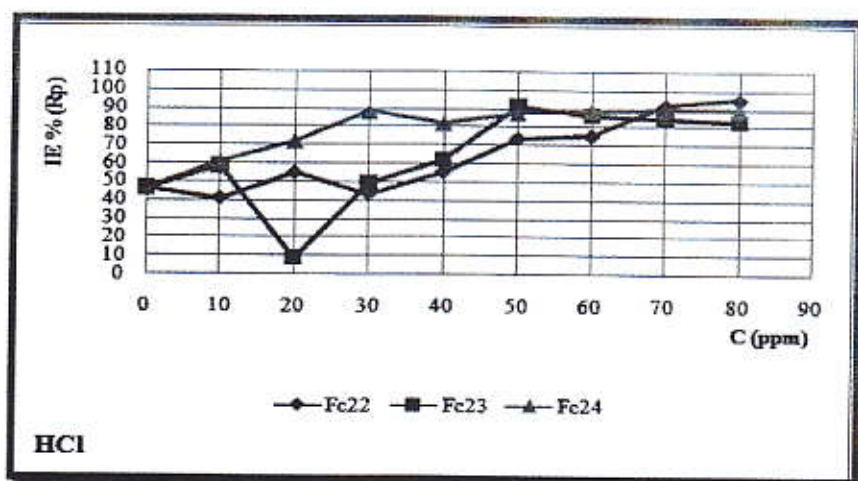
Fc13: est un bon inhibiteur (IE = 70.40-71%) à des concentrations entre (10-80ppm).

Fc14: est un mauvais inhibiteur (IE = 29.48%) à (10ppm) et un bon inhibiteur (IE = 86.56%) à 80ppm.

**Résultat:** A partir des résultats de IE%(Rp), le composé Fc14 peut être considéré comme le meilleur inhibiteur dans la première groupe (IE=86.56% à 80ppm), mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc13 (70.40% à 10ppm) comme un bon inhibiteur.



Les composés de deuxième groupe dans une solution de HCl 1M



**Figure (IV.31):** Variation de IE%(Rp) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de HCl 1M

Dans la solution de HCl 1M, les valeurs de IE%(Rp) montrent que:

Fc22: est un bon inhibiteur (IE = 95.25%) à 80 ppm.

Fc23: est un bon inhibiteur (IE = 91.31%) à 50 ppm et un mauvais inhibiteur (IE = 08.65%) à 20ppm.

Fc24: est un bon inhibiteur (IE = 89.46%) à 80 ppm.

**Résultat:** A partir des résultats de IE%(Rp), le composé Fc22 peut être considéré comme le meilleur inhibiteur dans la deuxième groupe (IE=95.25% à 80ppm), mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc24 (88.38% à 30ppm) comme un bon inhibiteur.

**Conclusion**

D'après tous les résultats obtenus et les observations présentes, on conclut que:

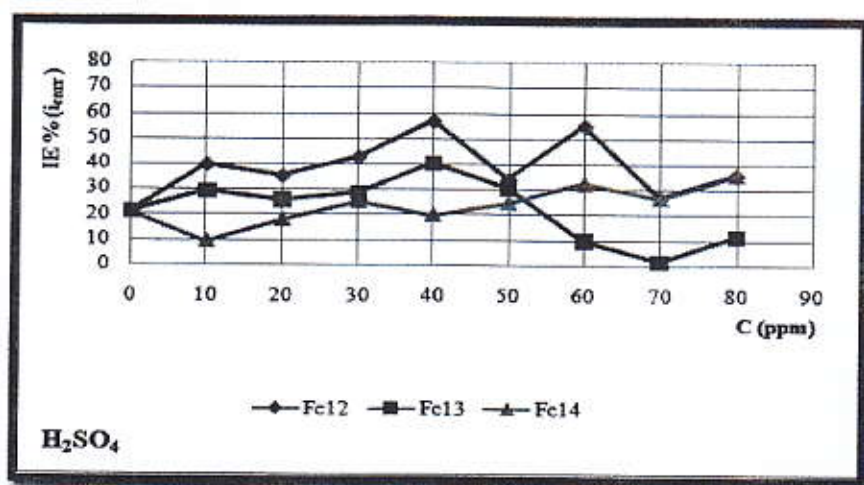
Dans la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M: Le meilleur composé dans le premier groupe c'est Fc12 (67.11% à 40ppm) et le meilleur composé dans le deuxième groupe c'est Fc23 (89.83% à 50ppm) mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc24 (57.34% à 20ppm) comme un bon inhibiteur dans ce milieu.

Dans la solution de HCl 1M: Le meilleur composé dans le premier groupe c'est Fc14 (86.56% à 80ppm) et le meilleur composé dans le deuxième groupe c'est Fc22 (95.25% à 80ppm) mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc13 (70.40% à 10ppm) comme un bon inhibiteur dans ce milieu.

### 5. L'efficacité d'inhibition ( $IE\%(i_{corr})$ )

L'efficacité d'inhibition  $IE\%(i_{corr})$  des composés du ferrocène est calculée à partir de l'équation (2). Les figures (32), (33), (34) et (35) montrent les variations de  $IE\%(i_{corr})$  en fonction des concentrations des inhibiteurs dans les solutions de  $H_2SO_4 0.5M$  et  $HCl 1M$ .

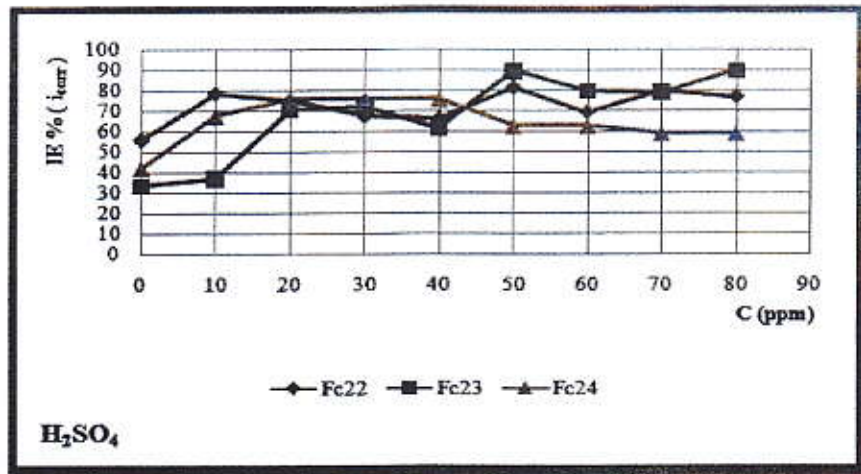
Les composés de premier groupe dans une solution de  $H_2SO_4 0.5M$



**Figure (IV.32):** Variation de  $IE\%(i_{corr})$  en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de  $H_2SO_4 0.5M$

La figure (IV.32) montre que: Fc12 est beaucoup mieux comme inhibiteur que Fc14 tandis que Fc13 agit comme un bon inhibiteur à 40ppm et un mauvais inhibiteur à une concentration de 70ppm.

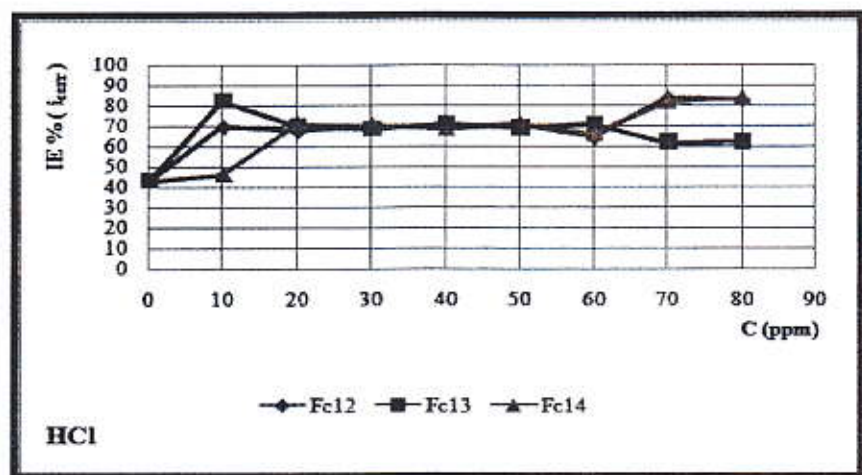
Les composés de deuxième groupe dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M



**Figure (IV.33):** Variation de IE% ( $i_{corr}$ ) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de  $H_2SO_4$  0.5M

La figure (IV.33) montre que: Fc23 est beaucoup mieux comme inhibiteur que Fc22 tandis que Fc24 agit comme un bon inhibiteur à (20,30 et 40 ppm).

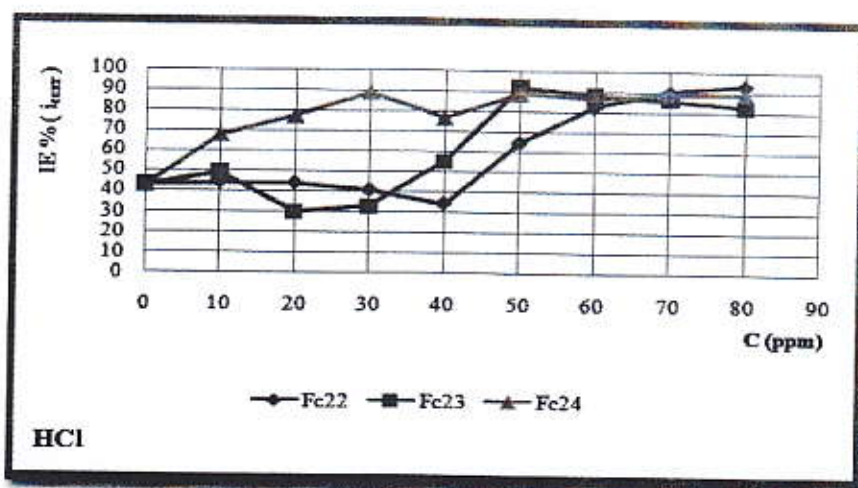
Les composés de premier groupe dans une solution de HCl 1M



**Figure (IV.34):** Variation de IE% ( $i_{corr}$ ) en fonction des concentrations de Fc12, Fc13 et Fc14 dans une solution de HCl 1M

La figure (IV.34) montre que: Fc14 est beaucoup mieux comme inhibiteurs que Fc12 tandis que Fc13 agit comme un bon inhibiteur à 10ppm.

Les composés de deuxième groupe dans une solution de HCl 1M



**Figure (IV.35):** Variation de IE% ( $i_{corr}$ ) en fonction des concentrations de Fc22, Fc23 et Fc24 dans une solution de HCl 1M

La figure (IV.35) montre que: Fc22 est beaucoup mieux comme inhibiteur que Fc23 tandis que Fc24 agit comme un bon inhibiteur à 30ppm.

**Résultats:** A partir des valeurs de  $i_{corr}$  expérimentale et IE% ( $i_{corr}$ ) calculé, on conclue:

Dans la solution de  $H_2SO_4$  0.5M: Fc12 est le meilleur inhibiteur du premier groupe (56.80% à 40ppm) et Fc23 est le meilleur inhibiteur du deuxième groupe (89.56% à 80), mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc24 (75.49% à 20ppm) comme un bon inhibiteur.

Dans la solution de HCl 1M: Fc14 est le meilleur inhibiteur du premier groupe (83.92% à 80ppm), mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc13 (81.96% à 10ppm) comme un bon inhibiteur.

Fc22 est le meilleur inhibiteur du deuxième groupe (93.59% à 80), mais comme valeur économique on peut choisir le composé Fc24 (89.48% à 30ppm) comme un bon inhibiteur.

**Conclusion**

Parmi les six composés dans la solution de  $H_2SO_4$  0.5M le composé Fc24 est le plus efficace (75.49% à 20ppm) et parmi les six composés dans la solution de HCl 1M le composé Fc13 est le plus efficace (81.96% à 10ppm).

## 6. Isothermes d'adsorption

La fraction  $\theta$  a été calculée à partir de l'équation:  $\theta = [1 - (i_{\text{corr}}/i_{\text{corr}}^0)] \dots \dots \dots (4)$

Pour tous les produits testés, les valeurs du taux de recouvrement  $\theta$ , sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir où  $\theta$  et  $C$  sont liés les uns aux autres par l'intermédiaire de l'équation:  $\theta = KC/(1 + KC) \dots \dots \dots (5)$

Le réarrangement donne :  $C/\theta = (1/K) + C \dots \dots \dots (6)$

Où  $K$  est la constante d'équilibre de l'adsorption.

### Résultats et discussion:

#### Les composés de premier groupe dans la solution de $H_2SO_4$ 0.5M

Les valeurs de  $\theta$  et  $C/\theta$  sont calculées à partir des équations précédentes et se présentent dans les tableaux (IV.15), (IV.16), (IV.17) et (IV.18).

**Tableau (IV.15):** Les valeurs les plus importantes des Fc12, Fc13 et Fc14 dans  $H_2SO_4$  0.5M pour expliquer l'isotherme d'adsorption

Les composés	C (ppm)	10	20	30	40	50	60	70	80
Fc12	$\theta$	0.3961	0.3519	0.4262	0.5680	0.3382	0.55	0.2650	0.3570
	$C/\theta$	25.24	56.83	70.39	70.42	147.84	109.09	264.15	224.09
Fc13	$\theta$	0.2910	0.2575	0.2856	0.4029	0.3040	0.0969	0.0140	0.1128
	$C/\theta$	34.36	77.67	105.04	99.28	164.47	619.19	-	709.22
Fc14	$\theta$	0.0917	0.1801	0.2540	0.1989	0.2465	0.3237	0.2650	0.3570
	$C/\theta$	109.05	111.05	118.11	201.10	202.84	185.35	264.15	224.09

Les figures (36), (37), (38) et (39) montrent l'évolution de  $C/\theta$  en fonction de  $C$ .

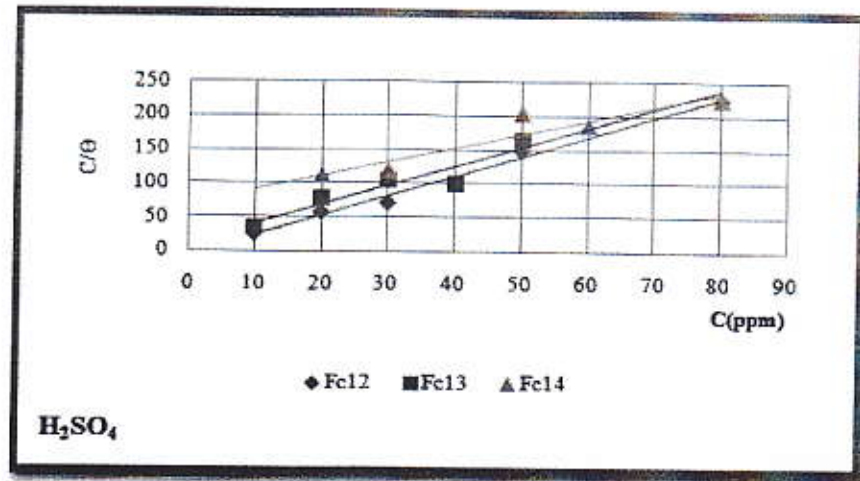


Figure (IV.36): Isotherme d'adsorption de Fc12, Fc13 et Fc14 en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M selon le modèle de Langmuir.

	Fc12	Fc13	Fc14
$R^2 / H_2SO_4$	0.991	0.89	0.88
La pente	2.887	2.818	2.002

**Résultats:** Toutes les courbes de  $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$  est linéaire, cela montre que l'adsorption du Fc12, Fc13 et Fc14, sur la surface de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les lignes droites obtenues en cas de Fc12, Fc13 et Fc14 à une pente > 1 et la déviation des pentes de l'unité (>1) peut être expliqué en terme de répulsion ou d'attraction des molécules adsorbées à côté de chaque d'autre part<sup>[13]</sup>.

Les composés de deuxième groupe dans la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

Tableau (IV.16): Les valeurs les plus importantes des Fc22, Fc23 et Fc24 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M pour expliquer l'isotherme d'adsorption

Les composés	C (ppm)	10	20	30	40	50	60	70	80
Fc22	$\theta$	0.7816	0.7461	0.6704	0.6562	0.8117	0.6886	0.7989	0.7657
	$C/\theta$	12.79	26.80	44.75	60.95	61.60	87.13	87.62	104.48
Fc23	$\theta$	0.37	0.7046	0.7204	0.6153	0.8939	0.7956	0.7921	0.8956
	$C/\theta$	27.03	28.38	41.64	65.01	55.93	75.41	88.37	89.32
Fc24	$\theta$	0.6709	0.7549	0.7536	0.7538	0.6231	0.6231	0.5865	0.5865
	$C/\theta$	14.90	26.49	39.81	53.06	80.24	96.29	119.35	136.40

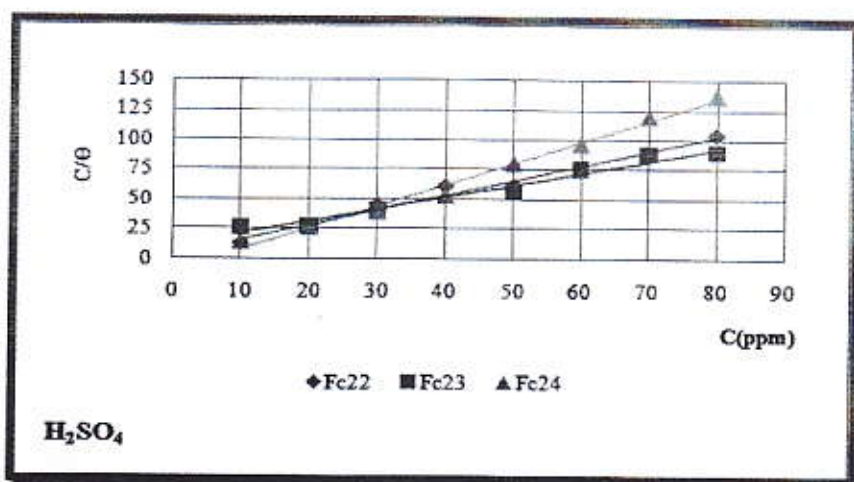


Figure (IV.37): Isotherme d'adsorption de Fc22, Fc23 et Fc24 en  $H_2SO_4$  0.5M selon le modèle de Langmuir

	Fc22	Fc23	Fc24
$R^2 / H_2SO_4$	0.988	0.968	0.937
La pente	1.247	1.001	1.799

**Résultats:** Toutes les courbes de  $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$  est linéaire, cela montre que l'adsorption du Fc22, Fc23 et Fc24 sur la surface de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  0.5M obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

**Fc22 et Fc24:** Les lignes droites obtenues en cas de Fc22 et Fc24 ont une pente  $> 1$ .

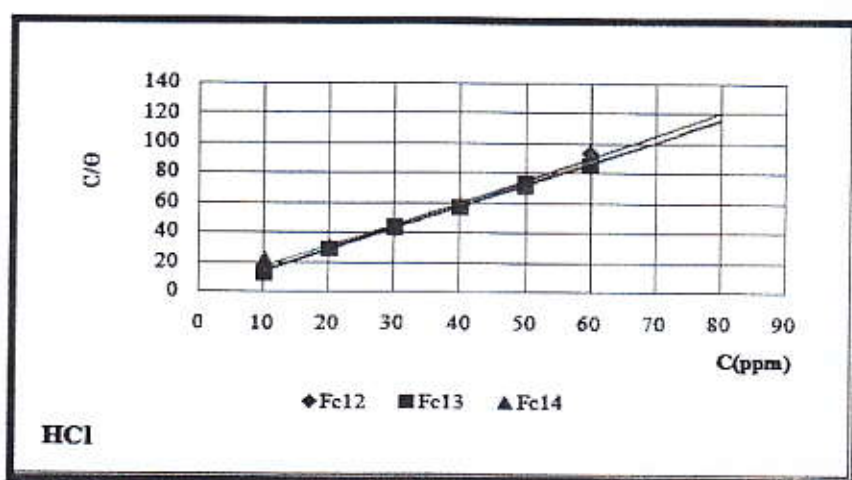
La déviation de pente de l'unité ( $>1$ ) peut être expliqué en terme de répulsion ou l'attraction des molécules adsorbées à côté de chaque d'autre part.

**Fc23:** La pente de la ligne droite est égale à l'unité, donc il serait possible de conclure que Fc23 est adsorbé à la surface d'acier suivant l'isotherme de Langmuir sans interaction entre les molécules adsorbées<sup>[13]</sup>.

Les composés de premier groupe dans la solution de HCl 1M

**Tableau (IV.17):** Les valeurs les plus importantes des  $Fc12$ ,  $Fc13$  et  $Fc14$  dans HCl 1M pour expliquer l'isotherme d'adsorption

Les composés	C (ppm)	10	20	30	40	50	60	70	80
$Fc12$	$\theta$	0.6935	0.6754	0.6994	0.6897	0.7032	0.6409	0.8332	0.8242
	$C/\theta$	14.42	29.61	42.89	57.99	71.10	93.62	84.01	97.06
$Fc13$	$\theta$	0.8196	0.6987	0.6814	0.7047	0.6867	0.7047	0.6176	0.6191
	$C/\theta$	12.20	28.62	44.02	56.76	72.81	85.14	113.34	129.22
$Fc14$	$\theta$	0.4635	0.7115	0.7017	0.6859	0.71	0.66	0.8167	0.8392
	$C/\theta$	21.57	28.11	42.75	58.31	70.42	90.91	85.71	95.33



**Figure (IV.38):** Isotherme d'adsorption de  $Fc12$ ,  $Fc13$  et  $Fc14$  en HCl 1M selon le modèle de Langmuir

	$Fc12$	$Fc13$	$Fc14$
$R^2/HCl$	0.992	0.998	0.983
La pente	1.530	1.457	1.397

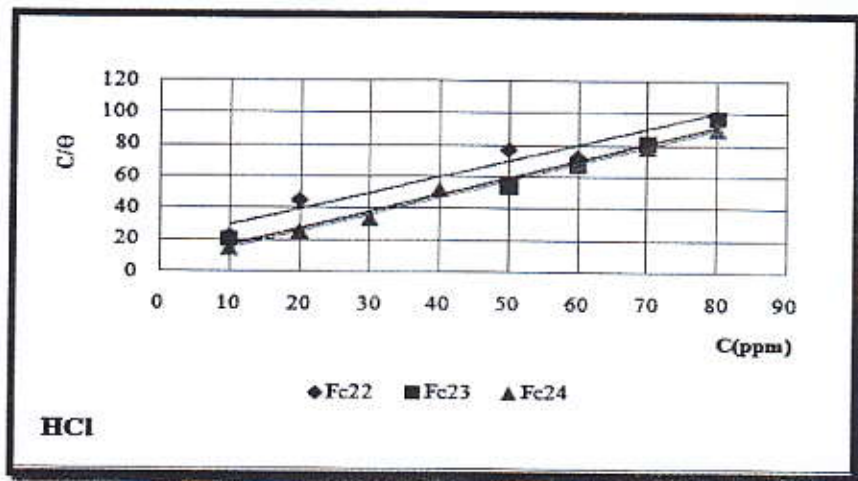
**Résultats:** Toutes les courbes de  $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$  est linéaire, cela montre que l'adsorption du  $Fc12$ ,  $Fc13$  et  $Fc14$ , sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les lignes droites obtenues en cas de  $Fc12$ ,  $Fc13$  et  $Fc14$  ont une pente  $> 1$ . La déviation de pente de l'unité ( $>1$ ) peut être expliqué en termes de répulsion ou l'attraction des molécules adsorbées à côté de chaque d'autre part.



Les composés de deuxième groupe dans la solution de HCl 1M

**Tableau (IV.18):** Les valeurs les plus importantes des Fc22, Fc23 et Fc24 dans HCl 1M pour expliquer l'isotherme d'adsorption

Les composés	C (ppm)	10	20	30	40	50	60	70	80
Fc22	$\theta$	0.4425	0.4402	0.4079	0.3403	0.6461	0.8264	0.9061	0.9359
	$C/\theta$	22.60	45.43	73.54	117.54	77.38	72.60	77.25	85.48
Fc23	$\theta$	0.4913	0.2968	0.3283	0.55	0.9263	0.8858	0.8655	0.8294
	$C/\theta$	20.35	67.38	91.38	72.72	53.98	67.73	80.87	96.45
Fc24	$\theta$	0.6821	0.7753	0.8948	0.7678	0.8910	0.87	0.8918	0.8918
	$C/\theta$	14.66	25.79	33.52	52.09	56.11	68.96	78.49	89.70



**Figure (IV.39):** Isotherme d'adsorption de Fc22, Fc23 et Fc24 en HCl 1M selon le modèle de Langmuir.

	Fc22	Fc23	Fc24
$R^2 / HCl$	0.901	0.978	0.992
La pente	1.017	1.06	1.07

**Résultats:** Toutes les courbes de  $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$  est linéaire, cela montre que l'adsorption du Fc22, Fc23 et Fc24 sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et la pente de la ligne droite est égale à l'unité, donc il serait possible de conclure que Fc22, Fc23 et Fc24 sont adsorbés à la surface d'acier suivant l'isotherme de Langmuir sans interaction entre les molécules adsorbés.

## **Conclusion**

L'adsorption de Fc12, Fc13, Fc14, Fc22, Fc23 et Fc24, sur la surface de l'acier dans les deux milieux  $H_2SO_4$  0.5M et  $HCl$  1M obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. *Dans la solution de  $H_2SO_4$  0.5M:*

Fc12, Fc13, Fc14, Fc22 et Fc24: La déviation de pente de l'unité ( $>1$ ) peut être expliqué en terme de répulsion ou l'attraction des molécules adsorbées à côté de chaque d'autre part.

Fc23: La pente de la ligne droite est égale à l'unité, donc il serait possible de conclure que Fc23 est adsorbé à la surface d'acier suivant l'isotherme de Langmuir sans interaction entre les molécules adsorbées.

*Dans la solution de  $HCl$  1M:*

Fc12, Fc13 et Fc14: La déviation de pente de l'unité ( $>1$ ) peut être expliqué en terme de répulsion ou l'attraction des molécules adsorbées à côté de chaque d'autre part.

Fc22, Fc23 et Fc24: La pente de la ligne droite est égale à l'unité, donc il serait possible de conclure que Fc22, Fc23 et Fc24 sont adsorbés à la surface d'acier suivant l'isotherme de Langmuir sans interaction entre les molécules adsorbés.

## **7. Résultats générale**

On peut résumer les résultats de ce chapitre dans le tableau suivant:

Tableau (IV.19): Tableau résumer tous les résultats pratique

	$H_2SO_4$ 0.5M		HCl 1M	
	1 <sup>ère</sup> groupe	2 <sup>ème</sup> groupe	1 <sup>ère</sup> groupe	2 <sup>ème</sup> groupe
$E_{corr}$ (mV/ ECS)	Fc12, Fc13 et Fc14 inhibiteurs cathodiques	Fc23 inhibiteur anodique Fc22 et Fc24 inhibiteurs anodiques à des concentrations précises et des inhibiteurs cathodiques à d'autres concentrations.	Fc12, Fc13 et Fc14 inhibiteurs cathodiques	Fc22, Fc23 et Fc24 inhibiteurs cathodiques
R%	Fc12 (56.80% à 40ppm)	Fc23 (89.57% à 80ppm) Fc24 (75.48% à 20ppm)	Fc14 (83.94% à 80ppm) Fc13 (81.95% à 10ppm)	Fc22 (93.57% à 80ppm) Fc24 (89.53% à 30ppm)
IE%(Rp)	Fc12 (67.11% à 40ppm)	Fc23 (89.83% à 50ppm) Fc24 (57.34% à 20ppm)	Fc14 (86.56% à 80ppm) Fc13 (70.40% à 10ppm)	Fc22 (95.25% à 80ppm) Fc24 (88.38% à 30ppm)
IE%(i <sub>corr</sub> )	Fc12 (56.80% à 40ppm)	Fc23 (89.56% à 80ppm) Fc24 (75.49% à 20ppm)	Fc14 (83.92% à 80ppm) Fc13 (81.96% à 10ppm)	Fc22 (93.59% à 80ppm) Fc24 (89.48% à 30ppm)
isotherme d'adsorption	Tous les produits dans les deux milieux obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.			
Le meilleur composé	Fc12	Fc23	Fc14	Fc22
Le meilleur composé comme valeur économique	Fc12	Fc24	Fc13	Fc24
Le meilleur composé dans chaque solution	Fc24		Fc13	



*Conclusion générale*

## Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons suivi l'action inhibitrice de six composés ferrocéniques utilisés comme des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier carboné X70.

Les composés sont: N-nitrophenylferrocénylméthylamine et N-cyanophenylferrocénylméthylamine)

L'étude a été réalisée dans deux milieux:  $H_2SO_4$  0.5M et  $HCl$  1M. Les mesures ont été réalisées par la méthode électrochimique (*Extrapolations des droites de Tafel*).

Les résultats nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion de l'acier ainsi que d'autres paramètres électrochimiques.

Les résultats expérimentaux trouvés d'après cette étude sont mentionnés dans les points suivants:

- Le déplacement anodique des courbes montre que le composé est déposé sur les sites anodiques de la surface de métal et en l'inhibant.
- Le déplacement cathodique des courbes montre que le composé est déposé sur les sites cathodiques de la surface de métal et en l'inhibant.
- Tous les produits dans les deux milieux obéissent à l'isotherme d'adsorption de *Langmuir*.
- Dans la solution de  $H_2SO_4$  0.5M:
  - Fc12, Fc13 et Fc14 se comportent comme les inhibiteurs cathodiques.
  - Fc23 se comporte comme un inhibiteur anodique et les composés Fc22 et Fc24 se comportent comme les inhibiteurs anodiques à des concentrations précises et se comportent comme les inhibiteurs cathodiques à d'autres concentrations.
- Dans la solution de  $HCl$  1M:
  - Tous les composés se comportent comme les inhibiteurs cathodiques.

Sur la base des résultats obtenus nous pouvons conclure que :  
comme valeur économique on peut choisir le composé Fc24 (75.48% à 20ppm) comme un bon inhibiteur dans le milieu  $H_2SO_4$  0.5M, et le composé Fc13 (81.95% à 10ppm) comme un bon inhibiteur dans le milieu  $HCl$  1M.



***Références bibliographiques***

## Références bibliographiques

- [1].D. Landolt, " Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux ", Vol12, Presse Polytechniques et Universitaire Ramandes, (1993).
- [2]. K .E. HEUSLER, D.LANDOLT, S, TRASATTL, Pure and Appl. Chem.61.19 (1989)
- [3].A.Desestret, corrosion, Traitement, Protection, Finition, Vol.15, N°6, P.281-287, Août-Septembre (1967)
- [4].M.C.BOUKABACHE, Corrosion et Prévention, formation industriel, Groupement "INSTITUT ALGERIEN DU PETROLE, CORPORATE UNIVERSITY" 2006.
- [5].Jacques. LECONTE "protection contre la corrosion" techniques de l'ingénieur, traite génie mécanique A830.
- [6].M.LEBRINI, "Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide", Thèse de doctorat, UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE, Novembre 2005.
- [7].M.C.BOUKABACHE, Corrosion et Prévention, formation industrielle, Groupement "INSTITUT ALGERIEN DU PETROLE, CORPORATE UNIVERSITY" (2006).
- [8].P. BOMMERSBASH, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques », *INSA Lyon, Décembre 2005, pp 15 – 24.*
- [9].[http://www.chemgeouni-hd.de/AC/huttner/heinze/katja/abstract/abstract\\_manu\\_hd.pdf](http://www.chemgeouni-hd.de/AC/huttner/heinze/katja/abstract/abstract_manu_hd.pdf).
- [10].T. Ho" cher, A. Cinquantini, P. Zanello, E. Hey-Hawkins, Polyhedron 24 (2005) 1340–1364;
- [11].S. Fery-Forgues, B. Delavaux-Nicot, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 132 (2000) 137–159.
- [12].W.L. Davis, R.F. Shago, E.H.G. Langer, J.C. Swarts, Polyhedron 24 (2005) 1611–1616.
- [13].M.S. Morad, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 619 –626, and references cited therein.