

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar - El-Oued
FACULTE DE SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE PROCEDES

Thèse présentée par
M^r : MERAGHNI Messaoud
En vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT L.M.D

Spécialité : Génie Chimique

Thème

Etude électrochimique et théorique de l'inhibition de la corrosion
aqueuse de l'acier doux par quelques porphyrines et leurs complexes
métalliques

Soutenue le : 22 / 01/ 2025
Devant le Jury Composé de

M ^r . KHELEF Abdelhamid	Professeur	Univ. El Oued	Président
M ^r . LANEZ Touhami	Professeur	Univ. El Oued	Directeur de thèse
M ^r . BECHKI LAZHAR	Professeur	Univ. Ouargla	Co-directeur
M ^r . SAAIDI Mokhtar	Professeur	Univ. Ouargla	Examineur
M ^r . BELGHITH M. Yazid	MCA	Univ. El Oued	Examineur
M ^r . LANEZ Elhafnaoui	MCA	Univ. El Oued	Examineur

Dédicaces

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers le Tout-Puissant pour la force et la détermination qu'Il m'a accordées pour mener à bien cette entreprise. Je tiens à dédier cet humble travail à ceux qui occupent la place la plus chère dans mon cœur, pour leur confiance inébranlable, leur soutien constant, leur patience infinie et les sacrifices qu'ils ont consentis tout au long de ma vie pour me voir réussir.

Je dédie ce travail à mes précieux parents, dont l'intérêt pour mes études n'a jamais faibli, et dont les sacrifices ont été incommensurables.

À mes bien-aimés frères, Souhaib ; Haithem et Mondher, ainsi qu'à mes chères sœurs, Asma et Zohra, je dédie ce travail avec une profonde affection.

À, mon épouse et ma meilleure amie, qui a toujours cru en moi et m'a encouragé à atteindre mes objectifs.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude envers toute ma famille MERAGHNI pour leur soutien indéfectible et leur amour constant.

Remerciements

La recherche présentée dans cette thèse a été menée au laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS) de la Faculté de Technologie de l'Université d'El Oued, sous la direction du Professeur LANEZ Touhami.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers le Professeur LANEZ Touhami, mon directeur de thèse, pour avoir accordé l'autorisation de mener mes recherches au sein de son groupe de recherche. Je suis profondément reconnaissante pour son engagement constant, son expertise, sa rigueur scientifique et sa perspicacité m'ont été d'une grande valeur. Ces qualités ont été et demeureront des facteurs déterminants dans mon parcours en tant que chercheur.

Sommaire

<i>Dédicaces</i>	i
<i>Remerciements</i>	i
Sommaire	i
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	vii
Introduction générale.....	1
I. Chapitre I : <i>Généralités et ressources documentaire</i>	5
I.1. Concepts fondamentaux de corrosion	5
I.1.1. Définition	5
I.1.2. Aspect économique de la corrosion	5
I.1.3. Types de corrosion	5
I.1.4. Classification des différentes formes de corrosion	6
I.2. Protection et lutte contre la corrosion	10
I.2.1. Définition	10
I.2.2. Conditions d'utilisation	10
I.2.3. Utilisations industrielles courantes	11
I.2.4. Propriétés des inhibiteurs	11
I.2.5. Classes des inhibiteurs	11
I.2.6. Facteurs influençant l'adsorption d'inhibiteur	14
I.3. Aperçu sur les aciers	18
I.3.1. Introduction	18
I.3.2. Stabilité thermodynamique d'acier	18
I.3.3. Les applications de l'acier doux.....	19
I.4. Analyse bibliographique des porphyrines.....	19
I.4.1. Les porphyrines.....	19

I.4.2. Etude bibliographique sur les porphyrines utilisées dans l'inhibition de corrosion d'acier en milieu acide	21
II. Chapitre II : Méthodes d'étude et conditions expérimentales.....	35
II.1. Méthodes d'étude	35
II.1.1. Méthodes électrochimiques	35
II.1.2. Méthodes Spectroscopie	42
II.2. Condition expérimentale et matériels	42
II.2.1. Matériau, Matériels et Produits chimiques nécessaires	42
II.2.2. Conditions expérimentales.....	44
III. Chapitre III : Analyse de l'effet de l'inhibition de la corrosion sur l'acier XC52	49
III.1. Les structures moléculaires des dérivés de méso-tétraphényl-porphyrine	49
III.2. Etude du pouvoir inhibiteur des dérivés de méso-tétraphényl-porphyrine	50
III.2.1. Effet de la concentration.....	50
III.2.2. Effet de la température	69
III.2.3. Isothermes d'adsorption	76
III.2.4. Mécanisme d'inhibition	81
III.2.5. Analyse spectroscopique	82
IV. Chapitre IV : Étude théorique par DFT et modélisation par SDM	91
IV.1. Etude théorique par la méthode DFT	91
IV.2. Simulations de la dynamique moléculaire (MDS).....	98
Conclusion générale	104

Liste des figures

Figure I-1: Corrosion uniforme.	7
Figure I-2: Représentation schématique d'une pile de corrosion.	7
Figure I-3: Corrosion Caverneuse.	8
Figure I-4: Corrosion par piqûres.	8
Figure I-5: Corrosion et dissolution sélective.	8
Figure I-6: Corrosion Inter granulaire.	9
Figure I-7: Corrosion sous contrainte.	9
Figure I-8: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion du la présence d'un inhibiteur de corrosion.	13
Figure I-9: Modes d'adsorption des inhibiteurs: (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ;(4) Adsorption en multicouche.	15
Figure I-10: L'acier doux.	18
Figure I-11: Molécule de porphyrine.	20
Figure I-12: (a) La structure moléculaire de l'hémine et (b) la structure moléculaire de la protoporphyrine.	21
Figure I-13: Structures de (a) 5,10-(4-carboxy-phényl)-15,20-(4-phénoxy-phényl)–porphyrine ; (b) 5,15-(4-carboxy-phényl)-10,20-diphénylporphyrine.	22
Figure I-14: Structure des porphyrines (a) PF-1 et (b) PF-2.	23
Figure I-15: Structures moléculaires des porphyrines étudiées.	24
Figure I-16: Structure du 5, 10, 15,20-tétrakis-(2-aminophényl) porphyrine-cobalt(II), (Co(II) (T (o-NH ₂) PP)).	25
Figure I-17: Structures moléculaires du TPP (a) et du TCIPP (b).	26
Figure II-1: Evolution du potentiel d'abandon dans le temps.	35
Figure II-2: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	36

- Figure II-3:** Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et son diagramme d'impédance correspondant. 38
- Figure II-4:** Représentation de Nyquist d'impédance électrochimique dans le cas d'un transfert de charge de matière (a) et leur circuit équivalent (b). 39
- Figure II-5:** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent. 39
- Figure II-6:** Circuit équivalent de Randles d'une interface électrochimique simple (corrosion avec formation d'un oxyde protecteur). 40
- Figure II-7:** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent. 41
- Figure II-8:** Structures moléculaires des porphyrines (P1, P2 et P3). 44
- Figure II-9:** Montage expérimental d'un Voltalab 40. 45
- Figure III-1:** Structures moléculaires des porphyrines (TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂). 50
- Figure III-2:** Courbes de polarisation de l'acier XC52 dans la solution acide sulfurique 0.5M avant et après l'introduction de diverses concentrations en inhibiteur TPPH₂(P1). 51
- Figure III-3:** Courbes de polarisation de l'acier XC52 dans la solution acide sulfurique 0.5M avant et après l'introduction de diverses en inhibiteur TPPH₂ (p-Me) (P2). 51
- Figure III-4:** Courbes de polarisation de l'acier XC52 dans la solution acide sulfurique 0.5M avant et après l'introduction de diverses concentrations en inhibiteur TAcPPH₂ (P3). 52
- Figure III-5:** Evolution de la capacité inhibitrice et de la densité du courant de corrosion en fonction de la concentration de la TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ en milieu H₂SO₄ 0,5M à 25C°. 56
- Figure III-6:** Diagramme de Nyquist de l'acier XC52 dans l' H₂SO₄ 0.5M avant et après l'introduction de diverses concentrations des inhibiteurs TPPH₂ (P1), TPPH₂ (p-Me)(P2) et TAcPPH₂(P3) à 25C°. 57

Figure III-7: Diagrammes de Bode de l'acier XC52 dans la solution acide sulfurique 0.5M avant et après l'introduction de diverses concentrations des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à 25C°.

59

Figure III-8 : Schéma électrique représentant l'interface électrochimique de l'acier H₂SO₄+ (P1, P2 et P3).

Figure III-9: Evolution de l'efficacité inhibitrice et de la résistance de transfert de charge en fonction de la concentration des composés TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ dans le milieu H₂SO₄ 0,5M à 25 obtenue par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

64

Figure III-10: Diagrammes d'impédance de Nyquist pour l'interface de l'acier X52 dans une solution H₂SO₄0.5M en présence des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à 100PPM.

66

Figure III-11: Présente l'évolution de l'efficacité des porphyrines TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ en fonction de leur concentration dans une solution d'H₂SO₄ 0,5 M, obtenue par les deux moyens d'étude.

67

Figure III-12: Comparaison de l'efficacité entre TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ obtenue par les deux moyens d'étude.

68

Figure III-13: Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans H₂SO₄ 0.5M sans et avec addition de100PPM de TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à différentes températures.

71

Figure III-14: Diagramme d'Arrhenius pour la densité de courant de corrosion de l'acier doux dans un milieu H₂SO₄ à 0.5M, sans et avec 100 PPM d'inhibiteurs (TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂).

73

Figure III-15: Variation de $\ln (i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température de l'acier doux dans un milieu H₂SO₄ 0.5 M, sans et avec 100 PPM d'inhibiteurs (TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂).

75

Figure III-16: Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M en présence des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à différentes concentrations à 25 C°.

77

Figure III-17: Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M en présence des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à différentes

concentrations à 25 °C.

78

Figure III-18: Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier dans H_2SO_4 0.5M en présence des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à différentes concentrations à 25 C°.

79

Figure III-19: Spectres UV-visibles de TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ dans le DMSO et l' H_2SO_4 0,5 M.

83

Figure III-20: Spectres UV-vis de TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ avant et après immersion d'un spécimen d'acier XC52 doux dans une solution de 0,5 M H_2SO_4 pendant 36 heures à 25° C.

84

Figure IV-1: Les structures optimisées des molécules TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂.

92

Figure IV-2: Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires des TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂, calculées au niveau B3LYP/6-311++G (d, p).

94

Figure IV-3: Diagrammes de densité d'états et gap énergétique HOMO-LUMO de TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂.

97

Figure IV-4: Carte du potentiel électrostatique moléculaire des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ étudiés.

98

Figure IV-5: Les configurations d'équilibre d'adsorption effectuées pour les inhibiteurs TPPH₂ (P1), TPPH₂ (p-Me) (P2), et TAcPPH₂ (P3) sur la surface Fe (110) (a) vue de profil (b) vue de dessus.

100

Liste des tableaux

Tableau II-1: Composition chimique de l'acier doux étudié.....	43
Tableau III-1: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acierXC52 dans H ₂ SO ₄ 0.5Msans et avec addition de différentes concentrations des trois composés à température ambiante.	53
Tableau III-2: Paramètres électrochimique de l'acier XC52 dans H ₂ SO ₄ 0.5M, avant et après addition de différentes concentrations des composées TPPH ₂ , TPPH ₂ (p-Me) et TAcPPH ₂ à température ambiante (25°C).....	61
Tableau III-3: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et présence de la concentration optimale en inhibiteurs TPPH ₂ , TPPH ₂ (p-Me) et TAcPPH ₂ à différentes températures.	72
Tableau III-4: Paramètres d'activation du processus de corrosion de l'acier au carbone dans la solution H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et présence des inhibiteurs (TPPH ₂ , TPPH ₂ (p-Me) et TAcPPH ₂).	76
Tableau III-5: Valeurs du coefficient R ² des modèles d'adsorption de l'acier doux dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence des inhibiteurs TPPH ₂ , TPPH ₂ (p-Me) et TAcPPH ₂ à différentes concentrations à 25 C°.	79
Tableau III-6: Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs TPPH ₂ , TPPH ₂ (p-Me) et TAcPPH ₂ dans une solution de H ₂ SO ₄ à 0,5 M sur de l'acier doux XC52 à 25 °C.....	80
Tableau III-7: Résistance de polarisation et pentes de Tafel de TPPH ₂ , TPPH ₂ (p-Me) et TAcPPH ₂ dans 0,5 M H ₂ SO ₄	82
Tableau IV-1: Paramètres quantiques calculés des composés TPPH ₂ , TPPH ₂ (p-Me) et TAcPPH ₂	95
Tableau IV-2: Sorties et descripteurs calculés par la simulation de la dynamique moléculaire pour les configurations d'adsorption des composés [TPPH ₂ / Fe(110)], [TPPH ₂ (p-Me) / Fe(110)] et [TAcPPH ₂ / Fe(110)] en (Kcal/ mol).....	100

INTRODUCTION GENERAL

Introduction générale

La corrosion des métaux demeure l'un des problèmes les plus préoccupants dans de nombreux secteurs industriels, entraînant chaque année des pertes économiques considérables. Environ un quart de la production annuelle mondiale d'acier est détruite par elle, ce qui équivaut à près 150000000 de tonnes chaque année, soit environ cinq tonnes chaque seconde [1]. L'altération des surfaces métalliques par des réactions électrochimiques avec leur environnement est un processus complexe et indésirable qui peut conduire à la détérioration des infrastructures, des équipements et des composants. Par conséquent, la recherche de moyens efficaces d'empêcher la corrosion et de prolonger la durée de vie des matériaux métalliques demeure un enjeu majeur pour l'industrie et la société.

Les solutions présentant une acidité sont couramment employées dans divers domaines, tels que le décapage et le nettoyage chimique, l'amélioration de la production pétrolière par stimulation des puits, ainsi que l'éradication ciblée des dépôts indésirables. Leur contribution est significative dans plusieurs secteurs industriels. En raison de leur caractère agressif, ces solutions acides peuvent corroder les matériaux métalliques, ce qui nécessite l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion pour réduire leurs effets néfastes. L'acide sulfurique est l'acide le plus utilisé parmi les acides disponibles sur le marché [2].

Les inhibiteurs de corrosion organiques ont gagné en popularité ces dernières décennies en tant qu'alternatives prometteuses aux inhibiteurs de corrosion conventionnels à base de composés inorganiques toxiques. Plusieurs facteurs, y compris le type d'acide, sa concentration, la température, la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, ainsi que le type de matériaux métalliques exposés à l'environnement acide, jouent un rôle dans la sélection d'un inhibiteur approprié [3-5]. Les inhibiteurs de corrosion agissent en entravant l'adsorption physique ou chimique. Dans des milieux acides, les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes tels que l'oxygène (O), l'azote (N) et le soufre (S) sont souvent des inhibiteurs de la corrosion efficaces [6-9]. En raison de leurs propriétés uniques et de leur grande efficacité dans la protection des métaux

contre la corrosion, Les porphyrines ont suscité un intérêt particulier en tant qu'inhibiteurs organiques [7].

L'objectif de cette étude consiste à examiner de manière approfondie les capacités des porphyrines à empêcher la corrosion des métaux dans des milieux acides. L'objectif principal de cette recherche est de comprendre les mécanismes sous-jacents de l'inhibition de la corrosion et de créer de nouvelles méthodes pour améliorer l'efficacité de ces porphyrines dans des conditions environnementales difficiles.

Le premier chapitre de cette thèse présentera une revue de la littérature scientifique sur les problèmes de corrosion dans les industries, les méthodes traditionnelles de protection anticorrosion et les avancées récentes dans le domaine des inhibiteurs de corrosion organiques, en mettant l'accent sur les porphyrines.

Le deuxième chapitre de cette thèse explique les techniques expérimentales utilisées pour mener à bien cette étude. Une description détaillée du matériau, de l'électrolyte et des montages expérimentaux est fournie d'abord, garantissant une approche méthodologique rigoureuse pour garantir la reproductibilité des résultats obtenus. Pour mettre en évidence leur importance et leur pertinence dans l'évaluation des inhibiteurs, les techniques électrochimiques sont ensuite présentées.

Le troisième chapitre de cette recherche se concentre sur l'évaluation de l'efficacité des composés porphyrines TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux XC52 dans un milieu acide H₂SO₄ 0,5M. En utilisant les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance électrochimique, nous examinons d'abord l'effet de ces inhibiteurs sur les réactions électrochimiques partielles de corrosion. Ensuite, nous soulignons l'importance du processus d'adsorption dans les interactions entre le métal et l'inhibiteur. Nous accordons une attention particulière à divers paramètres au cours de ces études, comme la concentration des inhibiteurs et la température. Nous utilisons une technique de spectroscopie UV-visible pour évaluer l'adsorption de surface des molécules d'inhibiteur pour compléter nos études.

Il est essentiel de souligner que l'ensemble de ces investigations est mené de manière approfondie pour évaluer l'efficacité potentielle de ces porphyrines TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ en tant qu'anticorrosiveurs pour les aciers doux dans des milieux

acides. Les résultats de cette étude pourraient ouvrir de nouvelles perspectives passionnantes dans le domaine de la protection anticorrosion des métaux en milieu acide.

Quant au quatrième chapitre, nous avons approfondi nos recherches par l'étude de processus d'adsorption en utilisant des méthodes de calcul théorique basées sur la fonctionnelle de la densité (DFT) et des simulations de Monte Carlo (MC).

Après avoir examiné attentivement les découvertes réalisées, nous avons élaboré une conclusion globale et des suggestions pour terminer ce travail de recherche.

Références

- [1] Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2008). Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering. John Wiley & Sons.
- [2] Bentiss, F., Lebrini, M., & Lagrenée, M. (2005). Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system. *Corrosion Science*, 47(12), 2915-2931.
- [3] Ebenso, E. E., Kabanda, M. M., & Ebenso, O. O. (2012). Quantum chemical studies of some phthalocyanines as corrosion inhibitors on mild steel in acidic medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(6), 5643-5676.
- [4] El Ouariachi, E., Hammouti, B., Aouniti, A., Kertit, S., Ramdani, A., & Elkacemi, K. (2001). Substituted phthalocyanines as corrosion inhibitors for iron in acid medium. *Progress in Organic Coatings*, 41(4), 251-256.
- [5] Quraishi, M. A., Sardar, R., & Singh, A. K. (2010). Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some organic compounds. *Corrosion Science*, 52(4), 1529-1535.
- [6] Zhang, D. Q., Gao, L. X., & Zhou, G. D. (2004). Synergistic inhibition effect of rare earth cerium (IV) ion and anionic surfactant on the corrosion of mild steel in sulphuric acid. *Applied Surface Science*, 252(9), 2894-2901.
- [7] Khaled, K. F. (2010). Monte Carlo simulations of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M sulfuric acid by some green corrosion inhibitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(9), 1463-1471.
- [8] Ebenso, E. E. (2003). Effect of halide ions on the corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄ using methyl red dye. *Bulletin of Electrochemistry*, 19(5), 209-216.
- [9] Verma, C., Quraishi, M. A., & Ebenso, E. E. (2018). Electrochemical, theoretical,

and surface investigation of corrosion inhibition performance of a green Schiff base on mild steel in 1 M HCl. Results in Physics, 9, 1000-1011.

Chapitre I

Généralités et rappels bibliographiques

Chapitre I : *Généralités et ressources documentaire*

I.1. Concepts fondamentaux de corrosion

I.1.1. Définition

Le terme "corroder" est à l'origine du mot français "corrosion", qui signifie "ronger en morceaux". La plupart des matériaux peuvent se détériorer dans certaines conditions. Par exemple, les plastiques peuvent se gonfler en présence de certains solvants, le bois peut pourrir, le granit peut s'éroder et les métaux et leurs alliages peuvent s'oxyder ou se dissoudre au niveau atomique.

L'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) propose une définition de la corrosion comme une réaction physico-chimique entre un métal et son environnement. Cette réaction modifie les propriétés du métal et peut, dans de nombreux cas, le détruire entièrement, ainsi que son environnement ou le système technique formé par l'union des deux [1].

I.1.2. Aspect économique de la corrosion

Le principal objectif de l'étude de la corrosion est d'ordre économique. En réalité, prétendre pouvoir totalement maîtriser la corrosion peut être trompeur, car atteindre un niveau de corrosion nul est impossible. Certaines mesures visant à réduire la corrosion peuvent même coûter plus cher que la protection de l'équipement en question. Les conséquences directes ou indirectes de la corrosion sont les suivantes :

- Interruption de la production.
- Coût de la maintenance et des vérifications.
- Frais liés au remplacement de pièces et aux réparations nécessaires.
- Le recours à des matériaux plus coûteux.
- Les produits de corrosion solubles peuvent causer la contamination du produit et de l'environnement.
- Amélioration des niveaux de sécurité (surdimensionnement).

I.1.3. Types de corrosion

Le phénomène de corrosion peut se diviser en trois catégories distinctes: chimique, bactérienne et électrochimique, selon l'environnement avec lequel le matériau interagit.

a. Corrosion chimique

La corrosion chimique mentionnée est le résultat d'une réaction hétérogène qui se produit entre un milieu liquide et une substance solide. Bien qu'il n'y ait pas de courant électrique, cette forme de corrosion est souvent associée à une corrosion électrochimique.

b. Corrosion électrochimique

Les métaux et les alliages se détériorent particulièrement lorsqu'ils sont en contact avec une solution contenant un électrolyte dissous. La corrosion en milieu humide, Ce type de corrosion se rencontre plus souvent que les autres. L'oxydation du métal en ions ou en oxydes est son principal processus. La corrosion électrochimique implique à la fois un transfert de charges électriques et une réaction chimique, ce qui entraîne la circulation d'un courant électrique. La présence d'un composé réducteur est indispensable pour induire cette forme de corrosion (comme H_2O , O_2 , H_2 , etc.) car en son absence, la corrosion du métal ne peut avoir lieu.

Deux réactions distinctes sont impliquées dans la propension d'un métal à se détériorer lorsqu'il est plongé dans un électrolyte conducteur.

Au début, le métal se dissout dans le liquide, libérant des charges négatives [2].



➤ Réduire une substance oxydante présente dans le milieu

**c. Corrosion bactérienne**

Le phénomène de corrosion connu sous le nom de bio-corrosion regroupe toutes les formes de corrosion où les bactéries jouent un rôle central, soit en agissant directement, soit par le biais de leur métabolisme. Leur impact est double : elles peuvent accélérer un processus de corrosion déjà en cours ou créer les conditions propices à son apparition (par exemple, certaines bactéries produisent du H_2SO_4). Nous avons mis l'accent dans cette recherche sur la corrosion électrochimique des métaux, notamment l'acier.

I.1.4. Classification des différents types de corrosion**I.1.4.1. Corrosion uniforme**

La corrosion uniforme, également connue sous le nom de corrosion généralisée, se produit à la même vitesse sur toute la surface du métal, ce qui entraîne une diminution régulière de son épaisseur ou simplement une perte de couleur. C'est le type de corrosion le plus couramment rencontré [3].



Figure I-1 : Corrosion uniforme.

I.1.4.2. Corrosion localisée

En fonction des variations de la composition (matériau/environnement corrosif), la corrosion localisée est classée dans différentes catégories. La corrosion localisée est divisée en huit catégories distinctes :

Corrosion galvanique

Ce type se produit lorsqu'une pile électrochimique est créée entre deux métaux ayant des potentiels de corrosion différents. Le métal avec le potentiel de corrosion le plus faible est plus susceptible de se détériorer rapidement en raison de l'action du second métal.

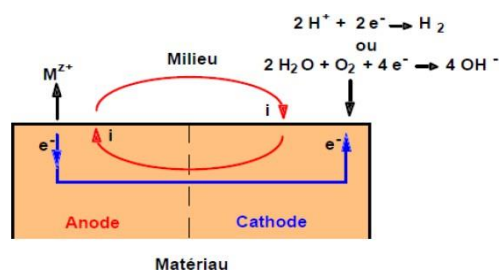


Figure I-2: Représentation schématique d'une pile de corrosion.

Corrosion caverneuse

On remarque son existence lorsque liquide pénètre entre deux éléments d'une jonction.



Figure I-3: Corrosion Caverneuse.

Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se distingue par une détérioration très localisée qui provoque des trous sur la surface. La présence d'anions particuliers, tels que les chlorures, provoque ce type de corrosion en agissant sur des métaux recouverts d'une fine couche d'oxyde protectrice. La corrosion par piqûres est particulièrement préjudiciable aux métaux ou aux alliages passivés [4].

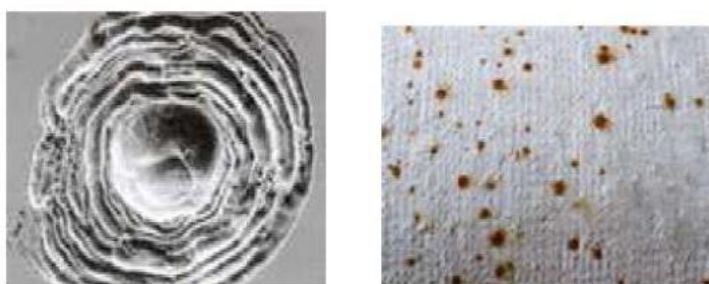


Figure I-4: Corrosion par piqûres.

Corrosion sélective

Lorsque l'un des composants de l'alliage s'oxyde, une structure métallique présentant des pores est appelée corrosion sélective [4].



Figure I-5: Corrosion et dissolution sélective.

Corrosion inter granulaire

La corrosion inter granulaire est un processus de détérioration sélective qui affecte les joints de grains du matériau métallique. Fréquemment, une précipitation se forme spécifiquement au sein de ces zones de jonction entre les grains.

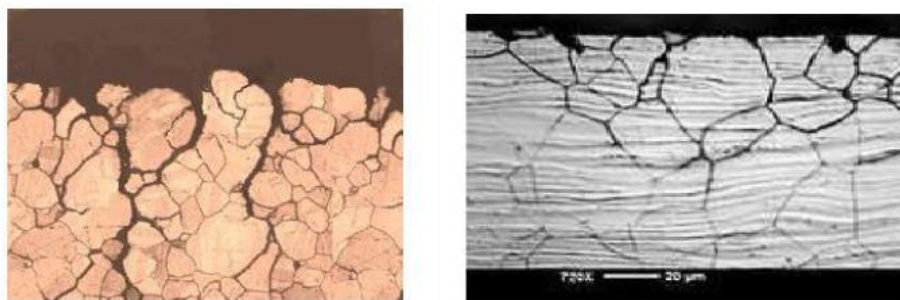


Figure I-6: Corrosion Inter granulaire.

Corrosion érosion

Lorsque la matière est altérée à la fois par une réaction électrochimique et par un enlèvement mécanique, elle est corrodée et érodée. Un écoulement rapide d'un fluide favorise souvent ce type de corrosion.

Corrosion sous contrainte

La formation de fissures dans le métal est le résultat d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique, ce qui provoque la corrosion sous contrainte.

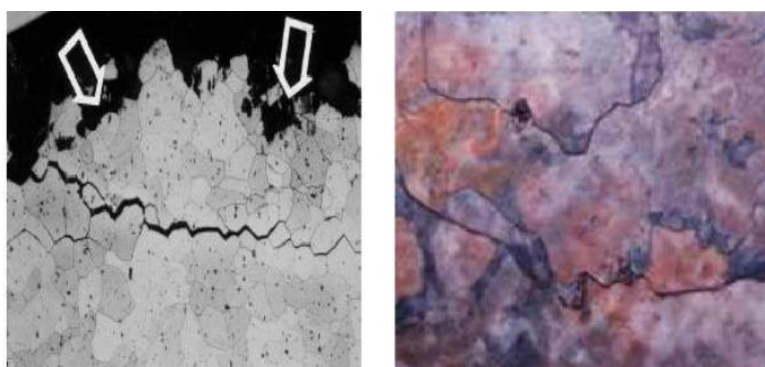


Figure I-7: Corrosion sous contrainte.

I.1.5. Les facteurs influents sur la corrosion

Il existe une variété de facteurs qui affectent les mécanismes de corrosion, qui sont classés en quatre divisions principales :

- Facteurs liés à la métallurgie (structure du métal ou de l'alliage, composition chimique, etc.).
- Facteurs liés aux conditions d'utilisation (surface, forme des pièces, utilisation d'inhibiteurs, sollicitations mécaniques telles que les chocs, les contraintes, les frottements, etc.).
- Facteurs qui contribuent à la corrosion de l'environnement comprennent sa composition chimique, sa concentration en oxygène, son pH, sa température et sa pression.
- Facteurs de temps tels que le vieillissement, les tensions mécaniques et les changements de revêtements.

I.1.6. Protection contre la corrosion

L'interaction entre un métal et une solution provoque la corrosion, mais Il est envisageable de combattre ce phénomène e en intervenant avec l'un ou l'autre des partenaires. Le recours à une méthode spécifique dépend de son aptitude à être efficace dans chaque cas particulier et de ses avantages économiques. Les moyens les plus courants de prévenir la corrosion sont les suivants :

- Adapter la forme des pièces pour prévenir la corrosion.
- Sélectionner judicieusement les matériaux pour prévenir la corrosion.
- Utilisez des revêtements.
- Installer une protection électrochimique.
- Modifier le milieu corrosif grâce à l'utilisation d'inhibiteurs.

Dans cette thèse, notre objectif est de se concentrer sur ce dernier procédé, la modification du milieu corrosif.

I.2. Protection et lutte contre la corrosion

I.2.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui est introduite dans un système de corrosion à une concentration soigneusement choisie afin qu'il fonctionne efficacement. Il vise à réduire la vitesse à laquelle le métal se corrode sans affecter significativement la concentration des agents corrosifs dans un environnement agressif [5]. Bien qu'il existe différentes définitions pour un inhibiteur de corrosion, celle adoptée par l'association nationale des ingénieurs en corrosion (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une "substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement à faible concentration" [6].

I.2.2. Conditions d'utilisation

On peut utiliser un inhibiteur (ou une combinaison d'inhibiteurs) comme unique méthode de protection avec un contenu entièrement original :

- D'une part, l'inhibiteur peut assurer une protection permanente, ce qui permet l'utilisation de matériaux métalliques tels que des métaux ferreux non alliés, dans des conditions satisfaisantes en termes de résistance à la corrosion. Cependant, il est important de surveiller régulièrement l'installation [7].
- En revanche, l'inhibiteur peut être utilisé comme protection temporaire lorsqu'une pièce ou une installation est particulièrement vulnérable à la corrosion, comme lors de la période de stockage. Le contrôle du système est généralement plus simple dans ce cas car il est plus facile de prévoir le comportement de l'inhibiteur dans le temps.

Il existe également la possibilité d'associer un inhibiteur (ou une combinaison d'inhibiteurs) à d'autres méthodes de protection, telles que l'application d'un alliage résistant à la corrosion supplémentaire ou l'ajout d'un revêtement de surface, etc. Cela offre plus de protection.

I.2.3. Utilisations industrielles courantes

Les inhibiteurs sont utilisés dans divers secteurs :

- Dans l'industrie pétrolière, pour des activités telles que le forage, l'extraction, le raffinage, le stockage et le transport.
- Dans le domaine des eaux sanitaires et les eaux de procédés industriels.
- Les inhibiteurs sont des additifs utilisés dans l'industrie de la peinture métallique pour protéger les métaux contre la corrosion.

I.2.4. Propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit posséder certaines propriétés essentielles, indépendamment de son mécanisme d'action:

- Diminuer la vitesse de dégradation du métal. sans compromettre ses propriétés physico-chimiques, y compris sa résistance mécanique.
- Maintenir sa stabilité en existence des éléments de l'environnement, en particulier des agents oxydants.
- Être efficace à de faibles concentrations.
- Respecter les normes de non-toxicité.
- Présenter un coût abordable pour pouvoir être envisagé pour des applications industrielles prometteuses.

I.2.5. Classes des inhibiteurs

Il y a plusieurs options pour classer les inhibiteurs, et chacune d'entre elles se distingue des autres de différentes manières :

- La division est basée sur la composition des produits, tels que des inhibiteurs organiques ou minéraux.
- La division est basée sur les effets électrochimiques (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- La division selon les principes d'action et les mécanismes d'interface (adsorption et/ou formation d'un film) [8].

I.2.5.1. Selon leur composition chimique

a. Les inhibiteurs organiques

De nombreuses substances organiques peuvent être utilisées comme inhibiteurs. Il reste toujours faisable de créer des composés de complexité croissante à partir d'une molécule initiale. Présentant une certaine efficacité dans le but d'améliorer leur efficacité inhibitrice ou d'obtenir certaines propriétés physiques particulières. Les atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène sont généralement présents dans les composés organiques dotés de propriétés inhibitrices. La chimisorption est rendue possible par les électrons libres de ces atomes, ce qui est conditionné par les conditions suivantes :

- La nature du métal.
- La structure moléculaire de l'inhibiteur.
- La nature chimique du groupe fonctionnel.
- La concentration en inhibiteur.
- La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même en présence de faibles concentrations. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée en raison de l'écotoxicité.

b. Les inhibiteurs minéraux

Généralement, les éléments minéraux sont couramment employés dans des milieux neutres ou alcalins, tandis qu'ils sont moins fréquemment utilisés dans des environnements acides. Les anions et les cations sont des exemples de composés de dissociation qui provoquent les phénomènes d'inhibition lorsqu'ils se dissolvent dans une solution. Le Ca^{2+} et le Zn^{2+} sont les principaux cations inhibiteurs, ainsi que ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions, comme l'hydroxyde (OH^-). Les oxo-anions de type XO_4^n , tels que les chromates, les phosphates, silicates, etc., sont parmi les anions inhibiteurs. Le Ca^{2+} et le Zn^{2+} , ainsi que ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions, comme l'hydroxyde (OH^-), sont les cations les plus couramment utilisés. En raison du fait que la majorité des produits efficaces ont des effets négatifs sur l'environnement, le nombre de molécules utilisées est actuellement en diminution [9-10].

I.2.5.2. Selon les caractéristiques électrochimiques

La classification des mécanismes d'action électrochimique distingue trois catégories d'inhibiteurs : les inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes. L'objectif de l'inhibiteur de corrosion est de protéger la surface du métal en bloquant les sites anodiques (où le métal s'oxyde) ou les sites cathodiques (où l'oxygène se réduit dans un milieu neutre aéré ou les protons H^+ se réduisent dans un milieu acide) [11].

a. Les inhibiteurs cathodiques

Le potentiel de corrosion est déplacé vers des valeurs négatives en réduisant l'intensité du courant de réduction du solvant. Les inhibiteurs cathodiques ont souvent privilégiés par rapport aux inhibiteurs anodiques car ils ne favorisent pas la corrosion localisée en raison de leur mode d'action.

b. Les inhibiteurs anodiques

Par ailleurs, les inhibiteurs anodiques fonctionnent en formant un composé insoluble avec les cations issus de l'oxydation sur les anodes locales. Ces inhibiteurs sont appropriés pour contrôler la corrosion anodique, tels que les nitrites, chromates et phosphates.

c. Inhibiteurs mixtes

Quant aux inhibiteurs mixtes, Ils interviennent sur les processus cathodiques et anodiques. Ils ralentissent deux réactions partielles sans altérer significativement le potentiel de corrosion.

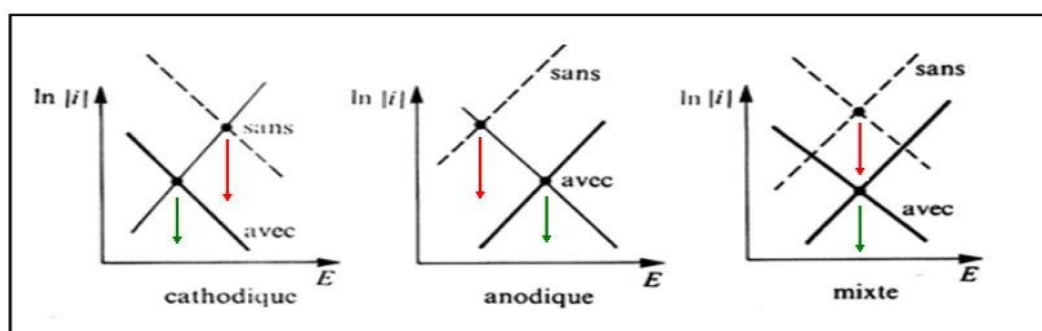


Figure I-8: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion du la présence d'un inhibiteur de corrosion.

I.2.5.3. Selon leur mode d'action

a. Les inhibiteurs passivant

Les métaux sont généralement passivés par des inhibiteurs minéraux qui augmentent la capacité de la couche d'oxyde naturelle créée à leur surface à résister à la corrosion. Bien que l'ion chromate soit un excellent inhibiteur de passivation, son utilisation est fortement limitée en raison de sa toxicité élevée et de son potentiel cancérigène.

b. Les inhibiteurs d'adsorption

Lorsque les inhibiteurs se fixent simplement sans réaction chimique, on parle d'adsorption [12]. Comme toute surface est composée d'atomes dont toutes les liaisons chimiques ne sont pas nécessairement saturées, l'adsorption est un phénomène de surface largement répandu. En conséquence, cette surface est susceptible de combler

cette lacune en captant les atomes et les molécules qui se trouvent à proximité. Il existe principalement deux types de liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique : la physisorption et la chimisorption.

❖ La physisorption

Les molécules adsorbées restent intactes grâce à la physisorption. Les forces de dispersion (telles que les forces de London et de Van der Waals), les interactions électrostatiques entre les charges ioniques ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface métallique électriquement chargée, ainsi que les liaisons hydrogène formées avec les groupements hydroxyle ou amine, sont les principales causes de ce phénomène. La position du potentiel de corrosion du métal par rapport au potentiel de charge nulle (E_0) peut être utilisée pour calculer sa charge. L'adsorption des cations est favorisée lorsque le potentiel de corrosion du métal est inférieur à E_0 , tandis que les anions sont adsorbés lorsque le potentiel de corrosion est supérieur à E_0 [13].

❖ La Chimisorption

Dans cette situation, la surface métallique est directement touchée par les espèces adsorbées. Il est communément admis que le processus d'adsorption chimique implique le transfert ou le partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vides de la surface métallique, ce qui conduit à la formation de liaisons de coordination. La chimisorption est un phénomène irréversible et unique à chaque métal. Sa lenteur, sa dépendance à la température et sa forte énergie d'activation la caractérisent. La nature du métal à protéger a un impact significatif sur la formation de liaisons avec transfert d'électrons [14]. Dans le cas des inhibiteurs organiques, le transfert d'électrons s'effectue via des orbitales contenant des électrons faiblement liés, ce qui peut se produire avec des molécules comportant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques contenant des électrons. De plus, la présence d'hétéroatomes avec des paires d'électrons libres favorise ce transfert.

I.2.6. Facteurs influençant l'adsorption d'inhibiteur

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances, il est essentiel de posséder une compréhension approfondie des éléments qui ont un impact sur le processus d'adsorption des inhibiteurs.

I.2.6.1. Structure moléculaire des inhibiteurs

Les molécules aromatiques et les macromolécules à chaînes linéaires ou branchées font partie des nombreuses substances organiques qui peuvent agir comme inhibiteurs

dans des solutions acides [15]. La performance de ces inhibiteurs est influencée par divers facteurs, tels que leur composition moléculaire et leur niveau de concentration. Les inhibiteurs organiques ont généralement une partie polaire, hydrophile, composée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie non polaire, hydrophobe, composée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène. La partie polaire, hydrophile comprend généralement un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que -NH₂ (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), etc. Le groupe fonctionnel d'une molécule interagit avec celle-ci lorsqu'elle se lie à la surface, tandis que sa partie non polaire, plus encombrante, obstrue partiellement le site actif [16]. (Fig. I.9).

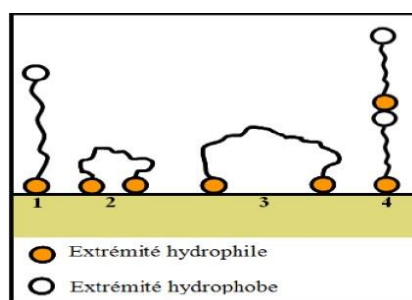


Figure I-9: Mécanismes d'interaction des inhibiteurs: (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ;(4) Adsorption en multicouche.

I.2.6.2. Influence de la densité électronique

L'efficacité des inhibiteurs dépend de la propension des atomes fonctionnels à se lier au métal en fournissant des électrons. Il est démontré que l'adsorption et l'efficacité de l'inhibition augmentent à mesure que l'électronégativité de ces atomes fonctionnels diminue [17, 18]. On constate que l'efficacité de l'inhibition augmente dans cet ordre croissant :



Les électrons des composés organiques insaturés, qui ont des liaisons doubles ou triples, ont la capacité de se connecter aux atomes métalliques. Ces liaisons se forment généralement sur des surfaces métalliques chargées positivement. Dans un milieu acide, l'existence d'une liaison insaturée peut aider considérablement à réduire l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique, car elle a la capacité de s'adsorber sur une surface chargée positivement (électrons n) ou négativement (cation). D'autres facteurs, tels que les effets stériques, ont souvent également un impact sur l'adsorption. Par conséquent, il n'y a pas de relation directe entre l'efficacité inhibitrice et la densité électronique sur l'atome fonctionnel.

I.2.6.3. Effet de la concentration sur l'inhibition

Langmuir, Frumkin et Temkin, est couramment utilisée pour décrire les relations entre la quantité adsorbée et la concentration de l'inhibiteur.

➤ Isotherme de Langmuir

D'après Langmuir, le nombre de sites d'adsorption à la surface d'un matériau est constant et chaque site peut adsorber une seule particule. De plus, l'énergie d'adsorption reste constante car les interactions latérales entre les particules adsorbées sont ignorées [19]. La vitesse d'adsorption est directement proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur C_{inh} et à la fraction des sites d'adsorption non occupés, représentées par $(1 - \theta)$. Dans ce cas, la fraction de sites occupés par l'inhibiteur est θ , dont la valeur varie de 0 à 1.

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

La vitesse de désorption est inversement proportionnelle au nombre de sites occupés par les particules adsorbées :

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad I-4)$$

Les deux vitesses sont égales à l'équilibre.

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

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

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

La formule suivante permet de calculer la fraction de sites occupés θ , également connue sous le nom de taux de recouvrement de la surface :

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1 + b C_{inh}} \quad I-7)$$

Dans cette équation, b est l'expression du coefficient d'adsorption. Les deux formes linéaires de l'équation sont disponibles :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = b C_{inh} \quad I-8)$$

Ou

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{b} + C_{inh}$$

$K + C_{inh}$

—

I
-
9
)

➤ Isotherme de Frumkin

L'équation (I.10) représente l'isotherme de Frumkin suite à une réorganisation :

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta \quad \text{I-10}$$

Le paramètre "a" est exprimé en J/mol par mol/cm³ et reflète l'impact d'un recouvrement accru sur l'énergie d'adsorption de l'espèce. Les interactions entre les espèces à la surface sont attractives lorsque "a" est positif, tandis que lorsque "a" est négatif, ces interactions sont répulsives.

Les molécules adsorbées en position verticale interagissent fortement avec une valeur positive de "a" [20].

➤ Isotherme de Temkin

Une fonction linéaire montre la relation entre l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat et le taux de recouvrement, indiquant la présence d'attractions ou de répulsions entre les espèces adsorbées [21]. La formule de l'équation isotherme de Temkin est la suivante :

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad \text{I-11}$$

Dans cette équation, "a" représente une constante d'interaction entre les particules adsorbées, "K_{ads}" est le coefficient d'adsorption, et "C_{inh}" correspond à la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

La possibilité de prendre en compte les interactions entre les molécules adsorbées à la surface, qu'elles soient d'attraction ou de répulsion, est offerte par divers modèles isothermes d'adsorption, tels que le modèle Freundlich, El-Awady et Flory-Huggins. [22, 23].

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = y \log K_{ads} + y \log C_{inh} \quad \text{El-Awady} \quad \text{I-12}$$

$$\log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = \log x K_{ads} + x \log(1 - \theta) \quad \text{Flory-Huggins} \quad \text{I-13}$$

$$\log \theta = \log K_{ads} + z \log C_{inh} \quad \text{Freundlich} \quad \text{I-14}$$

I.3. Aperçu sur les aciers

I.3.1. Introduction

L'acier est principalement composé de fer et contenant un pourcentage de carbone qui a l'impact le plus significatif sur ses propriétés, bien qu'il puisse également contenir d'autres éléments d'alliage. Les caractéristiques des aciers varient considérablement en fonction de leur teneur en carbone et de leurs alliages tels que Ni, Cr, Mn, etc.

De manière générale, les propriétés des aciers sont excellentes. Il est possible de faire la distinction entre trois grandes catégories d'aciers :

- ✓ Les deux principales catégories d'aciers non alliés pour des applications générales sont les suivantes : La première concerne les aciers utilisés dans le secteur de la construction et des travaux publics.
- ✓ D'autre part, on retrouve les aciers faiblement alliés à haute résistance, caractérisés par leur résistance élevée et avec une teneur en éléments additionnels ne dépassant pas 5% en masse.
- ✓ Enfin, les aciers fortement alliés à haute résistance mécanique comprennent des aciers avec une teneur en éléments supérieure à 5 % en masse. Les aciers inoxydables font partie de cette famille.



Figure I-10: L'acier doux.

I.3.2. Stabilité thermodynamique d'acier

La forme métallique n'est pas stable sur le plan thermodynamique dans les conditions normales d'utilisation, contrairement aux oxydes de fer comme le Fe_2O_3 , qui sont plus stables thermodynamiquement que le métal. Le risque de corrosion est donc inhérent. La corrosion aqueuse est un processus électrochimique impliquant des charges électriques et des espèces chimiques. Il s'agit d'une réaction chimique et d'un transfert simultané d'électrons. La génération de courants locaux causée par la

présence de cellules locales provoque la corrosion électrochimique, qui implique une réduction cathodique et une oxydation anodique dans deux endroits différents [24]. Cela crée une distinction dans le potentiel entre ces deux zones. La corrosion se produit lorsque les ions entrent en solution dans l'état métallique.

I.3.3. Les applications de l'acier doux

Les applications de l'acier ordinaire au carbone sont variées et largement utilisées. Elles s'étendent à différentes techniques économiques de formage du métal, telles que le pressage. Ces applications bénéficient des caractéristiques favorables de l'acier doux, notamment sa facilité de production, sa résistance adéquate et sa capacité à offrir une finition de surface de qualité.

Dans le domaine industriel, l'acier doux est largement exploité en raison de ses propriétés physiques et mécaniques avantageuses. Par exemple, il est fréquemment utilisé dans l'industrie pétrolière, où il résiste à diverses conditions. Les équipements de base, souvent constitués d'acier doux, peuvent être confrontés à la corrosion au contact des eaux naturelles.

I.4. Analyse bibliographique des porphyrines.

I.4.1. Les porphyrines

Les porphyrines sont des macrocycles aromatiques conjugués de 18 électrons π . Ils sont constitués de quatre unités pyrroliques qui sont reliées les unes aux autres par des ponts méthines, comme indiqué dans la Figure I-11. La stabilité élevée et la couleur intense de ces composés découlent de cette conjugaison étendue. Ces hétérocycles peuvent se comporter comme des diacides ou des dibases en fonction du pH du milieu. Leurs structures planes, qui incluent quatre azotes donneurs situés à l'intérieur du macrocycle, ont un fort effet chélate. Par conséquent, elles sont capables de créer des complexes avec presque tous les métaux [25].

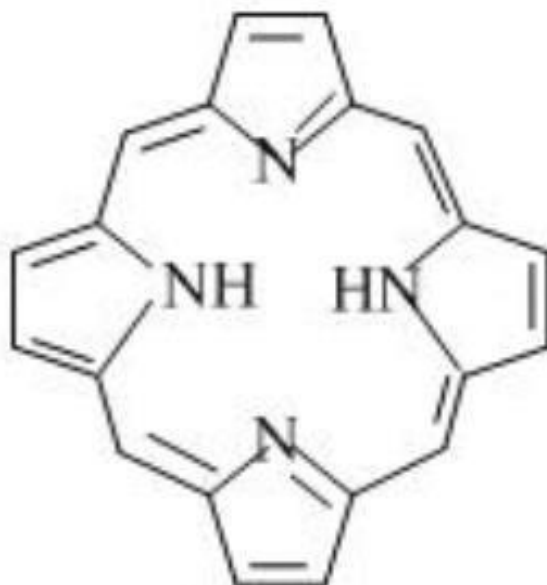


Figure I-11: Molécule de porphyrine.

Les porphyrines ont de nombreuses applications dans divers domaines en raison de leurs propriétés uniques. Voici quelques exemples d'applications des porphyrines :

- Applications en chimie et catalyse : Les porphyrines sont largement utilisées comme catalyseurs dans des réactions chimiques importantes. Elles peuvent catalyser des réactions telles que l'oxydation, la réduction, la cycloaddition, et bien d'autres encore [26].
- Photosensibilisateurs en thérapie photodynamique : Les porphyrines sont utilisées comme photosensibilisateurs dans la thérapie photodynamique, une approche de traitement du cancer qui implique l'activation sélective des porphyrines par la lumière pour générer des espèces réactives d'oxygène, induisant ainsi la destruction des cellules cancéreuses [27].
- Applications en imagerie médicale : Les porphyrines peuvent être utilisées comme agents de contraste pour l'imagerie médicale, telle que l'imagerie par résonance magnétique (IRM) ou la tomographie par émission de positons (TEP), permettant la détection et la visualisation de certaines pathologies [28].
- Matériaux fonctionnels : Les porphyrines peuvent être incorporées dans des matériaux pour créer des dispositifs fonctionnels tels que des capteurs chimiques, des cellules solaires et des dispositifs électroniques moléculaires [29].
- Les porphyrines ont trouvé des applications prometteuses en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans diverses industries. Leur capacité à former des complexes avec les métaux et leur stabilité chimique en font des candidats intéressants pour protéger les surfaces métalliques de la corrosion. Des études ont montré que les porphyrines peuvent former des films protecteurs sur les métaux, inhibant ainsi les réactions électrochimiques responsables de la corrosion [30].

I.4.2. Etude bibliographique sur les porphyrines utilisées dans l'inhibition de corrosion d'acier en milieu acide

De nombreux articles et revues ont étudié l'utilisation des porphyrines comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans des environnements acides. Nous examinerons brièvement quelques publications dans le cadre de cette étude.

En utilisant la polarisation potentiodynamique, Heli Siti Halimatul Munawaroh et coll. [31] ont examiné l'efficacité de la protoporphyrine, dérivée de l'hémine de sang animal, en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone T22 dans un environnement acide (0,5 M HCl). Les résultats ont montré que la protoporphyrine inhibitrice de l'acide chlorhydrique atteignait jusqu'à 46,2 % à une dose de 160 ppm et à 298 K. Cependant, avec l'augmentation de la température, l'efficacité diminuait, indiquant un processus exothermique et une diminution de l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier au carbone T22. La protoporphyrine était un inhibiteur de corrosion de type mixte, selon les mesures de polarisation potentiodynamique. La protoporphyrine était adsorbée après avoir suivi l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

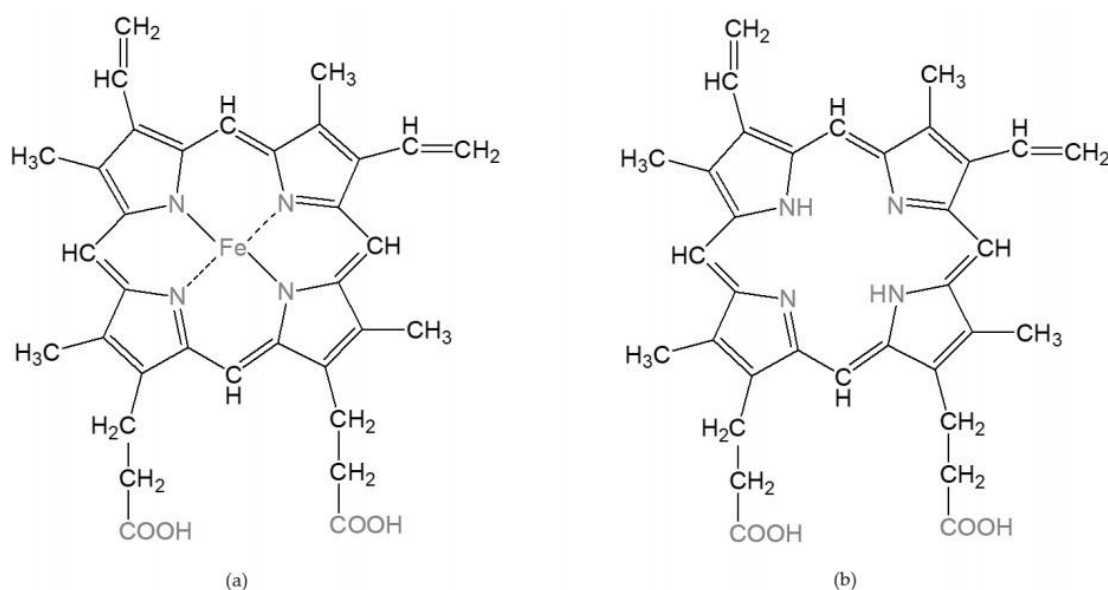


Figure I-12: (a) La structure moléculaire de l'hémine et (b) la structure moléculaire de la protoporphyrine.

L'étude qui présente la fabrication de nouveaux matériaux de type sandwich à base de porphyrine, tels que 5,10-(4-carboxy-phényl)-15,20-(4-phénoxy-phényl)-porphyrine ou 5,15-(4-carboxy-phényl)-10,20-diphénylporphyrine, et de MnTa_2O_6 . Par Mihaela Birdeanu et col [32]. Ces matériaux ont été conçus pour améliorer

l'inhibition de la corrosion de l'acier dans des milieux agressifs. Des films minces de structure simple ou sandwich ont été obtenus sur de l'acier au carbone à l'aide de la technique de dépôt par gouttelette. Des études morphologiques ont été réalisées à l'aide de la microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB) et de la microscopie à force atomique (MFA). L'inhibition de la corrosion de l'acier a été évaluée dans un environnement agressif de HCl 0,1 M en utilisant des techniques électrochimiques telles que le potentiel de circuit ouvert (OCP) et la polarisation potentiodynamique. La meilleure efficacité d'inhibition de la corrosion, atteignant 91,76 %, a été obtenue avec une électrode en acier recouverte de couches de type sandwich de 5,15-(4-carboxyphényl)-10,20-diphénylporphyrine en bas et de MnTa_2O_6 en haut.

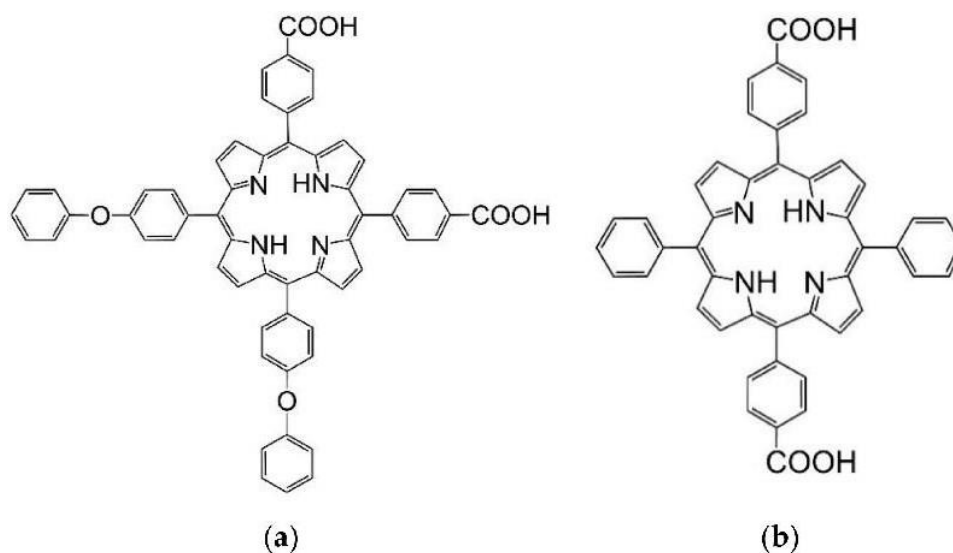


Figure I-13: Structures de (a) 5,10-(4-carboxy-phényl)-15,20-(4-phénoxy-phényl)–porphyrine ; (b) 5,15-(4-carboxy-phényl)-10,20-diphénylporphyrine.

L'effet inhibiteur de deux composés porphyriniques hétérocycliques, plus précisément le 5,10,15,20-tétrakis(pentafluorophényl)-21H,23H-porphyrine palladium(II) (PF-1) et le 4,4',4'',4'''-(porphyrine-5,10,15,20-tétrayl)tétrakis(acide benzoïque) (PF-2), a été étudié par Ambrish Singhdans et col [33], dans un environnement corrosif doux (3,5% en poids de $\text{NaCl} + \text{CO}_2$) sur de l'acier J55 à l'aide de méthodes de perte de poids et électrochimiques. Les changements de surface ont été étudiés à l'aide de l'angle de contact, de la microscopie électrochimique à balayage (SECM) et de la microscopie à force atomique (AFM). Ils ont constaté que le PF-2 présentait une efficacité d'inhibition supérieure d'environ 93% à une concentration de 400 ppm. Le

comportement inductif de l'acier J55 en présence d'inhibiteurs a été confirmé par SECM. L'AFM a également confirmé que la rugosité de surface était considérablement réduite en présence de porphyrines.

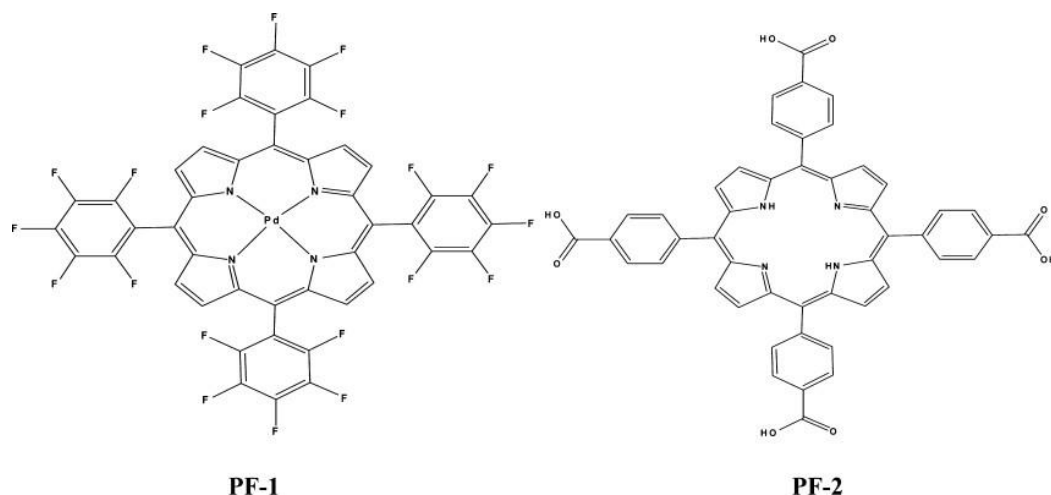


Figure I-14: Structure des porphyrines (a) PF-1 et (b) PF-2.

Dans une solution de NaCl à 3,5 % en poids saturée en CO_2 , Ambrish Singh et col [34], ont fait une étude à port sur l'inhibition de la corrosion de l'acier N80 en utilisant quatre porphyrines : la 5,10,15,20-tétrakis(4-hydroxyphényl)-21H,23H-porphyrine (HPTB), la 5,10,15,20-tétra(4-pyridyl)-21H,23H-porphyrine (T4PP), la 4,4',4'',4'''-(porphyrine-5,10,15,20-tétrayl)tétrakis(acide benzoïque) (THP) et la 5,10,15,20-tétraphényl-21H,23H-porphyrine (TPP). Les techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), de polarisation potentiodynamique. Les résultats ont montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration des inhibiteurs. Les mesures de polarisation potentiodynamique ont indiqué que les porphyrines étudiées agissaient en tant qu'inhibiteurs de type mixte. De plus des calculs chimiques quantiques ont également été réalisés sur les porphyrines étudiées, et les résultats ont montré que les performances d'inhibition de corrosion des porphyrines pouvaient être reliées à leurs valeurs EHOMO, ELUMO, ω et μ . Des études de simulation de Monte Carlo ont montré que le THP avait l'énergie d'adsorption la plus élevée, tandis que le T4PP avait l'énergie d'adsorption la plus faible, ce qui est en accord avec les valeurs de σ issues des calculs chimiques quantiques.

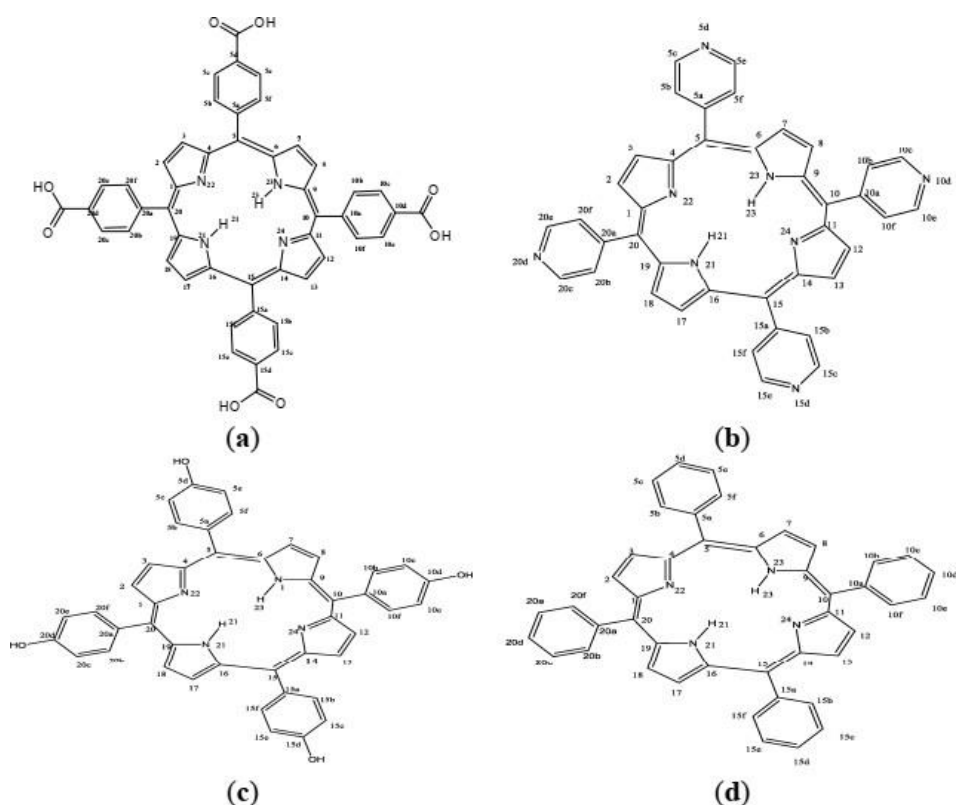


Figure I-15: Structures moléculaires des porphyrines étudiées.

Koodlur S. Lokesh et col [35] déposaient des films moléculaires de cobalt (II) 5,10,15,20-tétrakis (2-aminophényl) porphyrine sur un substrat en cuivre par auto-assemblage. La caractérisation de la surface modifiée confirme la présence d'un film uniforme et homogène. De plus, les courbes de Tafel montrent que le potentiel de circuit ouvert de l'électrode en cuivre modifiée par la porphyrine se déplace vers une valeur plus positive tandis que la densité de courant de corrosion diminue d'un facteur de 10 par rapport à la surface nue. Les données d'impédance en électrolyte de sulfate de sodium 0,1 M montrent que la résistance de transfert de charge du cuivre modifié atteint une efficacité d'inhibition de 97 %.

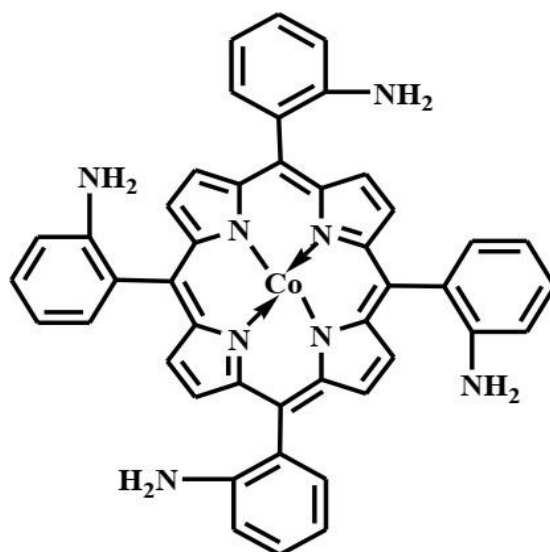


Figure I-16: Structure du 5, 10, 15,20-tétrakis-(2-aminophényl) porphyrine-cobalt(II), (Co(II) (T (o-NH₂) PP)).

Yuanyuan Feng et col [36] ont synthétisés Le 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine (TPP) et le 5,10,15,20-tétra-(4-chlorophényl)porphyrine (TCIPP), puis ont étudié son activité inhibitrice contre la corrosion du fer en milieu H₂SO₄ 0.5 M en utilisant les méthodes électrochimiques, notamment la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les courbes de polarisation et les propriétés de surface des couches adsorbées de porphyrine sur l'électrode en fer ont été caractérisées par spectroscopie de réflexion infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et spectre de fluorescence (FS), microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats électrochimiques ont montré que les deux couches adsorbées de TPP et de TCIPP étaient capables de protéger efficacement le fer contre la corrosion, et que l'efficacité de protection de TPP était supérieure à celle de TCIPP. Les résultats de FT-IR et de FS ont indiqué que TPP et TCIPP étaient capables de former des couches adsorbées sur la surface du fer. De plus, des calculs chimiques quantiques ont été appliqués pour optimiser la structure des deux molécules et ont permis d'expliquer partiellement les résultats expérimentaux. Les résultats ont indiqué que TPP et TCIPP étaient de bons inhibiteurs de la corrosion du fer dans des solutions d'H₂SO₄.

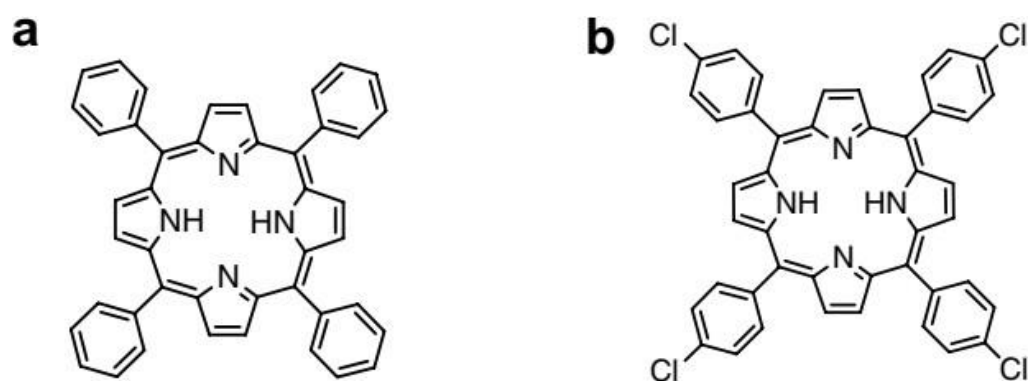


Figure I-17: Structures moléculaires du TPP (a) et du TCIPP (b).

Références

- [1] M.C. Boukabache, Corrosion et Prévention, formation industriel, Groupement "Institut Algérien du Pétrole, Corporate Université" 2006.
- [2] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, "Métallurgie générale", partie corrosion, Edit Masson. (1969).
- [3] E.Mc.Cafferty, N.Hackerman, J, Electrochem.Soc., 119 (1972) 999.
- [4] K.C.Pillai, R.Narayan, Corros.Sci., 22 (1982) 13.
- [5] C. Fiaud, C. Lemaitre et N. Pébère. Corrosion et anticorrosion, Chapitre 13. Lavoisier. Paris. (2002).
- [6] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection. 4 (1) (1965) 79.
- [7] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6, 432, (1975).
- [8] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, AldenPress, Oxford, (1993) 489.
- [9] M.R. Arshadi, M. Lashgari et G.A. Parsafar, Mater. Chem. phys. 86 (2004) 311.
- [10] G. Béranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion : pratique industrielle, Hermès-Lavoisier, Paris(2002) 245.
- [11]. I. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, Mc Graw-Hill, (1981).
- [12]. C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).
- [13] P.S. Mangat, M.S. Elgarf, Mater. Struct. 32 (1999) 89.
- [14] O.M.Vololonirina, Thèse de doctorat, université Toulouse France .(2011).
- [15] L. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 147.
- [16] E. Mc Cafferty, Corrosion Control by Coatings, Science Press, Princeton, (1979) 279.
- [17] H. EL bakouri , thèse de doctorat, université de Maroc .(2000).
- [18] D.C. Zecher, Mater. Perform. 15(1976)33-37.
- [19] E. Mc Cafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [20] G. TrabANELLI, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York,(1987) 119.
- [21] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, AldenPress, Oxford, (1993)489.

- [22] A.N.Frumkin, Physik, Chim.164 (1933)121.
- [23] F.H.Dunahue,K.Nobe,J.Electrochem. Soc 112(1965)886.
- [24] M. El-Kashlan, Am. J. Appl. Sci. 5(2008)350-351.
- [25]. Sanders, J.K.M. the porphyrins Handbook, vol. III (Inorganic, organometalic and coordination chemistry), Kadish, K.M. Smith K.M, Guillard R. (Eds), 1999.
- [26] Senge, M. O. (Ed.). (2015). Porphyrins and Their Applications (Vol. 43). Royal Society of Chemistry.
- [27] Dolmans, D. E., Fukumura, D., & Jain, R. K. (2003). Photodynamic therapy for cancer. *Nature Reviews Cancer*, 3(5), 380-387.
- [28] Zhao, Q., Huang, C. H., & Zhu, X. (2011). Porphyrin-based MRI contrast agents: preparation, characterization, and application for imaging of tumors. *Chemistry-A European Journal*, 17(15), 4222-4231.
- [29] Ariga, K., Hill, J. P., & Nakanishi, T. (Eds.). (2012). *Porphyrin Handbook* (Vol. 16). World Scientific.
- [30] Smith, T., & Johnson, A. (2019). Porphyrin-based corrosion inhibitors: Recent advances and future prospects. *Journal of Corrosion Science*, 45, 78-92.
- [31] Heli Siti Halimatul Munawaroh, Yayan Sunarya, Budiman Anwar, Enjang Priatna, Handi Risa, Apurav Krishna Koyande, and Pau-Loke Show. Protoporphyrin Extracted from Biomass Waste as Sustainable Corrosion Inhibitors of T22 Carbon Steel in Acidic Environments.
- [32] Mihaela Birdeanu, Camelia Epuran, Ion Fratilescu and Eugenia Fagadar-Cosma Structured Thin Films Based on Synergistic Effects of MnTa₂O₆ Oxide and bis-Carboxy-phenyl-substituted Porphyrins, Capable to Inhibit Steel Corrosion.
- [33] Ambrish Singh, Mohd Talha, Xihua Xu, Zhipeng Sun, and Yuanhua Lin Heterocyclic Corrosion Inhibitors for J55 Steel in a Sweet Corrosive Medium.
- [34] Ambrish Singh, Yuanhua Lin, Mumtaz A. Quraishi, Lukman O. Olasunkanmi, Omolola E. Fayemi, Yesudass Sasikumar, Baskar Ramaganthan, Indra Bahadur, Ime B. Obot, Abolanle S. Adekunle, Mwadham M. Kabanda and Eno E. Ebenso. Porphyrins as Corrosion Inhibitors for N80 Steel in 3.5% NaCl Solution: Electrochemical, Quantum Chemical, QSAR and Monte Carlo Simulations Studies.
- [35] Koodlur S. Lokesh,1, Michel De Keersmaecker, Alice Elia, Diederik Deplab, Peter Dubrue, Peter Vandenabeele, Sandra Van Vlierberghe and Annemie Adriaens, *Adsorption of cobalt (II) 5,10,15,20-tetrakis(2-aminophenyl)-porphyrin

onto copper substrates: characterization and impedance studies for corrosion inhibition.

[36] Yuanyuan Feng a, Shenhao Chen a,b,*, Wenjuan Guo a, Yuexing Zhang a, Guangzeng Liu Inhibition of iron corrosion by 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and 5,10,15,20-tetra-(4-chlorophenyl)porphyrinadlayers in 0.5 M H₂SO₄ solutions.

Chapitre II

Méthodes d'étude et conditions expérimentales

Chapitre II : Méthodes d'étude et conditions expérimentales

II.1. Méthodes d'étude

II.1.1. Méthodes électrochimiques

Il existe deux catégories de méthodes électrochimiques utilisées pour étudier le phénomène de corrosion : Les techniques stationnaires. Méthodes temporaires.

II.1.1.1. Evolution du potentiel libre en fonction de la durée d'immersion

Il permet de calculer le temps nécessaire pour atteindre un régime stationnaire, une étape cruciale dans les mesures potentiodynamiques et les analyses d'impédance. L'électrode de travail et l'électrode de référence sont utilisées pour effectuer cette évaluation [1]. Il représente la grandeur électrochimique la plus facilement mesurable, également appelée potentiel abandonné ou potentiel libre. Cette méthode simple fournit des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface métal-électrolyte, tels que la corrosion, la passivation, etc..

Les caractéristiques des courbes $E = f(t)$ (potentiel-temps) peuvent suggérer la présence d'une passivation, d'une attaque continue, d'une attaque suivie de passivation, ou encore l'évolution d'une couche protectrice qui peut ultérieurement se détériorer [2] (Figure (II.1)).

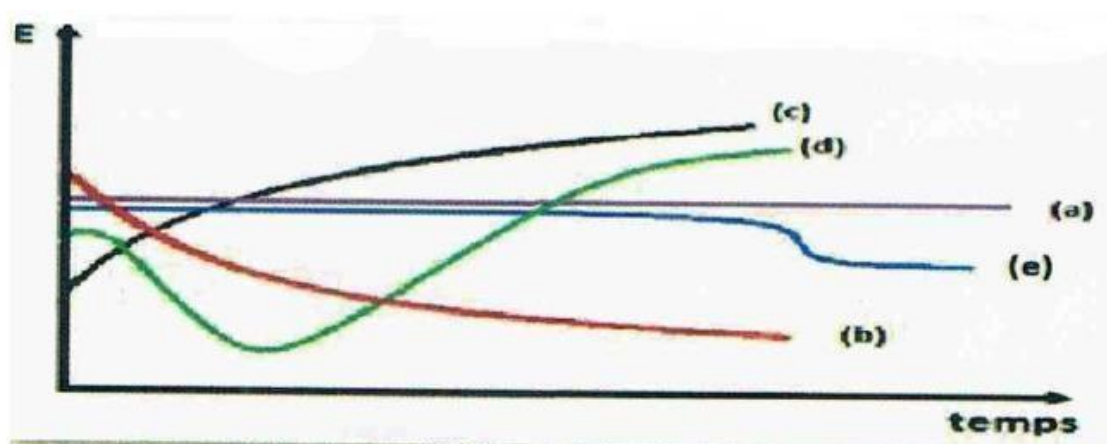


Figure II-1: Evolution du potentiel d'abandon dans le temps.

a) Le potentiel est constant, l'interface ne change pas au fil du temps ;

- b) Le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble par une attaque continue du métal ;
- c) Le potentiel croît que le matériau se passive, il s'anoblit ;
- d) La passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée ;
- e) L'interface métal-milieu, qui était stable pendant un certain.

II.1.1.2. Les courbes de polarisation (Méthode électrochimique stationnaire)

Les méthodes stationnaires permettent d'analyser un système dans un état presque en équilibre thermodynamique. Elles incluent tous les couples redox de la solution. Une caractéristique essentielle de la cinétique électrochimique est la courbe de polarisation de l'interface entre le métal et la solution. Cependant, elle ne considère que l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique [3].

Méthode des droites de Tafel

Il est généralement recommandé d'utiliser une représentation logarithmique de la densité de courant pour déterminer ces paramètres électrochimiques par des moyens expérimentaux. Comme le montre la Figure II.2, cette méthode met l'accent sur la corrélation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel.

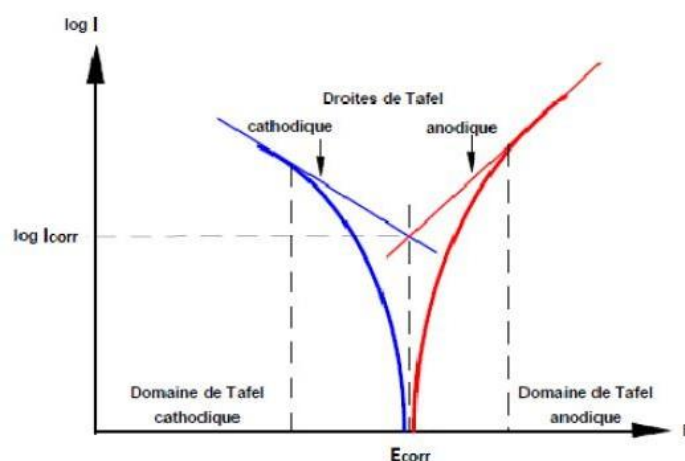


Figure II-2: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

La trajectoire permet de vérifier les indications fournies par le changement du potentiel de corrosion et de les clarifier en différenciant l'impact de l'inhibiteur sur chaque réaction élémentaire, à savoir l'anodique et la cathodique, à l'électrode.

a. Potentiel de corrosion.

Le potentiel de corrosion est la tension d'un métal ou d'un alliage métallique lorsqu'il est en contact avec un électrolyte, également appelé potentiel à l'abandon. Il est mesuré par rapport à une électrode de référence lorsque le courant est nul. L'unité de mesure utilisée est le V/réf.

b. Courant de corrosion.

Le courant de corrosion est déterminé graphiquement à partir du courbe $\log i = f(E)$, qui sont obtenues grâce à la relation (II.1) et exprimées en A/cm². On peut alors extrapoler les droites de Tafel, cathodique et anodique, jusqu'au potentiel de corrosion (E_{corr}) pour obtenir (i_{corr}).

$$i = i_0 \frac{ZF}{RT} \eta \quad \text{II-1)}$$

F : constante de faraday.

z : nombre d'électrons échangés.

I : intensité globale correspondant à la surtension

η : E - E_{eq} (potentiel appliqué - potentiel d'équilibre rédox)

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue.

i_0 : courant d'échange correspondant à l'équilibre (courant de corrosion).

c. L'efficacité inhibitrice

L'équation suivante définit l'efficacité inhibitrice [4]:

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \quad \text{II-2)}$$

$$EI_P(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \times 100 \quad \text{II-3)}$$

Néanmoins, les méthodes statiques ne sont pas suffisantes pour décrire de manière exhaustive les mécanismes complexes impliquant plusieurs étapes réactionnelles et présentant des cinétiques distinctes, comme c'est le cas dans les processus d'inhibition.

II.1.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

II.1.1.3.1. Généralités

Il existe deux catégories de méthodes non stationnaires : la voltamétrie cyclique, une méthode de perturbation de grande amplitude, et l'impédancemétrie électrochimique, une méthode de faible amplitude. Des recherches antérieures [5] ont démontré que la (S.I.E.) peut être utilisée pour identifier les différentes étapes impliquées dans le processus global à l'interface métal/solution, représentées par

diverses constantes de temps. La S.I.E. est appliquée dans plusieurs domaines, notamment :

- ✓ La photoélectrochimie
- ✓ L'interface semi-conducteur/électrolyte
- ✓ L'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption
- ✓ La bioélectrochimie
- ✓ La corrosion et son inhibition

La S.I.E. présente de nombreux avantages dans le domaine de la corrosion. Même lorsque le métal est recouvert d'une couche protectrice, elle permet une détermination précise de la vitesse de corrosion. De plus, la SIE permet d'évaluer le taux d'inhibition, de caractériser les différents phénomènes de corrosion tels que la dissolution, la passivation et la piqûre, et d'étudier les mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

II.1.1.3.2. Formes de diagramme d'impédance (Nyquist)

❖ Cinétique de transfert de charge pure

On introduit simultanément la capacité de la double couche C_{dl} et la résistance de transfert de charges R_{ct} pour rendre compte du courant total traversant l'interface, qui est le résultat de la combinaison du processus faradique et de la charge de la double couche. On ajoute également le terme R_s en série au circuit en raison de la résistance non compensée de la solution électrolytique traversée par le courant général. Dans la pratique, les valeurs numériques de C_{dl} et R_{ct} dépendent du potentiel de l'interface, ce qui nécessite l'utilisation d'une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour analyser les variations de l'impédance en fonction de la fréquence dans le plan complexe.

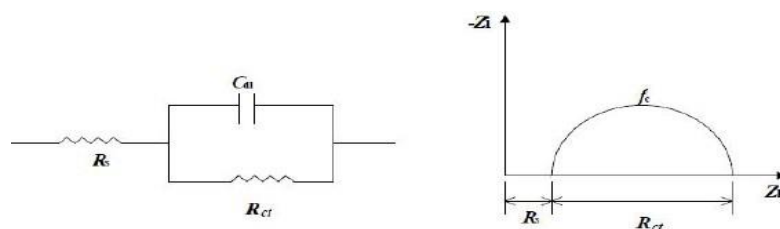


Figure II-3: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et son diagramme d'impédance correspondant.

❖ Cinétique de transfert de charge et de matière « mixte » (Diffusion)

Pour les hautes fréquences, l'impédance se traduit par une boucle capacitive associée au déplacement de charge et pour les basses fréquences, elle se présente sous forme d'une droite inclinée à 45 degrés avec l'axe abscisse [6,7].

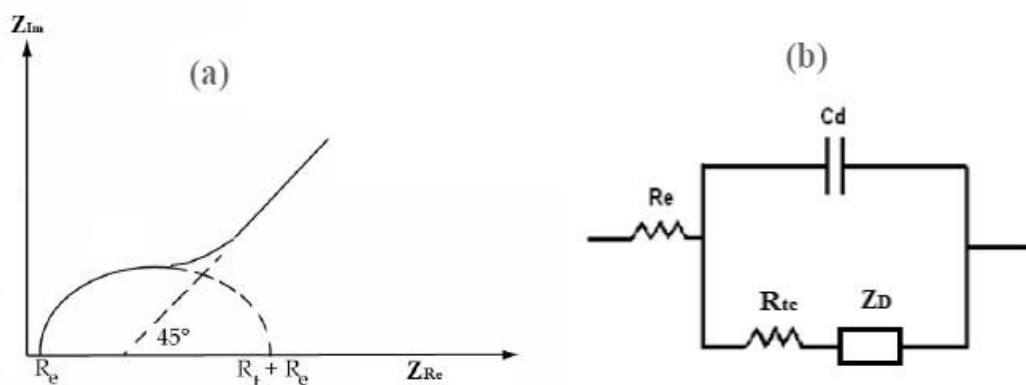


Figure II-4: Diagramme de Nyquist pour l'impédance électrochimique lors du transfert de charge de matière (a) et circuit équivalent correspondant (b).

❖ Etape d'adsorption

Il est possible que dans les mécanismes de corrosion, une étape de capture d'une substance se produise à l'électrode. Le diagramme d'impédance, qui est représenté sur le plan de Nyquist sous la forme d'une boucle inductive, montre cette étape. On utilise une résistance R et une inductance L qui sont connectées en parallèle avec le circuit de Randles pour la modéliser [9].

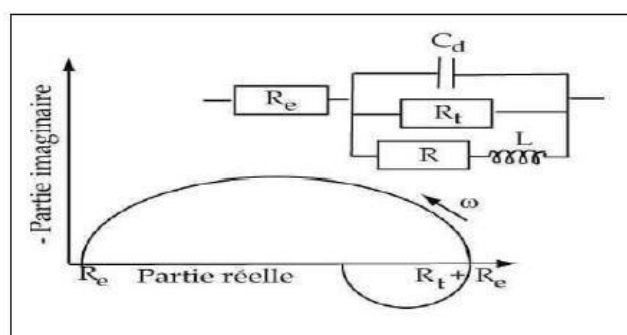


Figure II-5: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

II.1.1.3.3. Circuit électrique équivalent

En créant un circuit électrique équivalent (CEE) qui reproduit le comportement de l'interface électrochimique, il est possible de simuler les différentes interactions entre l'électrode et l'électrolyte. Le schéma du circuit électrique équivalent simplifié de Randles est représenté à la Figure II.6.

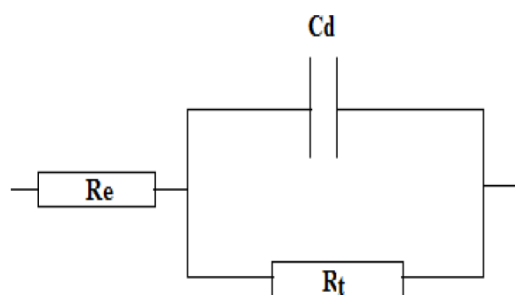


Figure II-6: Modèle électrique de Randles d'une réaction électrochimique simple

Les éléments suivants sont fréquemment observés dans le cadre de l'étude des cellules électrochimiques (CEE) :

❖ **Résistance d'électrolyte R_e**

Lors de la conception d'une CEE, il est important de prendre en compte la résistance de l'électrolyte, c'est-à-dire la solution ionique. Cette résistance dépend du type et de la concentration des ions présents dans la solution, de la température et de la géométrie de l'espace où se produit la conduction ionique.

❖ **Résistance d'électrolyte R_t**

Lorsqu'une électrode métallique est immergée dans un électrolyte contenant des espèces Ox et Rouge, une réaction de transfert de charge entre ces espèces se produit lorsqu'une électrode métallique est immergée dans un électrolyte contenant des espèces Red et Ox. Il est impératif de considérer cette opposition lors de l'examen des CEE.

❖ **Capacité de la double couche.**

L'influence capacitive qui résulte de la formation d'une double couche électrochimique à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte est représentée par le coefficient Cdl. Lors de la mesure de l'impédance, une perturbation sinusoïdale entraîne la charge et la décharge de cette couche, qui agit alors comme un

condensateur électrique. L'équation (II.4) est utilisée pour calculer la valeur de l'impédance C_{dl} [10]:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{ct}} \quad \text{II-4)}$$

Où : f_{max} est la fréquence maximale en Hertz.

❖ Hétérogénéités de surface

La modélisation de la boucle capacitive en hautes fréquences peut être complexe en raison des hétérogénéités présentes à la surface de l'électrode [11]. Cette situation entraîne une distribution non uniforme des sites de réaction, ce qui se traduit par un aplatissement du demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist (Figure II.7) [12]. Ainsi, la modélisation de la double couche en tant que capacité seule devient insuffisante. Il est alors nécessaire d'ajouter un élément de phase constante (CPE), représenté par la valeur n [13]. La CPE représente une résistance lorsque n se rapproche de 0, tandis qu'une valeur proche de -1 représente un comportement inductif. Finalement, le résultat correspond à l'impédance de diffusion de Warburg pour $n = 0,5$ [14, 15].

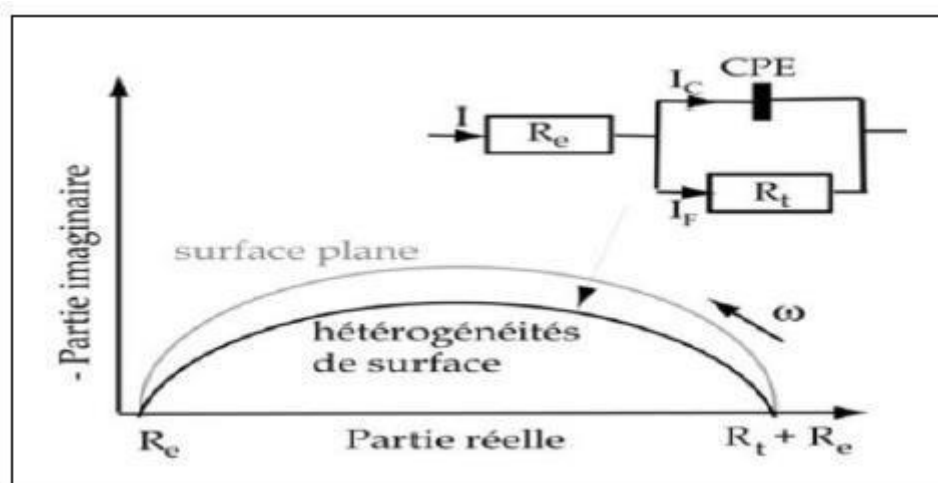


Figure II-7: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

Il convient de souligner que la littérature contient plusieurs représentations de l'impédance d'un CPE. Les CPE utilisés dans cette étude sont définis par l'équation suivante [16] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-\alpha} \quad \text{II-5)}$$

Où l'amplitude du CPE est Q, avec une dispersion des constantes de temps autour d'une valeur moyenne et un coefficient de dispersion α lorsque ($0 < \alpha < 1$).

❖ Efficacité inhibitrice

L'équation suivante est utilisée pour déterminer l'efficacité inhibitrice [17]:

$$EI_{SIE}(\%) = \frac{R t(0) - R t(inh)}{R t(inh)} \times 100 \quad \text{II-6)}$$

Où $R t(0)$ et $R t(inh)$: Résistances de transfert de charges de l'acier en présence et en absence d'inhibiteur.

II.1.2. Méthodes Spectroscopie

II.1. 2.1. Spectroscopie d'absorption UV-vis

En laboratoire, la UV-visible est largement utilisée pour l'analyse. Elle dépend Nous ne nous concentrons que sur les radiations électromagnétiques qui impliquent l'absorption dans notre exemple. Une transition électronique se produit lorsqu'une molécule absorbe de l'énergie de ces radiations, passant d'un état fondamental à un niveau d'énergie supérieur. La relation suivante fournit une description précise de ces changements de structure électronique au niveau moléculaire :

$$\Delta E = E_1 + E_2 = h\nu \quad \text{II-7)}$$

Un rayonnement monochromatique peut être absorbé par un milieu (une solution) lorsqu'il traverse. En conséquence, la loi de BEER LAMBERT est exprimée comme suit :

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon LC \quad \text{II-8)}$$

ε : Coefficient d'extinction molaire.

L : Longueur de la cuve.

C : Concentration du substrat.

I et I_0 : Intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement.

II.2. Condition expérimentale et matériels

II.2.1. Matériau, Matériels et Produits chimiques nécessaires

II. 2.1.1. Matériau

Les métaux ferreux sont des matériaux largement employés dans divers secteurs industriels, allant de la construction aux emballages alimentaires en passant par l'électronique et les coques de navires. Les métaux ferreux constituent la majeure partie des outils de coupe et des pièces usinées.

L'acier XC52, dont la composition est indiquée dans le tableau (II.1), est l'objet de cette étude.

Tableau II-1: Composition chimique de l'acier doux étudié.

Elément	Mn	Ni	Si	Mo	P	S	C	Al	Cr
(%) massique	0.971	0.005	0.1261	0.005	0.002 1	0.002 1	0,1038	0.320	0.0100
Elément	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Sn	Fe	
(%) massique	<0.05	< 0.01	0.0419	0.0025	0.005	< 0.05	<0.005	98.7	

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail subit un prétraitement, qui consiste à polir la surface de l'électrode avec un papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine SiC (grade 800-1200-2000-4000), afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles.

II.2.1.2. Matériels utilisés

- Balance de sensibilité électronique (0.001g).
- Le "Voltalab PGZ 301" est géré par le programme d'analyse "Voltamaster 4".utilisant une seule cellule avec trois électrodes.
- Une cellule avec trois électrodes.
- Bain thermostat.

II. 2. 1.3. Les Produits chimiques

- P1, P2 et P3.
- L'acétone : C_3H_6O .
- Acide sulfurique.
- L'eau distillée.

II.2.1.4. Préparation des solutions

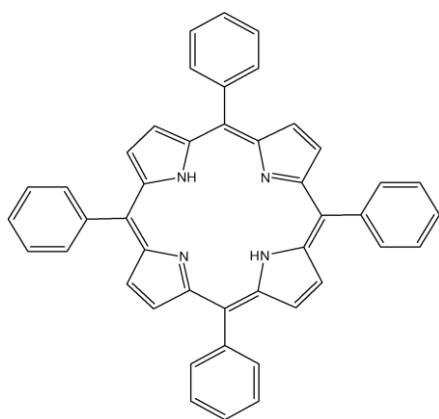
a. Solution agressive

La solution agressive utilisée constituée de l'acide sulfurique 0.5M H₂SO₄ 98% (E. Merek).

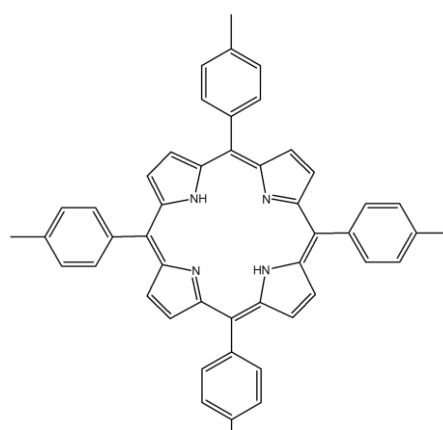
b. Solutions inhibitrice

Les inhibiteurs utilisés ont des concentrations allant de 10 à 100 ppm.

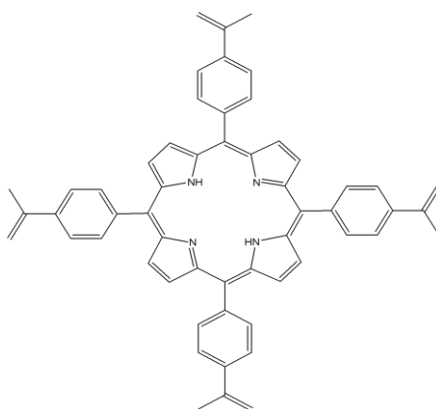
Nous avons testé trois molécules inhibitrices (P1 ; P2 et P3) dont les structures sont représentées dans la Figure II.8.



P1 : 5, 10, 15, 20-tetraphenylprophyrin



P2 : 5, 10, 15, 20-tetra-p-tolyl prophyrin



P3 : 1-(10-15-20-tri (4-prop-1-en-2-yl)

Figure II-8 : Structures moléculaires des porphyrines (P1, P2 et P3).

II.2.2. Conditions expérimentales**II.2.2.1.Méthodes électrochimique**

Des essais électrochimiques s'effectuent au sein d'une cellule électrochimique dotée d'un dispositif classique à trois électrodes. L'acier XC52 sert d'électrode de travail (ET) (0.0707 cm²), un filet de platine sert d'électrode auxiliaire (CE) et une électrode au calomel saturée Hg/Hg₂Cl₂/Cl qui sert d'électrode de référence ER et les mesures d'impédance électrochimique sont réalisées à l'aide d'un Voltalab 40 équipé d'un potentiostat PGZ 301 piloté par un ordinateur et d'un logiciel Voltamaster 04. Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé.

Le Voltalab 40, équipé d'un potentiostat PGZ 301, a été utilisé pour mesurer les données électrochimiques.



Figure II-9: Montage expérimental d'un Voltalab 40.

❖ Courbes de polarisation

Les essais de polarisation ont été réalisés en variant les concentrations et les températures, avec une immersion de l'électrode de travail pendant 30 minutes. Les courbes de polarisation ont été générées en utilisant une vitesse de balayage de 0.5 mV/s sur une plage de potentiel allant de -750 mV/ECS à -250 mV/ECS.

Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Après 30 minutes d'immersion dans un milieu H₂SO₄ 0.5M à 25°C, aéré, les mesures d'impédance sont effectuées. La tension sinusoïdale utilisée pour le potentiel de polarisation est de 10 mV à des fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz, avec 5 points par décade. Voltalab 40 gère automatiquement les mesures liées au potentiel d'abandon.

II.2.2.2 Méthodes spectroscopique

❖ La spectroscopie ultraviolette –visible (UV-vis)

Un échantillon d'acier doux a été plongé dans le DMSO et une solution de H_2SO_4 à une concentration de 0,5 M à une température de 25°C en présence des concentrations optimales des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂. Après cette immersion, nous avons utilisé un spectrophotomètre pour analyser les spectres ultraviolets de la solution d'inhibiteur. Nous avons également utilisé la spectroscopie UV-Visible pour analyser la solution d'inhibiteur avant son immersion.

Références

- [1] H. Mazille et G. Beranger. Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et Phénomènes. Paris: Lavoisier; 2002, 405.
- [2] :J. Benard, A. Michel, J. Phiibert et J. Talbot. Métallurgie générale. Paris; 1984.
- [3] M. Faustin, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane .(2013).
- [4] R. Solmaz, Corros. Sci.79 (2014) 169-176.
- [5] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, J. Phys. Chem. 95, 7380 (1991).
- [6] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam, J. Electrochem. Soc.130(1983) 761.
- [7] K. Hladky, L.M. Callow, J.L. Dawson, Brit. Corros. J.15(1980) 20-25.
- [8]C. Gabrielli. et Keddam M, (1996). —Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics. Electrochimica Acta. Vol 41, pp. 957-965.
- [9] M. Jafarian., F. Gobal, I. Danaee, R. Biabani, M.G. Mahjani, (2008) —Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl⁻. Electrochimica Acta. Vol 53, pp. 4528-4536.
- [10] N. Hackerman, H. R. Schmidts, Corros. 5(1949)237.
- [11] G.J. Brug, A.L.G. Vandeneeden., M. Sluytersrehabach, J.H Sluyters, J. Electroanal. Chem, 176 (1984) 275-295.
- [12] D. Landolt, Traité des Matériaux, publié par Presses polytechniques et universitaires romandes (1993b).
- [13] R. de Levie, —On the impedance of electrodes with rough interfaces. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. Vol 261, pp.1-9.

- [14] P. Zoltowski, (1998)—On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol 443, pp. 149-154.
- [15] B.A. Boukamp, den Otter M.W. et Bouwmeester H.J.M, J. (2004) —Transport processes in mixed conducting oxides: combining time domain experiments and frequency domain analysis. *Journal of Solid State Electrochemistry*. Vol 8, pp. 592-598.
- [16] I. Ahamad, M.A. Quraishi, *Corros.Sci.* 52(2010)651-656.
- [17] V.P. Singh, P. Singh, A.K. Singh, *Inorg. Chim. Acta* 379 (2011) 56-63.

Chapitre III

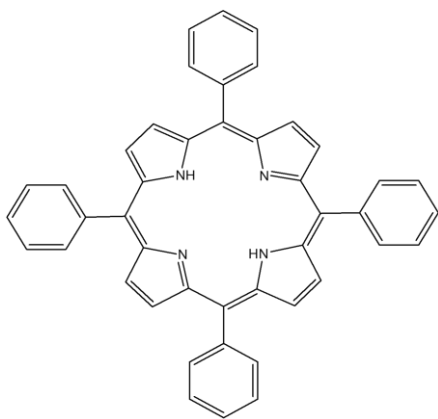
Analyse de l'effet de l'inhibition de la corrosion sur l'acier XC52

Chapitre III : Analyse de l'effet de l'inhibition de la corrosion sur l'acier-XC52

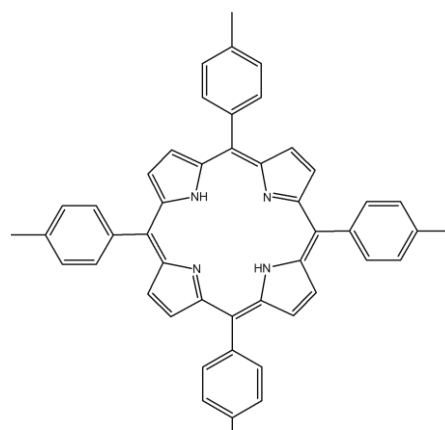
Dans cette section, nous avons examiné l'impact de trois composés organiques dérivés de méso-tétraphényl-porphyrine sur la capacité d'inhiber la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique 0.5M. On a employé la SIE et l'extrapolation des droites de Tafel des courbes intensité-potentiel. En parallèle, nous avons fait une étude concernant l'adsorption des inhibiteurs des dérivés de mésotétraphényl-porphyrine sur l'acier à l'aide des diverses isothermes d'adsorption. Nous avons évalué l'adsorption des molécules d'inhibiteur à la surface afin de corroborer les résultats de ces études. La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour mener une analyse.

III.1. Les structures moléculaires des dérivés de méso-tétraphényl-porphyrine

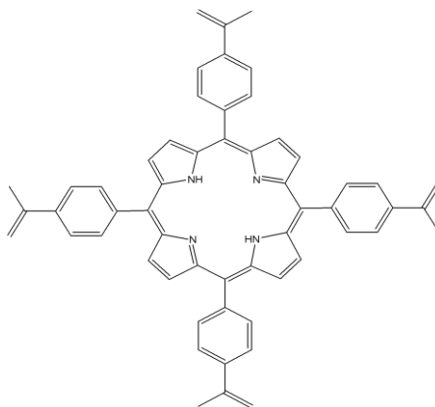
Les composés étudiés sont représentés à la figure III.1 : tetraphenylporphyrin (TPPH2), 5,10,15,20 tetra-p-tolylporphyrin (TPPH2(p-Me)) et 1,1',1'',1'''-(porphyrin-5,10,15,20-tetrayltetrakis(benzene-4,1-diyl))tetrakis(ethan-1-one). La recherche menée par Kadri Mohamed et son équipe scientifique [1] a permis de synthétiser tous les dérivés de la porphyrine.



P1 : 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin



P2 : 5, 10, 15, 20-tetra-p-tolyl porphyrin



P3 : 1-(10-15-20-tri (4-prop-1-en-2-yl))

Figure III-1: Structures moléculaires des porphyrines (TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂).

III.2. Etude du pouvoir inhibiteur des dérivés de méso-tétraphényl-porphyrine

III.2.1. Effet de la concentration

Nous avons examiné l'effet de la concentration des dérivés de méso-tétraphényl-porphyrine dans une solution H₂SO₄ 0,5 M sur la corrosion de l'acier XC52 par des techniques électrochimiques.

III.2.1.1. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation illustrées dans les figures III.2, III.3 et III.4 obtenues lors de l'étude de l'effet de diverses concentrations d'inhibiteurs dans un milieu acide sulfurique 0,5 M. Ces courbes ont été générées en mesurant le potentiel à circuit ouvert (OCP) pendant une durée de 30 minutes, en effectuant un scan de potentiel à une vitesse de 0,5 mV par seconde dans la plage de ± 250 mV/ECS.

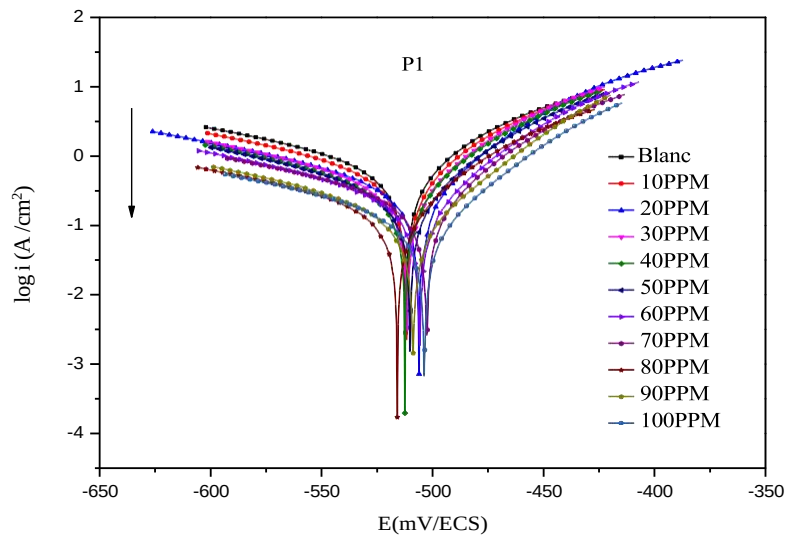


Figure III-2: Courbes de polarisation de l'acier XC52 dans la solution acide sulfurique 0.5M avant et après l'introduction de diverses concentrations en inhibiteur TPPH₂(P1).

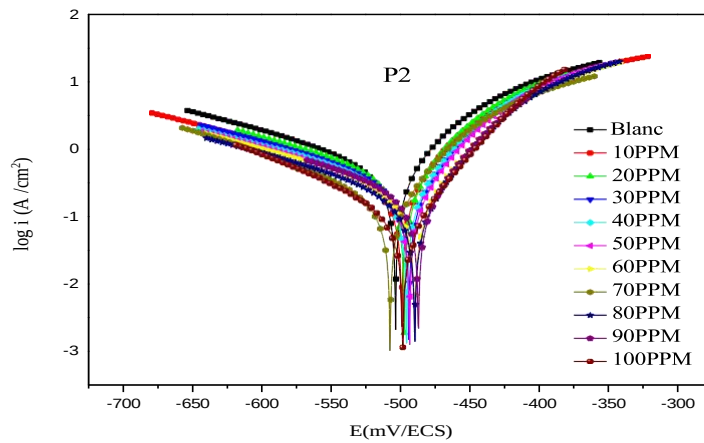


Figure III-3: Courbes de polarisation de l'acier XC52 dans la solution acide sulfurique 0.5M avant et après l'introduction de diverses en inhibiteur TPPH₂ (p-Me) (P2).

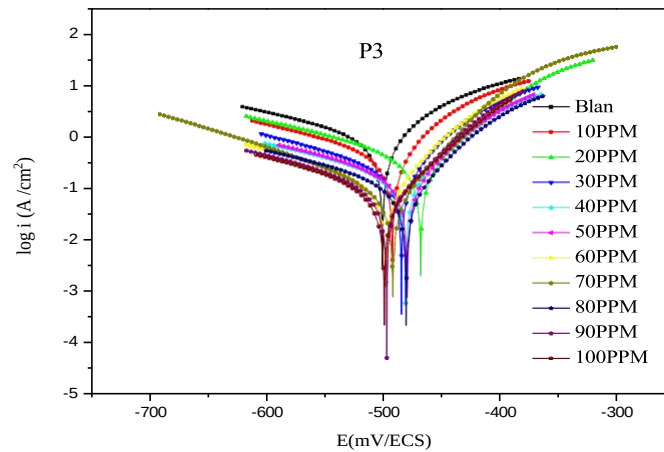
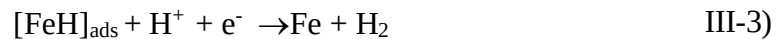


Figure III-4: Courbes de polarisation de l'acier XC52 dans la solution acide sulfurique 0.5M avant et après l'introduction de diverses concentrations en inhibiteur TAcPPH₂ (P3).

On peut observer une similitude marquée dans les courbes des trois composés. L'incorporation de TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ entraîne une baisse régulière de l'intensité du courant cathodique et anodique.

Concernant la zone cathodique, l'ajout des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à une solution d'H₂SO₄ 0,5M cela se manifeste par des pentes de Tafel parallèles. Cela indique que l'introduction des porphyrines dans milieu corrosif n'affecte pas le mécanisme de production d'H₂ ni la réduction des ions H⁺ sur l'acier doux. Ces processus se déroulent selon une procédure de transfert de charge [2, 3], comme décrit par les équations suivantes : [4]



L'ajout d'inhibiteurs réduit les intensités de courant anodique dans la région anodique. Il semble que l'ajout d'inhibiteurs empêche la dissolution du fer au niveau de l'anode et ralentit la réduction des ions H⁺ [5].

Les paramètres électrochimiques, pour différentes concentrations de composés porphyrines dans un milieu H₂SO₄ 0.5M, ont été déterminés à l'aide de l'analyse des courbes de Tafel et sont résumés sous forme du tableau III.1. La performance inhibitrice est décrite par les équations suivantes [6] :

$$\theta = \frac{IE(\%)}{100} = 1 - \frac{i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \quad \text{III-4)}$$

$$IE(\%) = \left(\frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad \text{III-5)}$$

Les densités de courant de corrosion de l'acier, notées i_{corr} et i_{corr}^{inh} , sont établies en extrapolant les droites de Tafel suite à une immersion dans H_2SO_4 , avant et après l'introduction d'inhibiteurs à diverses concentrations.

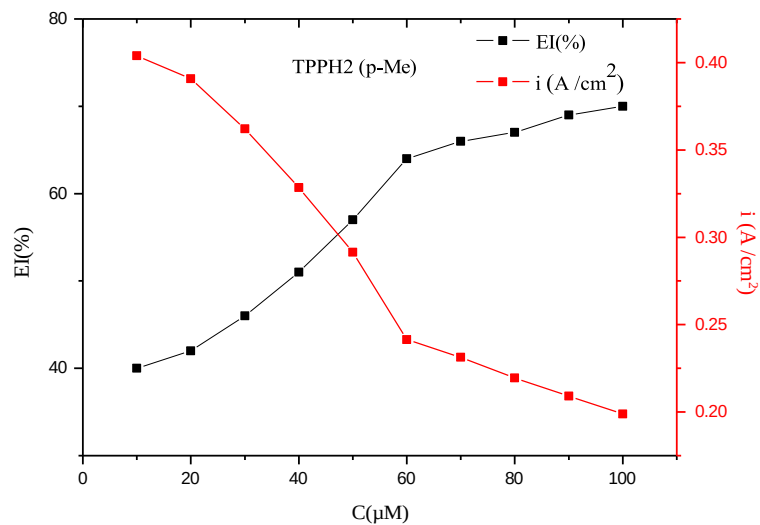
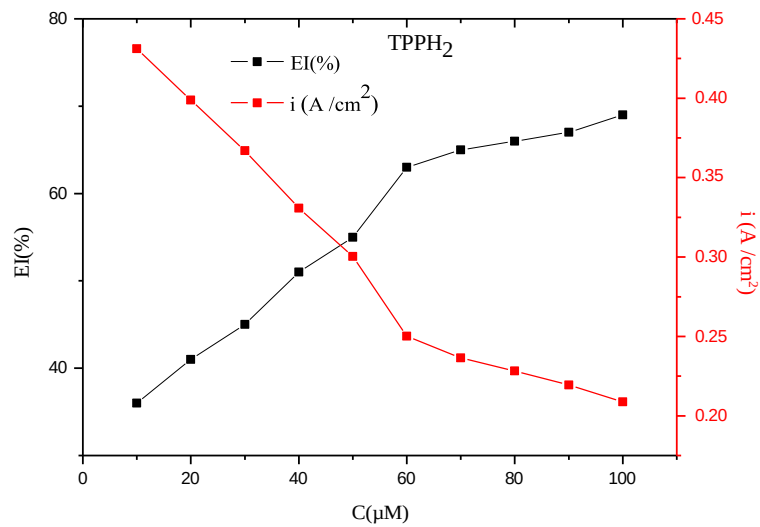
Tableau III-1: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acierXC52 dans acide sulfurique 0.5M avant et après l'introduction des diverses concentrations des trois composés à température ambiante.

Inhibiter	C(PPM)	-E _{corr} (mV/SCE)	-B _c (mV/dec)	B _a (mV/dec)	i _{corr} (mA cm ⁻²)	EIP (%)	Θ
Blanc	00	516	154	72	0.6727	-	-
TPPH ₂	10	511	150	65	0.4311	36	0.36
	20	506	140	56	0.3988	41	0.41
	30	511	140	56	0.3669	45	0.45
	40	512	140	57	0.3308	51	0.51
	50	510	138	56	0.3003	55	0.55
	60	505	137	53	0.2502	63	0.63
	70	503	141	54	0.2365	65	0.65
	80	512	135	56	0.2283	66	0.66
	90	509	137	53	0.2194	67	0.67
	100	504	121	48	0.2088	69	0.69
	10	499	193	66	0.4039	40	0.40

TPPH ₂ (p-Me)	20	497	173	61	0.3908	42	0.42
	30	493	187	63	0.3621	46	0.46
	40	495	192	61	0.3284	51	0.51
	50	493	185	59	0.2915	57	0.57
	60	489	176	58	0.2414	64	0.64
	70	507	156	64	0.2313	66	0.66
	80	490	182	57	0.2194	67	0.67
	90	487	154	52	0.2091	69	0.69
	100	498	135	55	0.1988	70	0.7
TAcPPH ₂	10	492	183	63	0.4002	41	0.41
	20	468	191	69	0.3142	53	0.53
	30	485	160	56	0.2075	69	0.69
	40	481	194	61	0.1808	73	0.73
	50	480	185	62	0.178	74	0.74
	60	498	165	57	0.1341	80	0.8
	70	492	149	53	0.1279	81	0.81
	80	480	185	60	0.1223	82	0.82
	90	497	170	60	0.1097	84	0.84
	100	499	175	48	0.1031	85	0.85

En littérature, lorsque l'écart potentiel de corrosion, E_{corr} , entre une solution inhibée et une solution sans inhibiteur dépasse ± 85 mV/ECS, l'inhibiteur est catégorisé en tant que soit anodique soit cathodique. [7-8]. Les valeurs de (E_{corr}) pour les trois

inhibiteurs se déplacent légèrement vers des potentiels positifs, indiquant qu'ils sont principalement des inhibiteurs mixtes à prédominance anodique. En examinant le tableau ci-dessus, on constate que l'ajout des inhibiteurs entraîne une diminution significative de la densité de courant (i_{corr}) avec l'augmentation de leur concentration. De plus, il est observé que la capacité inhibitrice croît en fonction de la concentration d'inhibiteur, Parvenant à des valeurs maximales de 69%, 70% et 85% à 100 PPM pour TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ respectivement (Figure.III.5). La présence d'hétéroatomes comme N et O peut expliquer cette augmentation car ces atomes ont tendance à s'adsorber sur les aciers par des mécanismes d'interaction donneur-accepteur, formant ainsi une barrière protectrice contre la corrosion des métaux [9, 10].



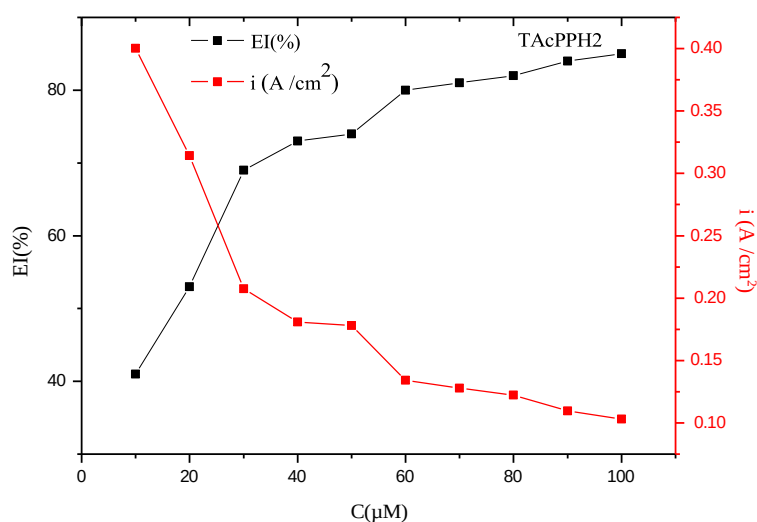


Figure III-5: Evolution de la capacité inhibitrice et de la densité du courant de corrosion en fonction de la concentration de la TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ en milieu H₂SO₄ 0,5M à 25C°.

III.2.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) (Méthodes électrochimique transitoires)

Une analyse a été effectuée en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique pour évaluer l'effet protecteur des composés porphyrines sur l'acier doux dans une solution d'H₂SO₄ 0,5 M afin de vérifier les conclusions tirées des analyses précédentes et tout en recueillant des données supplémentaires sur le processus de corrosion.

Après une durée de 30 minutes depuis la mesure de l'OCP, nous avons enregistré les tracés d'impédance électrochimique de Nyquist et de Bode dans l'H₂SO₄ 0,5M. Ces enregistrements ont été réalisés avant et en après l'introduction de différents inhibiteurs, à savoir TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ (voir les figures III.6 et III.7). Nous avons utilisé un signal alternatif AC avec une perturbation d'amplitude de 10 mV, couvrant une plage de fréquences de 100 kHz à 100 mHz.

Les diagrammes d'impédance électrochimique Nyquist et Bode de l'interface acier/solution dans H₂SO₄ 0.5 M contenant diverses concentrations de TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à 25°C sont présentés dans les figures III. 6 et III. 7.

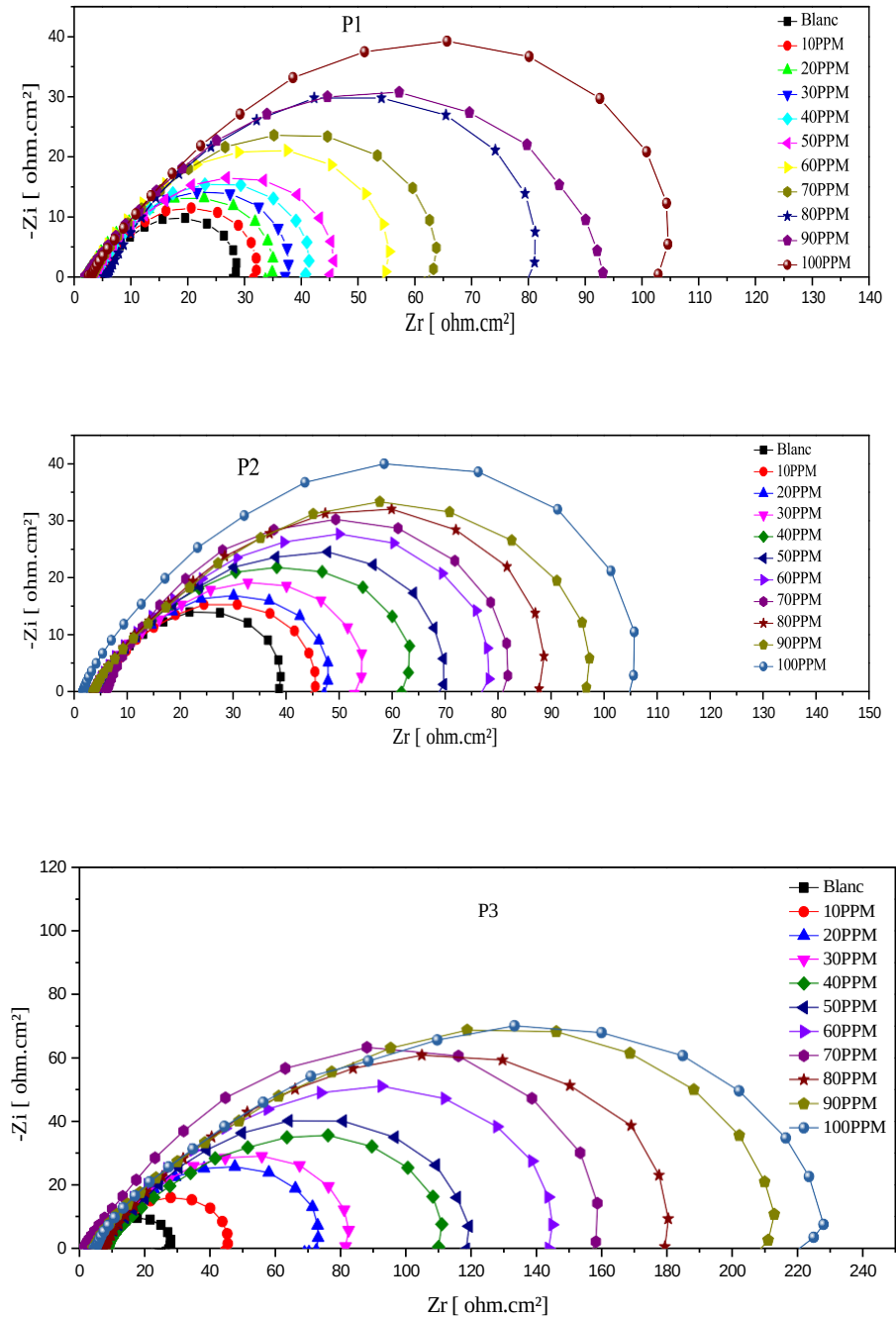


Figure III-6: Diagramme de Nyquist de l'acier XC52 dans l' H_2SO_4 0.5M avant et après l'introduction de diverses concentrations des inhibiteurs $TPPH_2$ (P1), $TPPH_2$ (p-Me) (P2) et $TAcPPH_2$ (P3) à 25C°.

Nous constatons qu'il y a une seule boucle capacitive pour toutes les concentrations étudiées, en concordance à la résistance de transfert de charge (R_{tc}), cela suggère que le processus de dissolution de l'acier XC52 dans le H_2SO_4 0.5M est contrôlé par une unique procédure de transfert de charge [11,12].

En outre, ces modèles affichent une configuration semblable pour l'ensemble des concentrations évaluées, suggérant ainsi l'absence de variation dans le mécanisme global de corrosion. [13].

Les diagrammes de Nyquist ne sont pas des demi-cercles parfaits est souvent attribuée à la dispersion de fréquence due à l'hétérogénéité de la surface [14], provoque une déviation par rapport aux demi-cercles parfaits. Cette hétérogénéité peut résulter de divers facteurs tels que la rugosité de la surface, la présence d'impuretés, de dislocations de structures fractales, la distribution des centres d'activité, les phénomènes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur, ainsi que la formation de couches poreuses [15,16].

La concentration en inhibiteur croît avec le diamètre des demi-cercles capacitifs. Cela s'explique par l'élévation du pourcentage de la surface recouverte par les porphyrines.

La Figure III.7 montre les diagrammes de Bode obtenus pour l'acier en présence d'un acide d' H_2SO_4 0.5 M à diverses concentrations d'inhibiteur. Selon l'analyse des diagrammes de phase du module, Un accroissement de l'impédance à des basses fréquences dénote une protection accrue, résultant d'une concentration supérieure d'inhibiteur. L'adsorption des molécules de porphyrine à la surface du métal en présence de H_2SO_4 0.5M est responsable de cette amélioration [17]. Les graphiques d'angle de phase révèlent que l'angle de phase tend à s'orienter vers des valeurs plus négatives avec l'accroissement des inhibiteurs TPPH2, TPPH2 (p-Me), et TAcPPH2, dans le H_2SO_4 0.5M. L'accroissement des inhibiteurs adsorbés sur l'acier avec une concentration plus élevée est responsable de ce phénomène. Il existe une constante de temps pour les TPPH2, TPPH2 (p-Me) et TAcPPH2 à l'interface métal/solution, car toutes les phases ont un seul sommet [18].

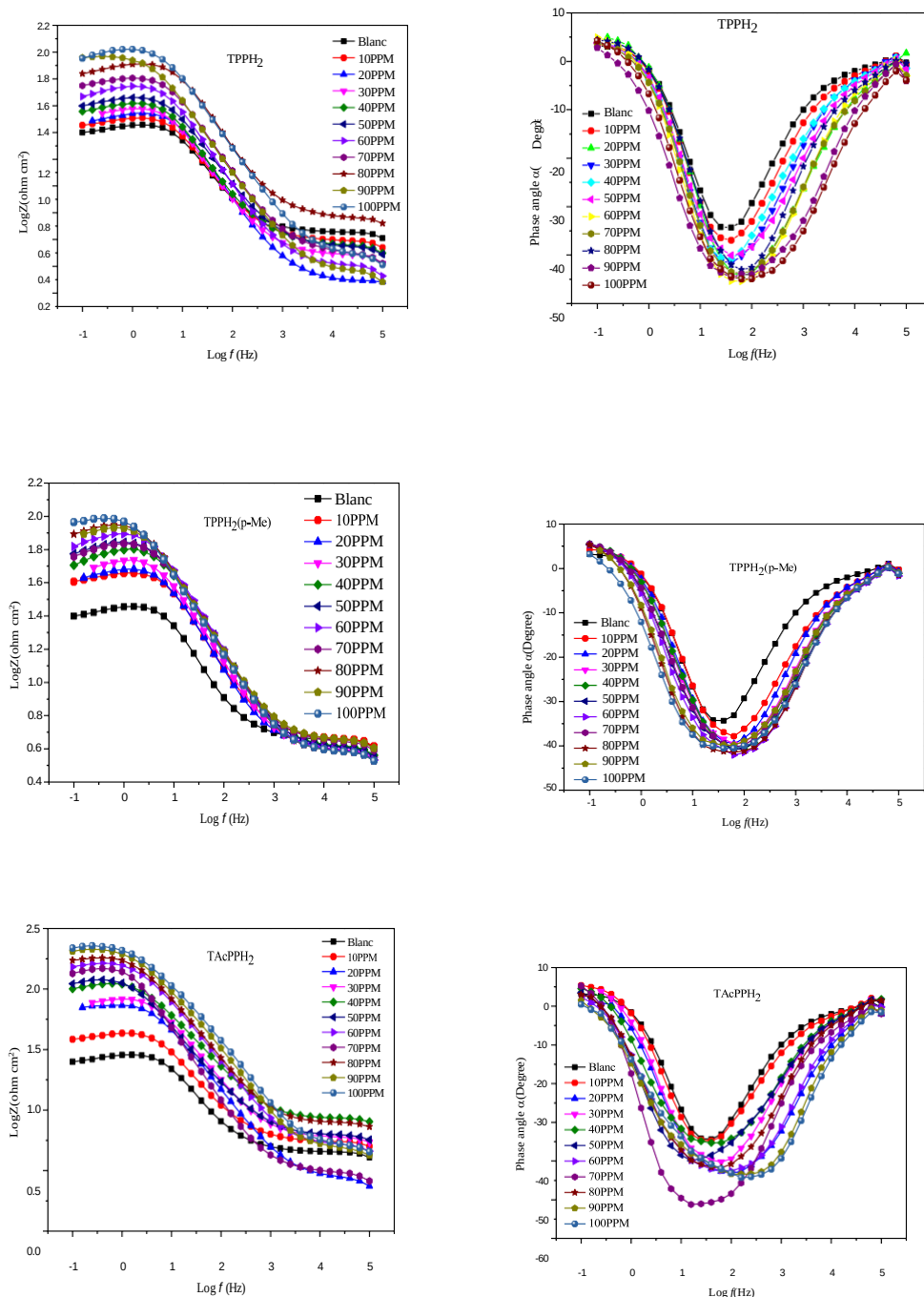


Figure III-7 : Diagrammes de Bode de l'acier XC52 dans la solution acide sulfurique 0.5M avant et après l'introduction de diverses concentrations des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à 25C°.

Une approche basée sur l'analyse des diagrammes d'impédance est la recherche de modèles électriques équivalents (MEE) pour décrire le comportement de l'interface entre le métal et la solution. La Figure III.8 présente une représentation schématique de cette approche. La résistance électrolytique (R_s), un composant à phase constante

(CPE) utilisé en remplacement de la capacité de double couche (Cdl) pour prendre

en compte les irrégularités de surface, fait partie du MEE. Une résistance de transfert de charge (R_{ct}) et le CPE sont disposés en parallèle.

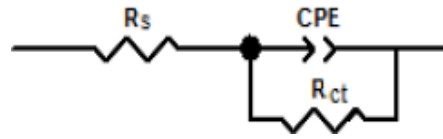


Figure III 8 : Schéma électrique représentant l'interface électrochimique de l'acier / H_2SO_4+ (P1, P2 et P3).

Où la résistance de la solution est R_s , la résistance de transfert de charge est R_{ct} et l'élément à phase constante est CPE.

La capacité de double couche distribuée par fréquence est appelée CPE.

La relation suivante indique l'impact de cet élément [19] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad \text{III-6}$$

Où :

Q est un coefficient de proportionnalité, n est lié au déphasage et ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$, est la fréquence maximale). La capacité de la double couche C_{dl} d'un circuit comportant un CPE a été déterminée en utilisant l'équation suivante [20] :

$$C_{dl} = (Q \cdot R_{ct}^{1-n})^{1/n} \quad \text{III-7}$$

Q et n sont établis en se basant sur nos résultats expérimentaux et en ajustant les données à un circuit électrique approprié à l'aide du logiciel Zview. Les diagrammes d'impédance simulés et expérimentaux présentent une forte concordance.

La disparité d'impédance entre les fréquences élevées et basses sur l'axe des nombres réels est employée afin de déterminer les valeurs de la résistance de transfert de charge. Selon la relation [21, 22], L'évaluation de l'inhibition de la corrosion de l'acier se fait à travers la mesure de la résistance au transfert de charge:

$$EI_{SIE}(\%) = \frac{R_{tc(inh)} - R_{tc(0)}}{R_{tc(inh)}} \times 100 \quad \text{III-8}$$

Les données relatives aux paramètres électrochimiques, tels que :

R_s (exprimé en $\Omega \text{ cm}^2$), R_{tc} (exprimé en $\Omega \text{ cm}^2$), C_{dl} (exprimé en $\mu\text{F cm}^{-2}$), Q (exprimé en $\mu\Omega^{-1}\text{sncm}^{-2}$), n et EI_{EIS} (exprimé en %), concernant les inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ obtenus par la SIE, sont répertoriées dans le tableau III.2.

Tableau III-2: Paramètres électrochimique de l' XC52 dans H₂SO₄ 0.5M, avant et après l'introduction de diverses concentrations des composées TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à température ambiante (25°C).

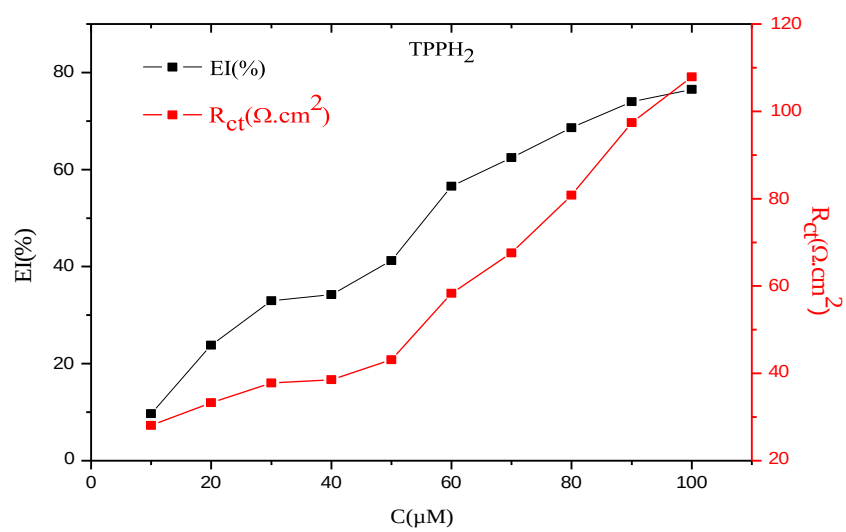
	C (ppm)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q ($\mu \cdot \text{S}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	N	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	EI%
Blanc	00	5.07	25.35	1042.9	0.783	380.8	-
TPPH ₂	10	4.12	28.07	984.44	0.778	353.93	9.69
	20	1.98	33.27	952.11	0.76	320.41	23.81
	30	3.08	37.81	1158.6	0.757	425.13	32.95
	40	3.68	38.53	1028.2	0.769	389.91	34.21
	50	3.51	43.14	927.12	0.751	318.29	41.24
	60	2.51	58.34	885.86	0.739	311.38	56.55
	70	3.11	67.57	885.86	0.718	293.33	62.48
	80	5.83	80.77	769.17	0.722	264.15	68.61
	90	2.21	97.43	1006.4	0.681	339.67	73.98
	100	2.94	107.9	584.98	0.693	172.52	76.51
TPPH ₂ (p-Me)	10	4.599	41.22	718.96	0.762	239.25	38.5
	20	4.085	44.15	711.34	0.76	238.74	42.58
	30	3.89	50.75	740.27	0.73	225.43	50.05
	40	4.05	58.95	705.91	0.73	220.77	57
	50	3.93	67.66	710.06	0.721	219.02	62.53
	60	3.76	76.5	687.87	0.72	213.32	66.86
	70	6.17	77.09	576.32	0.8	262.44	67.12
	80	3.68	89.28	698.43	0.7	210.75	71.61
	90	3.66	101.1	1014.8	0.67	334.62	74.93

	100	1.6	110	764.89	0.74	324.54	76.95
TAcPPH ₂	10	5.4	40.4	830	0.77	305.22	42.2
	20	2.67	75.32	765.01	0.72	245.48	68.99
	30	5.93	78.19	749.28	0.7	222.86	70.14
	40	8.34	107.4	721.04	0.68	218.56	78.26
	50	6.15	122.5	702.4	0.68	217.88	80.94
	60	4.4	151.7	567.69	0.68	183.45	84.61
	70	1.52	174.3	817.86	0.72	384.05	86.6
	80	7.59	185.5	769.17	0.69	178.63	87.41
	90	4.35	225.8	1006.4	0.65	153.03	89.66
	100	4.57	237.5	584.98	0.64	122.79	90.17

Sur la base de ces résultats, il est observé que lorsqu'il y a présence de l'inhibiteur :

L'efficacité inhibitrice croît avec la concentration de trois composés porphyrines, et parvient à un pic de 76.51 % pour TPPH₂, et de 76.95 % pour TPPH₂ (p-Me) et de 90.17 % pour TAcPPH₂ à une concentration de 100PPM. (Figure III.9). Ces actions valident également l'efficacité inhibitrice de ces composés sur la corrosion de l'XC52 dans l'acide sulfurique. et suit l'ordre: TAcPPH₂ > TPPH₂ (p-Me) > TPPH₂.

Les valeurs de R_{ct} augmentent avec les concentrations d'inhibiteurs. La plus haute valeur de R_{ct} (107.9Ωcm² pour TPPH₂, 110Ωcm² pour TPPH₂ (p-Me) et 237.5Ωcm² pour TAcPPH₂) R_{ct} a été identifiée à une concentration optimale de 100PPM (Figure III.9). L'élévation des valeurs de R_{ct} pourrait être rationalisée par l'adsorption de ces substances à la surface du métal, ce phénomène étant lié à la présence d'atomes d'azote et d'oxygène. Ces derniers partagent leurs paires d'électrons avec le métal, favorisant ainsi la formation de liaisons entre les molécules. [23].



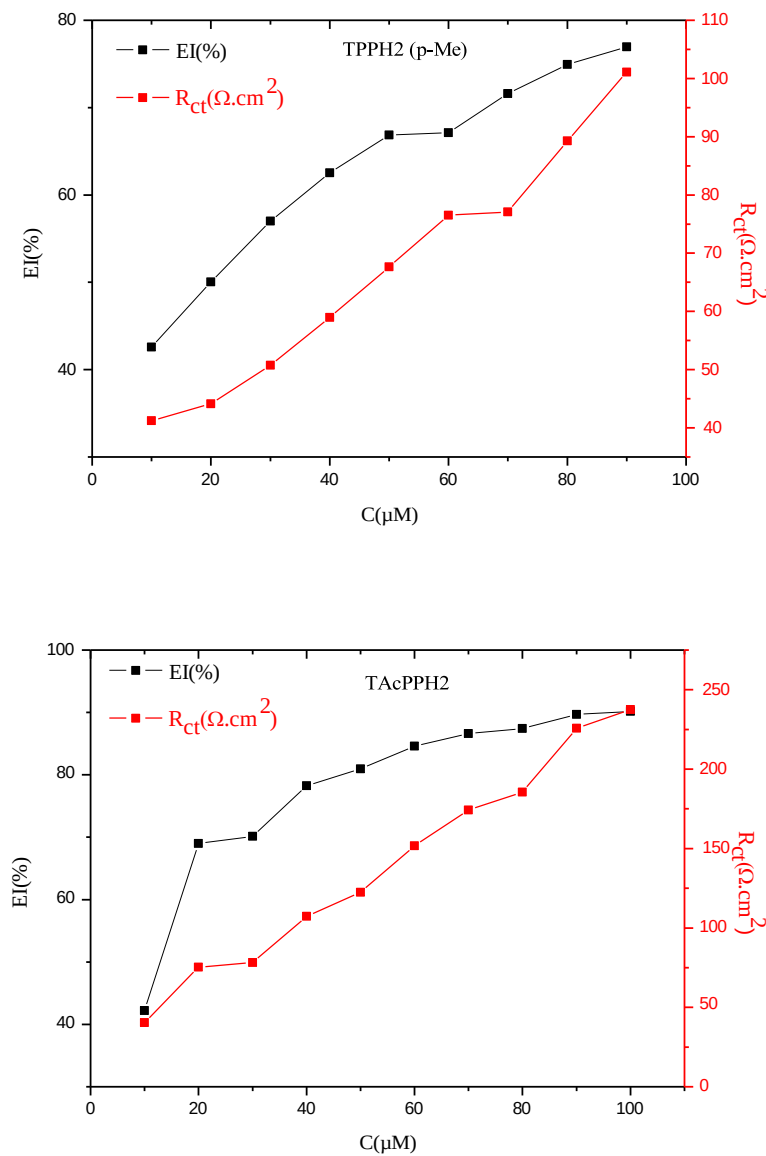
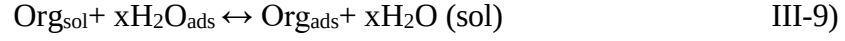


Figure III-9: Evolution de l'efficacité inhibitrice et de la résistance de transfert de charge en fonction de la concentration des composés TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ dans le milieu H₂SO₄ 0,5M à 25 obtenue par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

En présence d'inhibiteurs, la capacité de la double couche (Cdl) est inférieure à celle de la solution sans inhibiteurs. Ceci pourrait résulter de l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier, créant une couche protectrice. La réduction de la capacité découle du déplacement des molécules d'eau dans l'électrolyte vers les molécules inhibitrices qui se sont adsorbées à la surface de l'acier, formant

ainsi une couche protectrice. Cette couche réduit le nombre de sites actifs de corrosion [24].

L'adsorption d'inhibiteur organique à l'interface entre le métal et la solution peut s'expliquer par une réaction d'échange entre la molécule organique dissoute (Orgsol) dans la solution aqueuse et la molécule d'eau adsorbée (H₂O_{ads}) à la surface du métal [25].



Selon l'expression de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz [26, 27], À mesure que l'inhibiteur est adsorbé davantage, l'épaisseur du dépôt organique augmente tandis que la capacité de la double couche diminue.

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon^0 \varepsilon}{d} S \quad \text{III-10)}$$

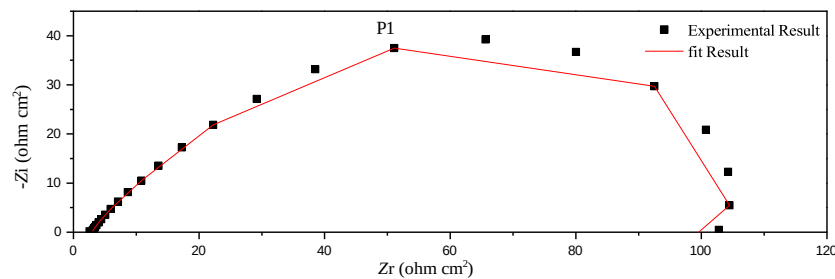
D : Épaisseur de la couche.

S : Superficie de l'électrode.

ε^0 : Perméabilité relative.

ε : Perméabilité électrique.

Un modèle a été utilisé pour ajuster de manière remarquable les spectres d'impédance expérimentaux à différentes concentrations. Les spectres de Nyquist obtenus expérimentalement et ceux simulés pour la concentration optimale de 100PPM pour TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ présentent une excellente corrélation (voir figure III.10).



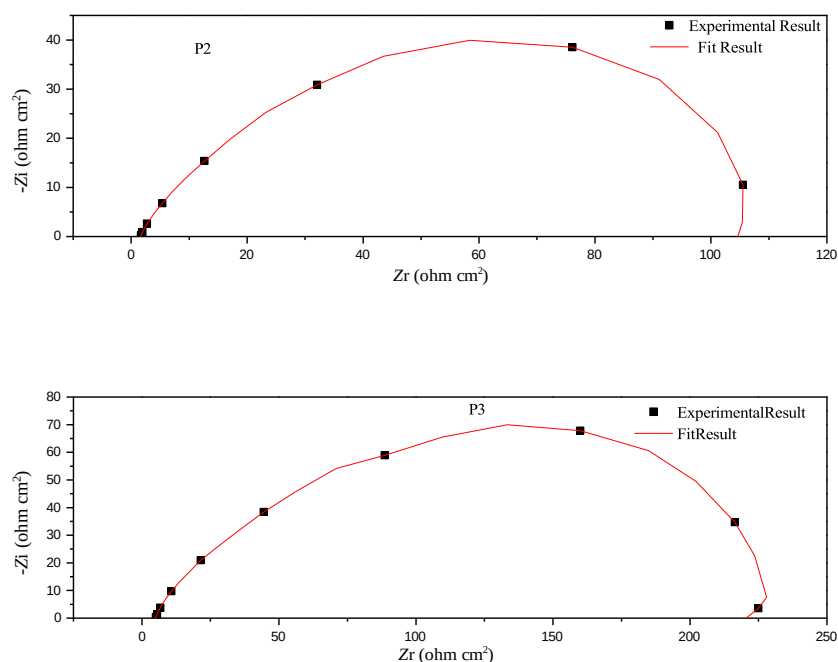
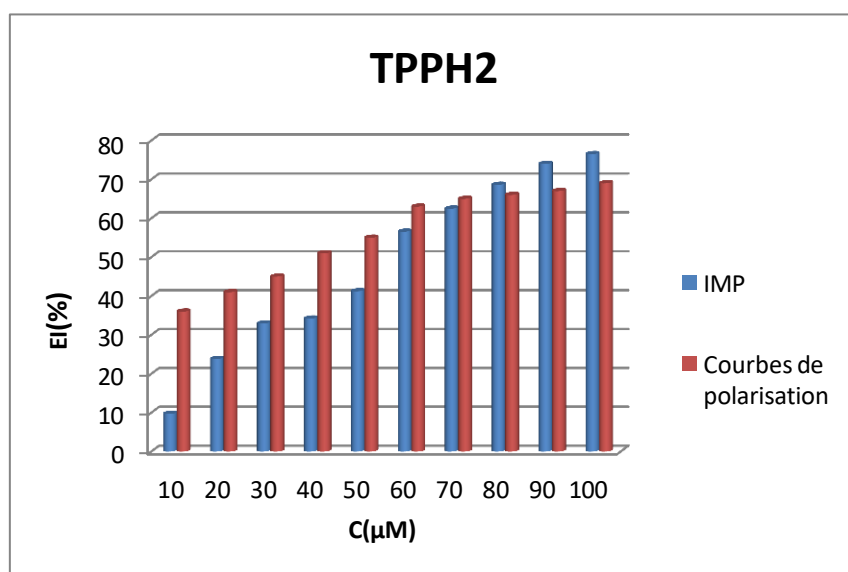


Figure III-10: Diagrammes d'impédance de Nyquist pour l'interface de l'acier X52 dans une solution H₂SO₄ 0.5M en présence des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à 100PPM.

La variation de l'efficacité inhibitrice est illustrée à la figure III.11 en utilisant les deux techniques différentes cette variation est étudiée en fonction de la concentration des composés porphyrines TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ dans un milieu d'acide sulfurique à 0.5M. Les résultats indiquent une corrélation satisfaisante entre les valeurs obtenues par les deux méthodes électrochimiques.



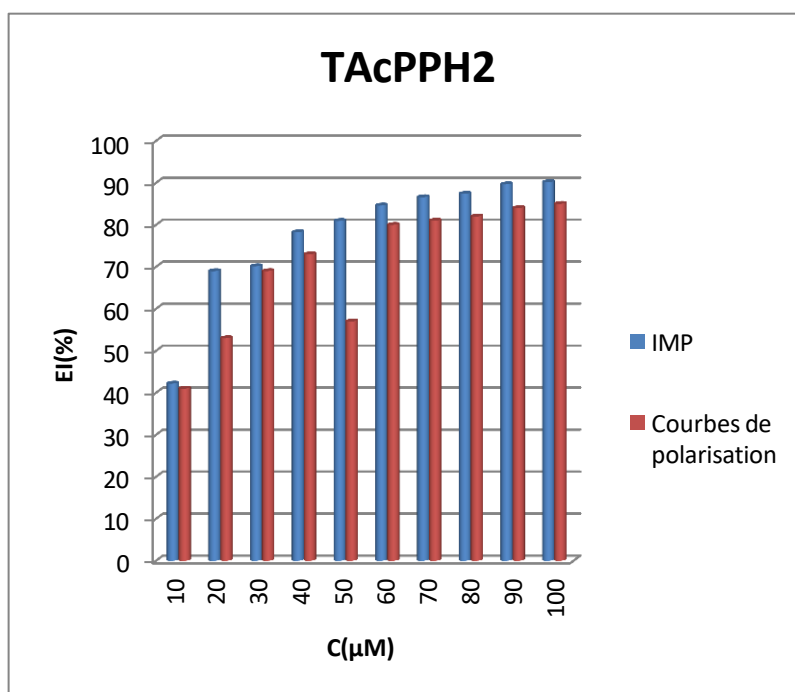
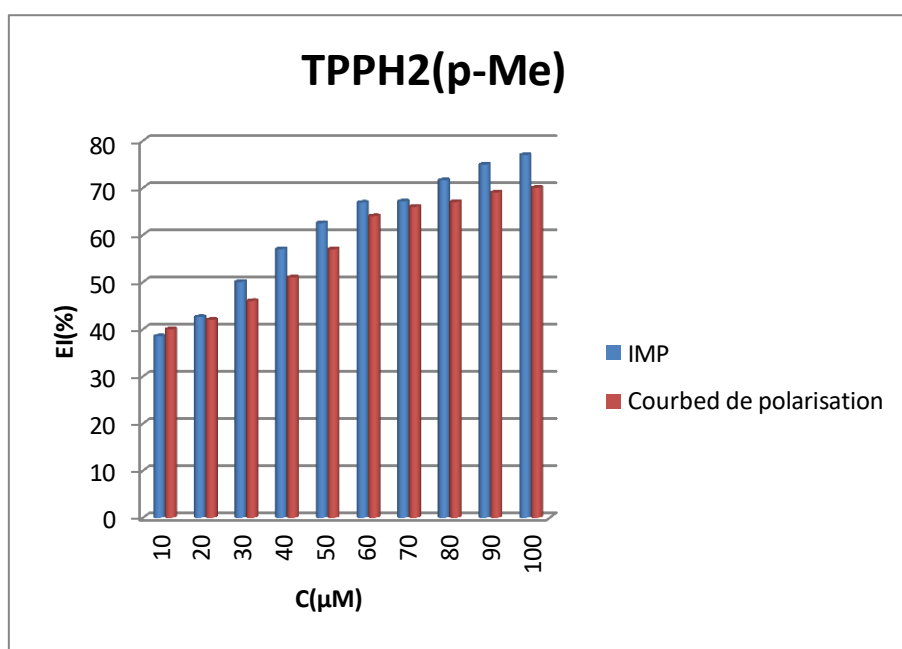


Figure III-11: Présente l'évolution de l'efficacité des porphyrines TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ en fonction de leur concentration dans une solution d'H₂SO₄ 0,5 M, obtenue par les deux moyens d'étude.

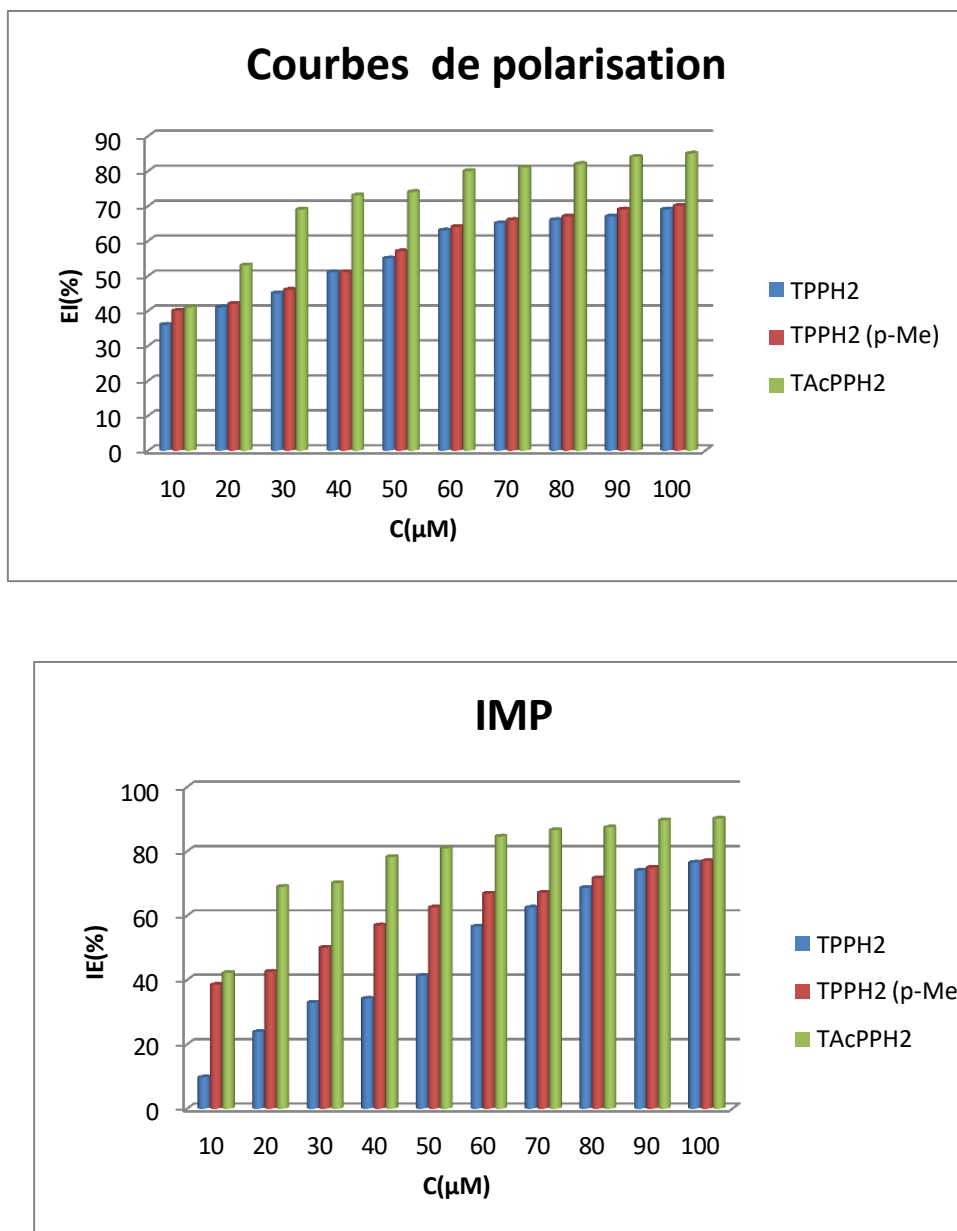
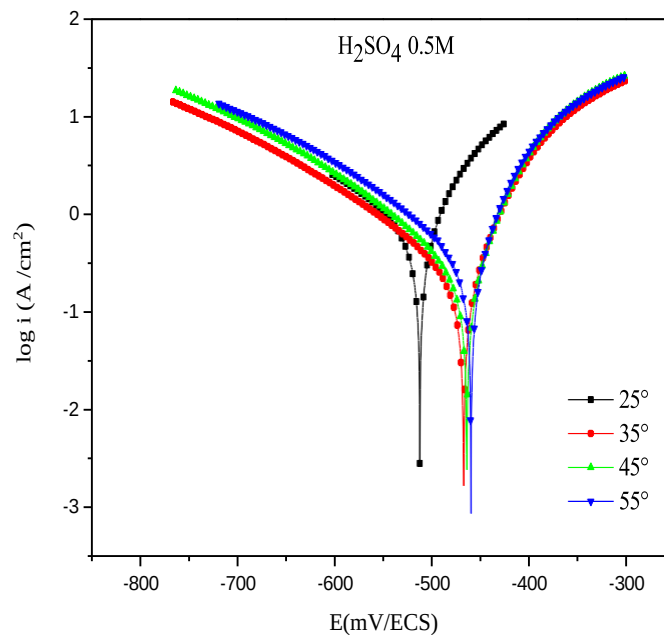


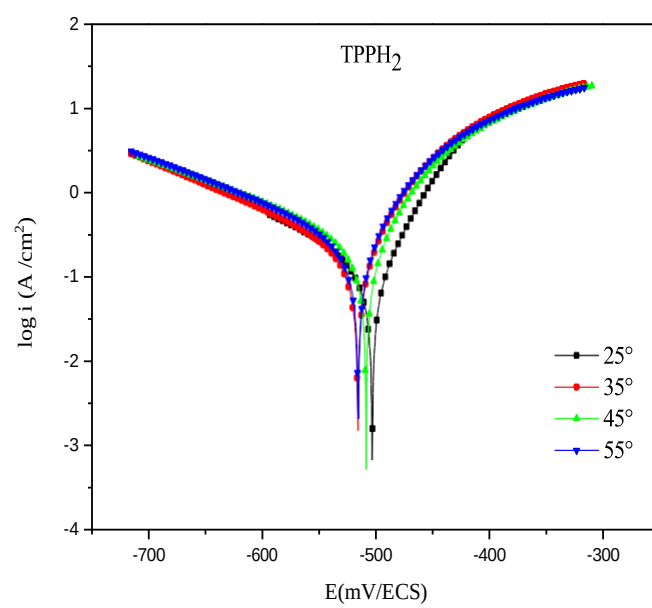
Figure III-12: Comparaison de l'efficacité entre TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ obtenue par les deux moyens d'étude.

Les valeurs de EI(%) augmente par l'ordre suivant: TAcPPH₂ >TPPH₂ (p- Me) >TPPH₂ cette évolution est due à l'effet de la nature des substituant. Ces résultats indiquent que la molécule TAcPPH₂ présente une meilleure performance que la TPPH₂ (p-Me) et TPPH₂ et s'adsorbe facilement à la surface métallique. Cette observation peut être attribuée à la taille moléculaire plus importante du TAcPPH₂ et à la présence du groupe méthoxy (-OCH₃) dans sa structure, comparativement à TPPH₂ (p-Me) et TPPH₂.

III.2.2. Effet de la température

Lors du décapage et du détartrage à des températures élevées pour éliminer les produits de corrosion sur les structures métalliques, l'utilisation d'inhibiteurs aide à les protéger des attaques acides. L'impact de la température sur la vitesse de la corrosion peut éclaircir le mode d'action des inhibiteurs et les mécanismes associés au processus de corrosion. Afin d'observer plus précisément l'influence de ce paramètre sur la corrosion de l'acier dans une solution de acide sulfurique 0.5M, tant en l'absence qu'en présence de la concentration optimal d'inhibiteur, nous avons réalisé une étude en utilisant les courbes de polarisation, couvrant une plage de température de 25°C à 55°C, après une immersion de 30 minutes. La figure III.13 présente les courbes de polarisation dans un milieu H_2SO_4 0.5M à (25-55) °C en présence et en absence de la concentration optimale en inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂.





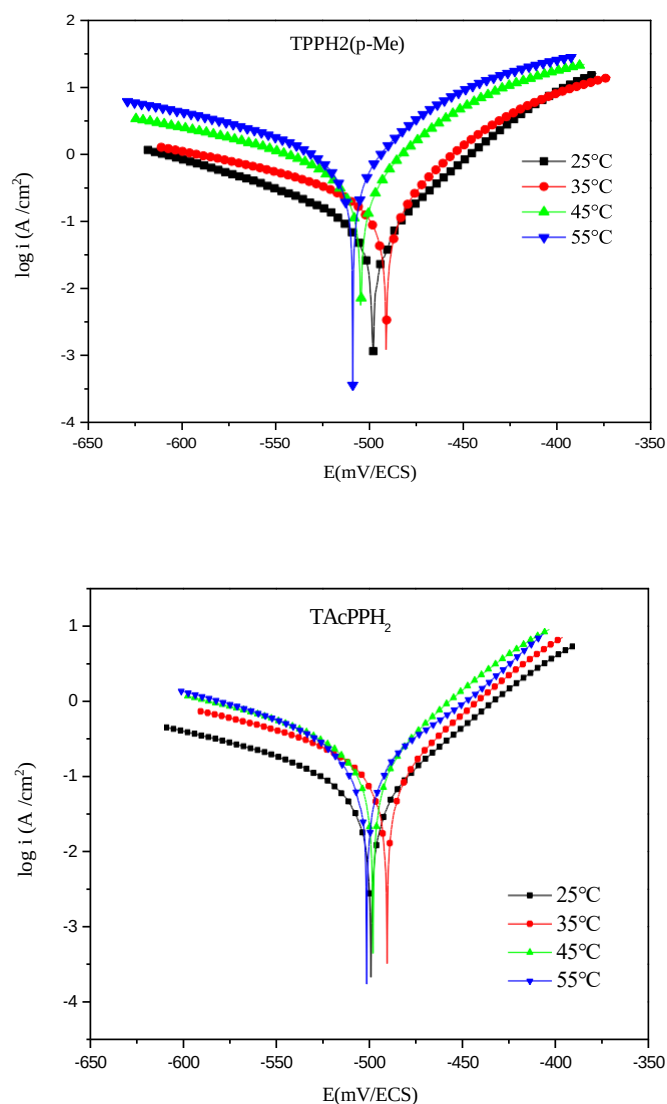


Figure III-13: Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans H_2SO_4 0.5M sans et avec addition de 100PPM de TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à différentes températures.

Lorsqu'on compare l'absence et la présence de la concentration optimale d'inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ dans une solution d' H_2SO_4 0.5M sur toute la plage de température, aucun changement d'apparence n'a été observé pour les courbes de polarisation. Cela suggère que le mécanisme d'oxydation et de réduction est le même. Le tableau III.3 regroupe les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans une solution H_2SO_4 0,5M sans inhibiteur et avec une concentration 100 PPM en inhibiteur et en fonction de la température.

Tableau III-3: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans H_2SO_4 0.5M en absence et présence de la concentration optimale en inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à différentes températures.

	T(C)	E (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)	EI%
H ₂ SO ₄ 0.5 M	25°	-516	0.6727	72	-154	/
	35°	-467	0.6914	91	-228	/
	45°	-463	0.7694	87	-215	/
	55°	-460	0.8215	87	-223	/
TPPH ₂ à 100PPM	25°	-504	0.2088	48	-121	69
	35°	-516	0.2213	62	-179	67
	45°	-509	0.2934	70	-208	63
	55°	-516	0.31	72	-200	62
TPPH ₂ (p- Me) à 100PPM	25°	-498	0.1988	55	-135	70
	35°	-496	0.2225	57	-149	68
	45°	-504	0.2875	65	-181	63
	55°	-509	0.305	69	-195	63
TAcPPH ₂ à 100PPM	25°	-499	0.1031	48	-175	85
	35°	-490	0.1769	59	-161	74
	45°	-498	0.2242	58	-130	70
	55°	-501	0.2699	64	-140	67

En générale, la densité de courant i_{corr} augmente en fonction de la température, indépendamment de la présence d'inhibiteurs dans la solution corrosive.

Dans le cas de la solution corrosive contenant uniquement H_2SO_4 à une concentration de 0.5M, on observe une augmentation progressive, indiquant ainsi une dissolution métallique croissante. En revanche, lorsqu'on ajoute TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à la solution et que l'on varie la température, l'augmentation de la densité du courant de corrosion est significativement inférieure à celle observée avec le H_2SO_4 seul.

En raison de la désorption des molécules inhibitrice initialement adsorbées, L'efficacité inhibitrice décroît avec l'élévation de la température. L'interaction physique Van Der Waals est responsable de cette diminution [28]. Lorsque l'agitation thermique augmente, ces interactions se rompent fréquemment. De plus, à des températures plus élevées, le processus de désorption est favorisé plutôt que l'adsorption-désorption, ce qui diminue l'effet inhibiteur des composés étudiés. [29,30].

Les paramètres d'activation du mécanisme de corrosion ont été calculés à différentes températures, avec et sans inhibiteurs. En effet, les densités de courant de corrosion (i_{corr}) ont été calculées pour déterminer l'énergie d'activation (E_a), selon l'équation d'Arrhenius [31] :

$$i_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{III-11)}$$

Nous avons tracé la courbe de régression linéaire pour $\ln(i_{corr})$ par rapport à $(1/T)$, comme illustré dans la Figure III.13 Cette démarche pour objectif de déterminer les valeurs des paramètres d'activation. Ces résultats sont présentés dans le Tableau III.4.

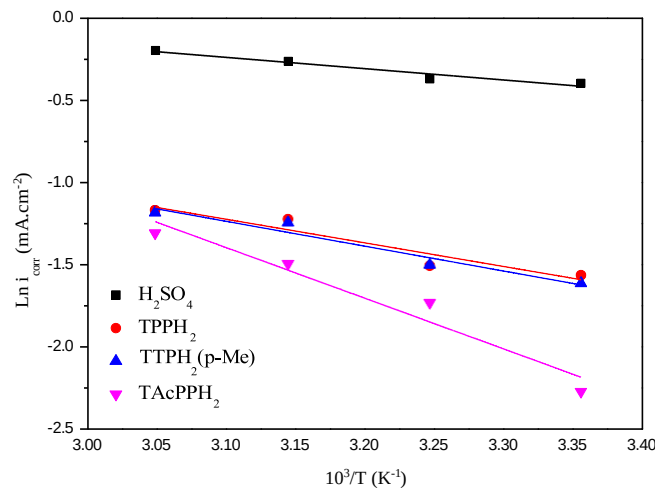


Figure III-14: Diagramme d'Arrhenius pour la densité de courant de corrosion de l'acier doux dans un milieu H₂SO₄ à 0.5M, sans et avec 100 PPM d'inhibiteurs (TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂).

Selon les résultats tirés, il est observé que les valeurs des coefficients de régression linéaire pour l'ensemble des courbes se rapprochent de 1, ce qui suggère que le

processus de corrosion de l'acier doux dans un milieu d'acide sulfurique peut être expliqué efficacement à l'aide du modèle cinétique correspondant [32].

L'influence de la température sur l'efficacité protectrice de l'inhibiteur peut être anticipée en comparant les énergies d'activation mesurées en présence de l'inhibiteur et en l'absence de celui-ci.

En 1965, Radovici [33] présente une classification des inhibiteurs en se basant sur cette analyse. Il différencie les inhibiteurs de la manière suivante :

- ✓ Les inhibiteurs dont (E_{ai}) est supérieur à (E_a) se fixent sur la surface du substrat en utilisant des liaisons faibles de caractère électrostatique, qui sont thermosensibles, ne résistent pas à la corrosion à l'augmentation des températures.
- ✓ Les composés dont l'énergie d'activation (E_{ai}) est inférieure à (E_a) présentent un trait distinct. Cependant, leur capacité de protection en fonction de la température est augmentée par ces inhibiteurs. Grâce à des liaisons fortes, les particules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface du métal. Gomma [34] souligne que ces inhibiteurs sont les plus efficaces. Selon Putilova et al. [35], la capacité de protection augmente avec la température en raison d'un changement dans la nature de l'adsorption : à basse température, l'inhibiteur est adsorbé de manière physique, tandis qu'à haute température, la chimisorption prend le dessus.
- ✓ Les inhibiteurs dont (E_{ai}) est égal à (E_a) montrent que le pouvoir de protection ne change pas en fonction de la température. Cette catégorie comprend une minorité de substances.

La correspondance avec Radovici en ce qui concerne le mode d'adsorption est clairement démontré par l'analyse des énergies d'activation déterminées avant et après l'introduction de nos inhibiteurs. En raison de la concurrence avec l'adsorption des molécules d'eau, les critères relatifs au type d'adsorption, extrapolés à partir des variations d'énergie d'activation, ne peuvent être considérés comme définitifs. De plus, l'élimination de ces molécules superficielles nécessite une certaine quantité d'énergie d'activation [36].

L'équation d'Arrhenius alternative suivante a été utilisée pour calculer l'enthalpie et l'entropie d'activation [37] :

$$i_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^\circ a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ a}{RT}\right) \quad \text{III-12)}$$

Où h : Constante de Planck, N : Nombre d'Avogadro.

La variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) est une droite (Figure III.15), avec une pente de $(-\frac{\Delta H^{\circ}a}{R})$ et une ordonnée à l'origine égale à $[\ln(RNh) + \Delta S a^{\circ}/R]$. Les valeurs des enthalpies $\Delta S a^{\circ}$ et des entropies ($\Delta H a^{\circ}$) sont données dans le tableau III.4.

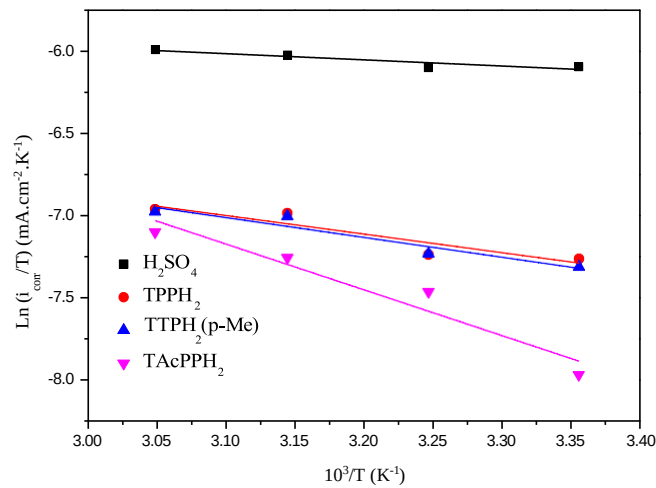


Figure III-15: Variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température de l'acier doux dans un milieu H_2SO_4 0.5 M, sans et avec 100 PPM d'inhibiteurs (TPPH_2 , $\text{TPPH}_2(\text{p-Me})$ et TAcPPH_2).

Tableau III-4: Paramètres d'activation du processus de corrosion de l'acier dans la solution H_2SO_4 0.5M avant et après l'introduction des inhibiteurs (TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂).

	E_a (kJ/mol)	ΔS_a° (J/mol)	ΔH_a° (kJ/mol)
H_2SO_4	5.71	-237.74	3.11
TPPH ₂	11.88	-226.69	9.3
TPPH ₂ (p-Me)	12.46	-224.86	9.88
TAcPPH ₂	25.51	-208.91	22.93

Ce tableau montre que l'enthalpie d'activation est positive. Cela suggère que la dissolution du fer dans une solution acide est une réaction endothermique, ce qui la rend complexe à réaliser. En revanche, les données relatives à l'entropie d'activation révèlent des valeurs négatives. Cette constatation indique que le complexe activé au sein de l'étape déterminante de la vitesse reflète une association plutôt qu'une dissociation. En d'autres termes, cela sous-entend que lors de la transition des réactifs vers le complexe activé, un certain degré de désordre est présent [38]. De plus, conformément aux résultats présentés dans le Tableau III.4, il est évident que la valeur de ΔS_a° en présence de l'inhibiteur a augmenté en comparaison à son absence. Cette observation suggère que l'accroissement du désordre est attribuable à l'agencement des molécules orientées à la surface par le biais de l'adsorption sur les sites actifs.

III.2.3. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la relation entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface d'un matériau et son activité dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau. Il est essentiel pour comprendre le mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Différentes isothermes ont été évaluées, notamment Langmuir, Temkin et Frumkin, afin de déterminer le type d'adsorption associé à cette étude. Les

isothermes d'adsorption sont tracées à 25 °C aux figures III.16, III.17 et III.18 en utilisant les valeurs de (θ) des courbes de polarisation. Selon ces isothermes, les équations suivantes [39-40] établissent la relation entre le taux de recouvrement (θ) et la concentration de l'inhibiteur.

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+bC_{inh}} \quad (\text{Isotherme de Langmuir}) \quad \text{III-13}$$

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme de Temkin}) \quad \text{III-14}$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme de Frumkin}) \quad \text{III-15}$$

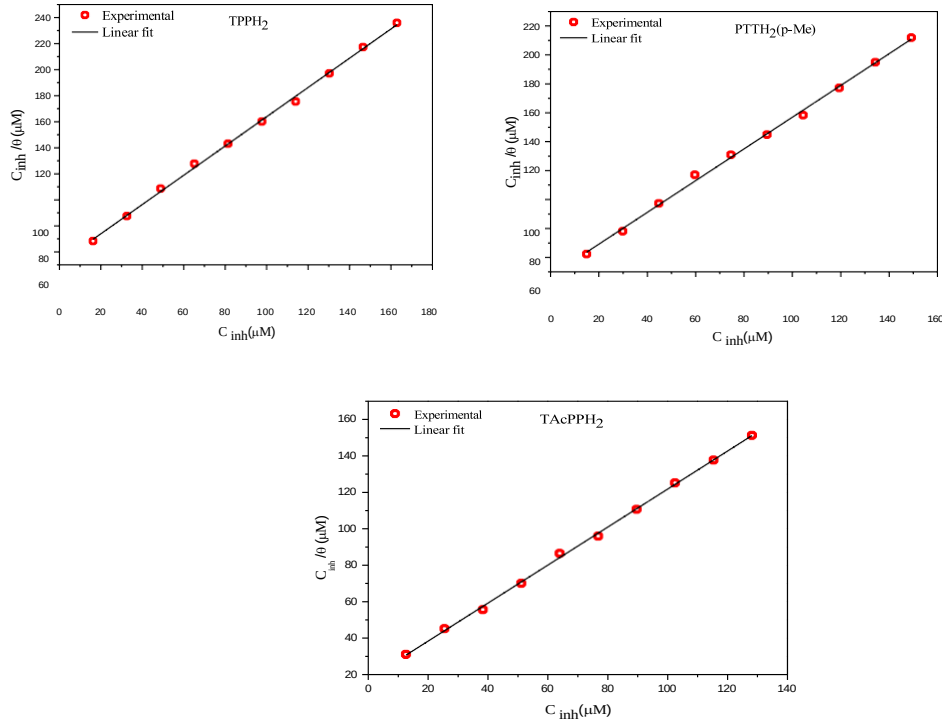


Figure III-16: Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M en présence des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à différentes concentrations à 25 C°.

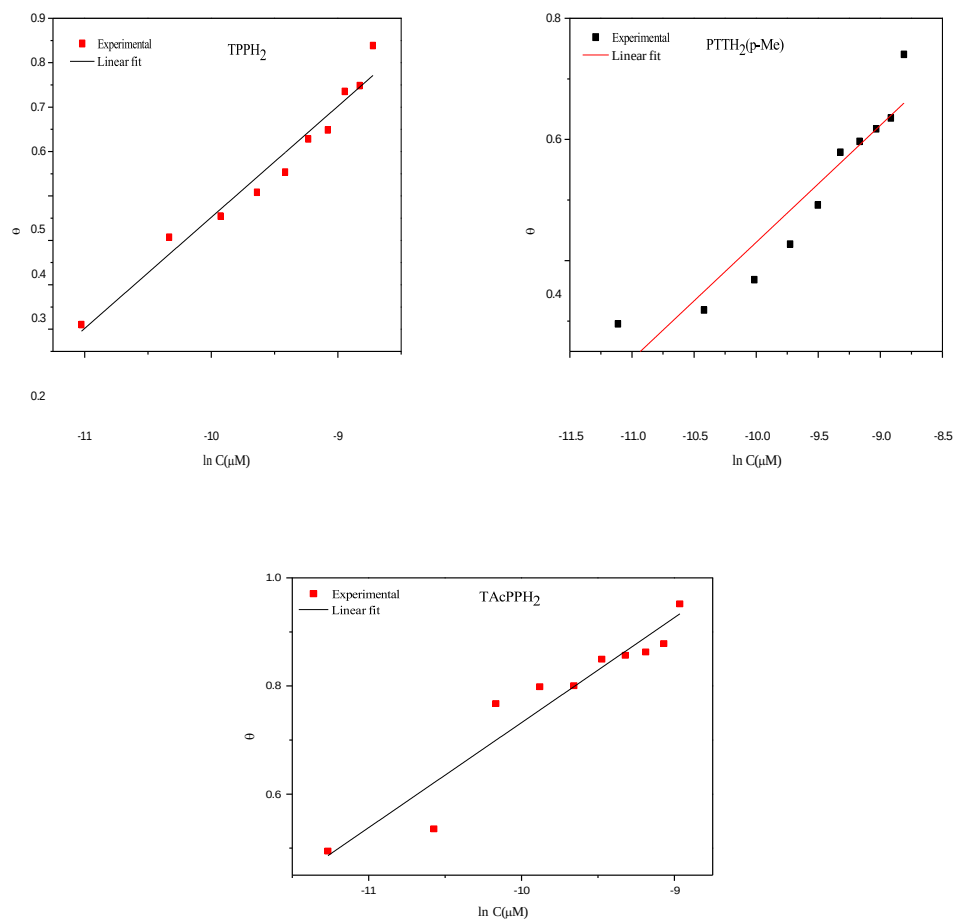
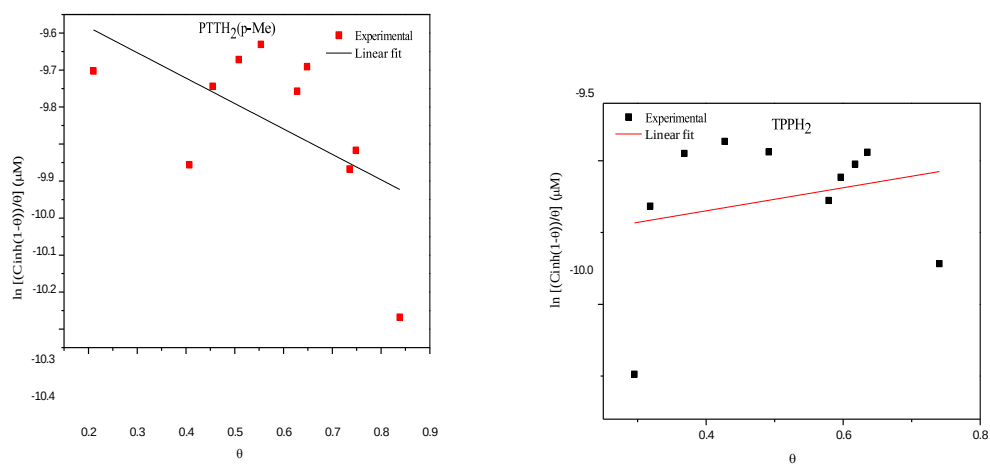


Figure III-17: Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M en présence des inhibiteurs TPPH₂, PTTH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à différentes concentrations à 25 °C.



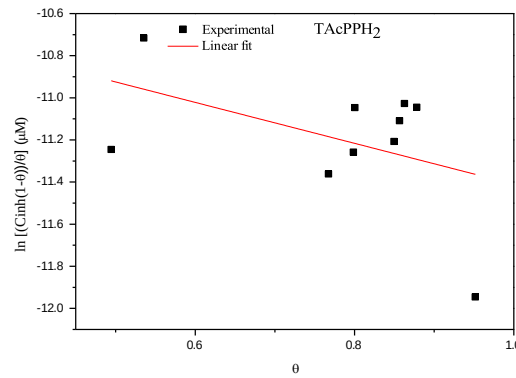


Figure III-18: Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M en présence des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à différentes concentrations à 25 C°.

Tableau III-5: Valeurs du coefficient R² des modèles d'adsorption de l'acier doux dans H₂SO₄ 0.5M en présence des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ à différentes concentrations à 25 C°.

Inhibiteur	R ² (Langmuir)	R ² (Temkin)	R ² (Frumkin)
TPPH ₂	0.999	0.959	0.05
TPPH ₂ (p-Me)	0.999	0.87	0.24
TAcPPH ₂	0.999	0.907	0.108

Les coefficients de corrélation (R²) sont proches de 1 (0,999) et la Figure III.16 montre une corrélation plus élevée pour les trois composés. Cela suggère que l'isotherme d'adsorption de Langmuir suit l'adsorption totale des inhibiteurs sur la surface de l'acier en présence d'une solution H₂SO₄ 0.5M. Par conséquent, la formation d'une seule couche à la surface du métal est responsable de la capacité d'inhibition de la corrosion.

La constante d'adsorption K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation suivante [41] :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad \text{III-16)}$$

55,5 : Concentration de l'eau en solution (mole. L⁻¹).

Les valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} obtenues à partir des lignes d'interception sur l'axe θ / C_{inh} sont répertoriées dans le Tableau III.6.

Tableau III-6: Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ dans une solution de H₂SO₄ à 0,5 M sur de l'acier doux XC52 à 25 °C.

Inhibiter	Equation	R ²	K_{ads} (M ⁻¹)	ΔG_{ads}^0 (kJmol ⁻¹)
TPPH ₂	$y = 1.1239x + 51.40$	0.999	1.94×10^4	-34.4
TPPH ₂ (p-Me)	$y = 1.0967x + 46.27$	0.999	2.16×10^4	-34.7
TAcPPH ₂	$y = 1.0438x + 17.44$	0.999	5.73×10^4	-37.1

L'analyse de la Tableau III.6 révèle les conclusions suivantes :

Les coefficients d'adsorption élevés confirment l'adsorption intense des inhibiteurs [42,43].

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 indiquent que l'interaction entre les molécules inhibitrices et la surface métallique se produit de manière spontanée [44].

Les valeurs absolues de 20 kJ/mol ou moins sont généralement liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), tandis que les valeurs absolues de 40 kJ/mol ou plus sont liées à un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface du métal [45].

Selon Popova et al ; il a été constaté que la charge superficielle de l'acier, lorsqu'il est soumis à un potentiel de corrosion dans un milieu acide, présente une polarité positive. Cette polarité favorise l'adsorption initiale des anions, créant ainsi un surplus de charges négatives à la surface de l'acier. En conséquence, cela facilite l'adsorption physique des cations de l'inhibiteur [46]. L'adsorption des molécules inhibitrices peut se produire par l'interaction entre les paires d'électrons libres de l'atome d'azote et les électrons de l'orbitale d libre de l'atome de fer, ce qui est connu sous le nom de chimisorption.

Les valeurs de ΔG_{ads}^0 de cette étude démontrent que tous les inhibiteurs sont adsorbés physiquement.

III.2.4. Mécanisme d'inhibition

Le mécanisme d'inhibition de la corrosion repose principalement sur l'adsorption physique des molécules d'inhibiteur à la surface du métal. Cette adsorption est le résultat des forces d'attraction électrostatique entre la forme protonée de l'inhibiteur et la surface métallique chargée négativement. La charge de surface du métal est influencée par le champ électrique présent à l'interface entre le métal et la solution corrosive. La valeur de cette charge de surface, appelée potentiel d'ouverture de circuit, peut être déterminée en utilisant l'équation suivante [47]:

$$E_r = E_{\text{corr}} - E_{q=0} \quad \text{III-17)}$$

(E_r) est appelé le potentiel rationnel d'Antropov ou le potentiel sur l'échelle corrélatif.

$E_{q=0}$: potentiel de charge nulle.

E_{corr} : potentiel de corrosion.

Lorsque le potentiel rationnel (E_r) est négatif, cela indique que la surface de l'électrode a une charge nette négative, favorisant ainsi l'adsorption de molécules protonées [48]. Pour l'acier doux, la valeur recommandée du potentiel de charge zéro (PZC) dans l'acide sulfurique est de -0,129 V par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS) [49,50]. En utilisant cette valeur dans l'équation (III.16) et en prenant en compte $E_{\text{corr}} = -512$ mV (voir Tableau.III.1), nous avons calculé que E_r est de -383 mV. La valeur négative de (E_r) indique que les composés étudiés dans une solution d'acide sulfurique à 0,5 M subissent une protonation et agissent ensuite comme des cations, s'adsorbant électrostatiquement sur la surface chargée négativement de l'acier XC52. Il est important de noter que pour toute autre valeur d' E_{corr} prise dans le Tableau.III.1, une valeur négative de (E_r) serait également obtenue.

Une preuve supplémentaire de l'adsorption physique de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux XC52 est observée par l'augmentation de la résistance de polarisation (R_p) proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur. La résistance de polarisation est calculée à l'aide de l'équation de Stern-Geary [51]

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)i_{\text{corr}}} \quad \text{III-18)}$$

Les résultats de la méthode d'extrapolation de Tafel pour différentes concentrations d'inhibiteur sont résumés dans le Tableau.III.7. L'augmentation des valeurs de résistance de polarisation avec l'accroissement de la concentration d'inhibiteur indique

que l'inhibiteur s'adsorbe sur la surface métallique, neutralisant efficacement les sites actifs et inhibant la corrosion [52-53].

Tableau III-7: Résistance de polarisation et pentes de Tafel de TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ dans 0,5 M H₂SO₄.

Compound	$E_{\text{corr}}/\text{Mv}$	$\beta_a/\text{mV dec}^{-1}$	$\beta_c/\text{mV dec}^{-1}$	
30 ppm				
TPPH ₂	-511.3	56	-139.7	
TPPH ₂ (p-Me)	-493.3	62.9	-186.9	
TAcPPH ₂	-484.6	55.9	-159.9	87.66
40 ppm				
TPPH ₂	-512.4	56.8	-139.9	50.79
TPPH ₂ (p-Me)	-495.6	61.4	-191.8	66.08
TAcPPH ₂	-481.3	61.5	-194.3	117.28
50 ppm				
TPPH ₂	-510.0	56.5	-138.4	54.25
TPPH ₂ (p-Me)	-493.4	59.2	-185.4	73.43
TAcPPH ₂	-479.6	62.1	-185.3	
60 ppm				
TPPH ₂	-505.5	53	-147.3	
TPPH ₂ (p-Me)	-489.7	58.1	-176	
TAcPPH ₂	-497.9	56.9	-165.1	

III.2.5. Analyse spectroscopique

Afin de mettre en évidence la protonation des porphyrines dans un milieu corrosif acide, des mesures de spectres UV-vis ont été réalisées sur TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ dans le DMSO ainsi que dans une solution de H₂SO₄ à une concentration de 0,5 M. Les spectres d'absorption électronique obtenus (Figure III.19) présentent deux régions distinctes. La première région apparaît autour de 410-416 nm et correspond à la transition de l'état fondamental vers le deuxième état excité, connue sous le nom de bande Soret. La seconde région comprend une transition plus faible vers le premier état excité dans la plage de 512 à 650 nm, appelée bandes Q.

La bande Soret de TPPH_2 , TPPH_2 (p-Me) et TAcPPH_2 dans le DMSO est centrée respectivement à 410, 412 et 416 nm, tandis que les bandes Q se situent toutes entre 512 et 650 nm [54]. Les modifications observées dans les spectres suite à l'ajout d'acide dilué sont attribuées à l'attachement de protons aux deux atomes d'azote imino de la base libre [55].

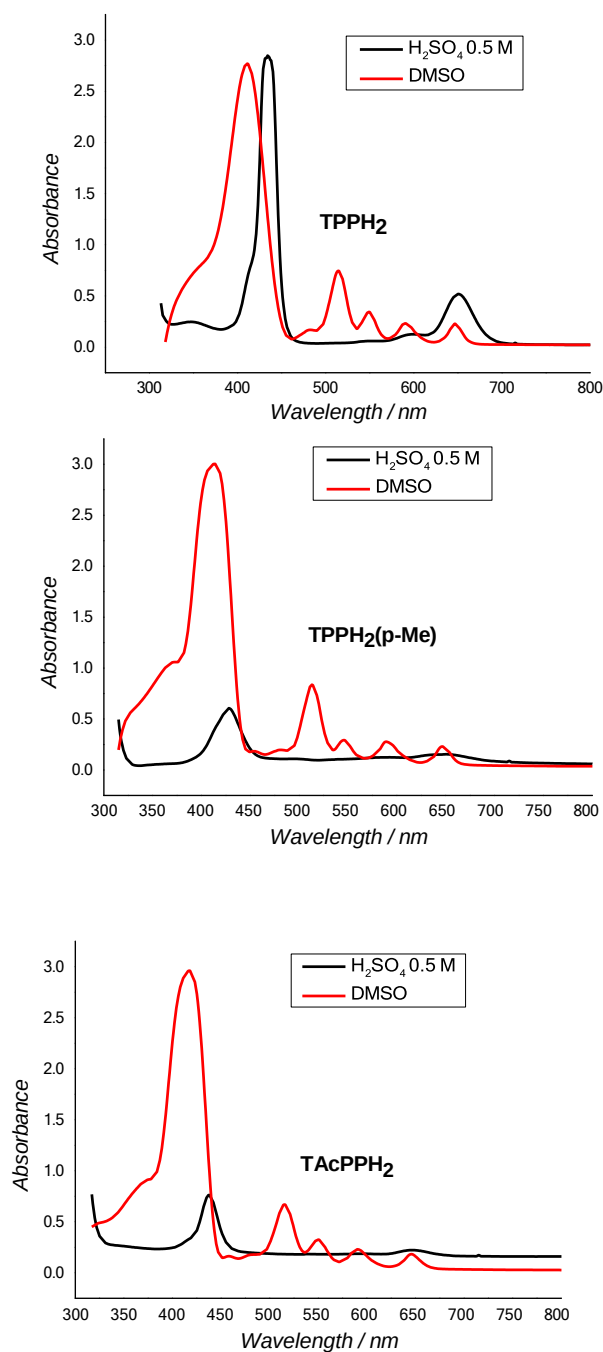


Figure III-19: Spectres UV-visibles de TPPH_2 , TPPH_2 (p-Me) et TAcPPH_2 dans le DMSO et l' H_2SO_4 0,5 M.

La méthode de spectroscopie UV-visible a été utilisée pour évaluer l'adsorption des inhibiteurs à la surface. Une analyse a été réalisée avant et après chaque expérience de corrosion.

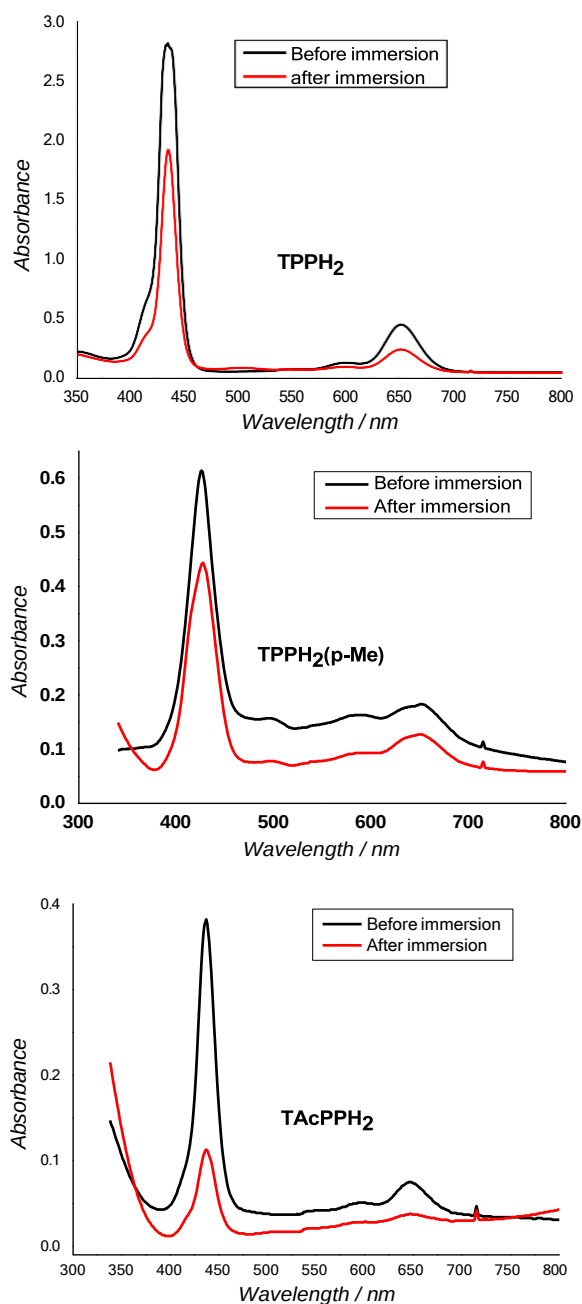


Figure III-: Spectres UV-vis de TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ avant et après immersion d'un spécimen d'acier XC52 doux dans une solution de 0,5 M H₂SO₄ pendant 36 heures à 25° C.

Les spectres UV-visibles des inhibiteurs dans les deux cas sont présentés dans la Figure.III.20. Avant l'immersion du métal, les solutions d'inhibiteur révèlent des pics d'adsorption à 452, 439 et 426 nm correspondant respectivement aux inhibiteurs

TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂. Il est évident d'après la Figure.III.20 que ces pics se réorganisent après l'évaluation de la corrosion. Tous les spectres montrent une modification notable dans la bande d'adsorption, ce qui est associé à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier doux XC52 [56-57].

Références

- [1]. Kadri, M., et al., Palladium-Catalysed Cross-Coupling Reactions Controlled by Noncovalent Zn··· N Interactions. *Chemistry–A European Journal*, 2017. 23(21): p. 5033-5043.
- [2]. G. Vengatesh, G. Karthik, M. Sundaravadivelu, *Egypt. J. Pet.* 26 (2017) 705-719.
- [3]. D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50-58. [4]. A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardas, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2902–2913.
- [5] M.A. Hegazy, *Corros. Sci.* 51(2009)2610-2618.
- [6] R.E. Morsi, E.A. Khamis, A. M. Al-Sabagh, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 60(2016)573-581.
- [7]. A. Ghames, T. Douadi, S. Issaadi, L. Sibous, K. IsmailyAlaoui, M. Taleb, S. Chafaa, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12(2017)4867-4897.
- [8]. F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, *Corros. Sci.* 42 (2000) 929–940.
- [9] A. Zeino, I. Abdulazeez, M. Khaled, M.W. Jawich, I.B. Obot, *J. Mol.Liq.* 250(2018)50-62.
- [10] S. Mouzali, D. Haffar, L. Bouzidi, Z. Bouanane , *Int. J. Electrochem. Sci.*
- [11] Daoud D, Douadi T, Hamani H. Corrosion inhibition of mild steel by two new Sheterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study. *Corros. Sci.* 2015;94:21–37.
- [12] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylnephosnic) acid, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 330–336.

- [13] Quraishi, M., &Ebenso, E. E. (2012). Ketorol: new and effective corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(10), 9920-9932.
- [14] Rikkouh, R. A., Douadi, T., Hamani, H., Al-Noaimi, M., &Chafaa, S. (2020). Inhibition effect of 4, 4'-thio bis {N-[(E)-phenol-3-ylmethylidene] aniline} on the corrosion of mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 34(13), 1454-1479.
- [15] Hamani, H., Douadi, T., Al-Noaimi, M., Issaadi, S., Daoud, D., &Chafaa, S. (2014). Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Corrosion science*, 88, 234-245.
- [16] NurdaneYilmaz, AlperFitozc, Umit Ergun, Kaan C. Emregul, A combinedelectrochemical and theoretical study into the effect of 2-((thiazole-2-ylimino)methyl)phenol as a corrosion inhibitor formild steel in a highly acidic environment, *Corros. Sci.* 111 (2016) 110-120.
- [17] L. Herrag, B. Hammouti, A. Aouniti, S. El Kadiri, et R. Touzani, —Effect of diaminoalkane derivatives on steel corrosion in HCL media, *Acta Chim. Slov.*, vol. 54, no. 2, p. 419, 2007.
- [18] I. Lukovits, E. Kalman, et F. Zucchi, —Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency, *Corrosion*, vol. 57, no. 1, pp. 3–8, 2001.
- [19] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, et M. Al-Noaimi, « Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study », *Corros. Sci.*, vol. 94, p. 21-37, mai 2015 .
- [20] F. El Hajjaji ,F. Abrigach, O. Hamed, AR .Hasan, M Taleb., « Corrosion Resistance of Mild Steel Coated with Orgainc Material Containing Pyrazol Moiety », *Coatings*, vol. 8, no 10, Art. no 10, oct. 2018 .
- [21] V.P. Singh, P. Singh, A.K. Singh, *Inorg. Chim. Acta.* 379(2011)56-63.
- [22] H. Bentrach, Y. Rahali, A. Chala, *Corros. Sci.* 82(2014)426-431.
- [23] L. Zhong, A. S. Filatov, et J. T. Welch, « Effects of substitution on the reactivity of alkyl aryl tetrafluoro-λ6-sulfanes », *J. Fluor. Chem.*, vol. 167, p. 192-197, nov. 2014,.

- [24] E. Altunbaş Şahin, F. Tezcan, R. Solmaz, G. Kardaş, J.Adhes.Sci.Technol. 34(2020)135-152.
- [25] E. Naderi, A.H. Jafari, M. Ehteshamzadeh, M.G. Hoseini, Mater. Chem. Phys. 115(2009)852-858.
- [26] X. Li, S. Deng , H. Fu, Corros. Sci. 53(2011)1529-1536.
- [27] S.Deng, X. Li, Corros. Sci. 55(2012)407-415.
- [28] I. B. Obot et N. O. Obi-Egbedi, « Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: experimental and theoretical investigation », Corros.Sci., vol.52, no1, p.198 204, 2010.
- [29] G. N. Mu, X. Li, et F. Li, « Synergistic inhibition between o-phenanthroline and chloride ion on cold rolled steel corrosion in phosphoric acid », Mater. Chem. Phys., vol. 86, no 1, p. 59 68, 2004.
- [30] A. O. Yüce et G. Kardaş, « Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl », Corros. Sci., vol. 58, p. 86-94, 2012.
- [31] F. Tezcan, G. Yerlikaya, A. Mahmood, et G. Kardaş, « A novel thiophene Schiff base as an efficient corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M HCl: Electrochemical and quantumchemical studies », J. Mol. Liq., vol. 269, p. 398-406, nov. 2018.
- [32] G. Khan , WJ. Basirun, SN. Kazi, P.Ahmed ., « Electrochemical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by Quinazoline Schiff base compounds in hydrochloric acid solution », J. Colloid Interface Sci., vol. 502, p. 134-145, 2017.
- [33] O. Radovici. In : Proceedings of the 2nd European Symposium of Corrosion Inhibitors. Ann. Univ. Ferrara Italie .(1965)178.
- [34] G.K. Gomma, Mater. Chem. Phys. 55(1998)131-138.
- [35] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, Metallic Corrosion Inhibitors. New-York Pergamon Press.(1960)196
- [36] R. Kumar, O.S. Yadav, G. Singh, J. Mol. Liq. 237(2017)413-427.
- [37] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Rmdani, Corros. Sci. 42(2000)929-940.
- [38] I. B. Obot et N. O. Obi-Egbedi, « Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: experimental and theoretical investigation », Corros. Sci., vol. 52, no 1, p. 198-204, 2010.

- [39] M. El-Kashlan, Am .J .Appl .Sci. 5(2008)350-351.
- [40] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, The Journal of Chemical Physics 54 (1971) 724-728.
- [41] S. Ghareba, S. Omanovic, Electrochim. Acta. 56(2011)3890-3898.
- [42] A. Doner, E.A. Sahin, G. Kardas, O. Serindag, Corros.Sci. 66(2013)278-284.
- [43] N.D. Gowraraju, S. Jagadeesan, K. Ayyasamy, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, S.Chitra,J.Mol.Liq.232(2017)9-19.
- [44] N.A. Negm, M.F. Zaki, Colloids Surf A:PhysicochemEng Aspects. 322(2008)97-102.
- [45] M. Murmu, S.K. Saha, N.C. Murmu, P. Banerjee, Corros. Sci. 146(2019)134-151.
- [46] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, Corros. Sci, 45 (2003) 33–58.
- [47] L. I. Antropov, ZhurnalFizicheskoiKhimii 37 (1963) 965-978.
- [48] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, *ElectrochimicaActa*42 (1997) 605-615.
- [49] I. A. Ammar, F. M. El Khorafi, *Materials and Corrosion* 24 (1973) 702-707.
- [50] E. E. Mola, *Electrochimica Acta* 26 (1981) 1209-1217.
- [51] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, Journal of Applied Electrochemistry 34 (2004) 833-839.
- [52] F. Mansfeld, Corrosion 37 (1981) 301-307.
- [53] F. Mohsenifar, H. Jafari, K. Sayin, Journal of Bio- and Tribo-Corrosion 2 (2016) 1.
- [54] D. Swain, A. Rana, P.K. Panda, S.V. Rao, Chemical Physics Letters 610 (2014) 310-315.
- [55] R. Giovannetti, L. Alibabaei, F. Pucciarelli, *InorganicaChimicaActa*363(7) (2010) 1561-1567.
- [56] I. Fratilescu, A. Lascu, B.O. Taranu C. Epuran, M. Birdeanu, A. Macsim, E. Tanasa, E. Vasile, E. Fagadar-Cosma, *Nanomaterials*12 (2022) 1930.
- [57] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, *Journal of the TaiwanInstitute of Chemical Engineers* 100 (2019) 239-261.

Chapitre IV

Corrélation entre l'efficacité inhibitrice, structure moléculaire et indices quantiques

Chapitre IV : Étude théorique par DFT et modélisation par SDM

IV.1. Etude théorique par la méthode DFT

Les méthodes de chimie quantique ont toujours été employées pour étudier la réactivité des molécules organiques et établir un lien avec leur capacité à inhiber la corrosion des métaux [1-4]. Suite aux résultats de l'étude expérimentale menée sur les composés TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂, en utilisant des méthodes électrochimiques, nous avons jugé pertinent et très intéressant de procéder à une étude quantique de ces substances. L'objectif était de comprendre la relation entre leur structure et leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion, ainsi que de déterminer les descripteurs qui décrivent le mieux leur potentiel inhibiteur. À cette fin, nous avons opté pour la méthode DFT (B3LYP) en utilisant la base 6-311++G (d, p), implémentée dans le logiciel Gaussian 09. La méthode B3LYP est une version de la DFT qui combine les trois paramètres de la fonctionnelle de Becke (B3) avec la fonctionnelle de corrélation du gradient corrigé de Lee, Yang et Parr (LYP), utilisant la base 6-311++G (d, p) [5 et 6].

IV.1.2. Calcul des principaux paramètres quantiques

La littérature scientifique soutient largement que les composés conjugués comportant des hétéroatomes comme l'azote et l'oxygène dans leurs structures moléculaires sont souvent des inhibiteurs de corrosion très efficaces. En effet, ces composés ont la capacité de s'adsorber à la surface en utilisant leurs doublets libres, ce qui bloque les sites actifs et réduit considérablement le taux de corrosion. De nombreuses études ont confirmé que les composés hétérocycliques contenant de l'azote sont particulièrement performants en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans des environnements corrosifs [7].

Les structures optimisées des molécules TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ sont représentées dans la figure IV.1.

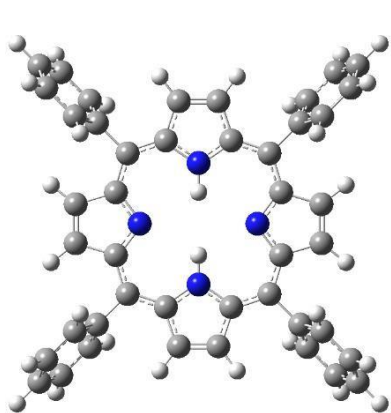
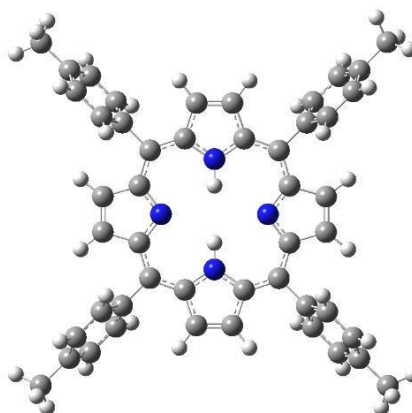
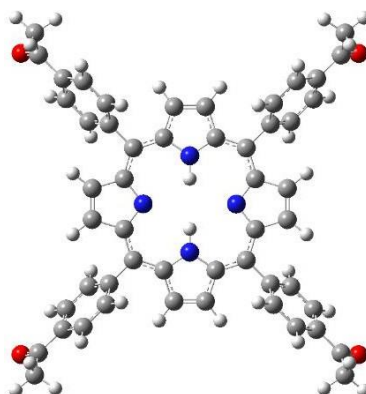
TPPH₂TPPH₂ (p-Me)TAcPPH₂

Figure IV-1: Les structures optimisées des molécules TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂.

L'efficacité des molécules est liée à leurs caractéristiques électroniques, telles que la densité électronique sur les atomes, le moment dipolaire et les niveaux d'énergie ainsi que la nature des orbitales HOMO (orbital moléculaire le plus élevé en énergie occupé) et LUMO (orbital moléculaire le plus bas en énergie non occupé) [8].

En 1952, K. Fukui [9] a établi une corrélation entre la densité électronique des orbitales moléculaires frontières, à savoir l'orbitale occupée la plus élevée (HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbitale non occupée la plus basse (LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital), et la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques. Ce concept a été étendu ultérieurement à une grande diversité de composés, donnant ainsi naissance à la théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO - Frontier Molecular Orbital Théory).

Cette théorie se fonde sur l'idée que seules les orbitales moléculaires frontières sont réellement pertinentes lors de l'étude d'une réaction chimique avec un contrôle frontalier.

La capacité d'une molécule à transférer ses électrons dans les orbitales appropriées est souvent associée à l'énergie de l'orbital moléculaire le plus élevé (HOMO) [10]. Par conséquent, les valeurs d'énergie HOMO élevées de l'inhibiteur suggèrent qu'il y a une tendance à transférer des électrons vers un accepteur avec un orbital moléculaire vide. En conséquence, l'augmentation de l'énergie HOMO aide à l'adsorption et l'inhibition en modifiant le mécanisme de transfert à travers la couche adsorbée. Cependant, il convient de noter que LUMO révèle la capacité de la molécule à recevoir des électrons. Cette capacité est indiquée par une réduction de la valeur d'ELUMO [11]. Selon la littérature scientifique, un inhibiteur de corrosion efficace peut non seulement céder des électrons mais également recevoir des électrons émanant de la surface. En d'autres termes, la valeur d'ELUMO est plus faible que son efficacité inhibitrice.

Un facteur important dans la molécule inhibitrice est la différence entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO. En effet, les faibles valeurs de cette différence énergétique ($\Delta E_{\text{GAP}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) sont un indicateur d'une efficacité inhibitrice élevée, car elles indiquent une faible énergie requise pour arracher un électron de la dernière couche occupée [12-16].

La figure.VI.2 présente les distributions des densités électroniques des orbitales moléculaires frontières, HOMO et LUMO, des TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂.

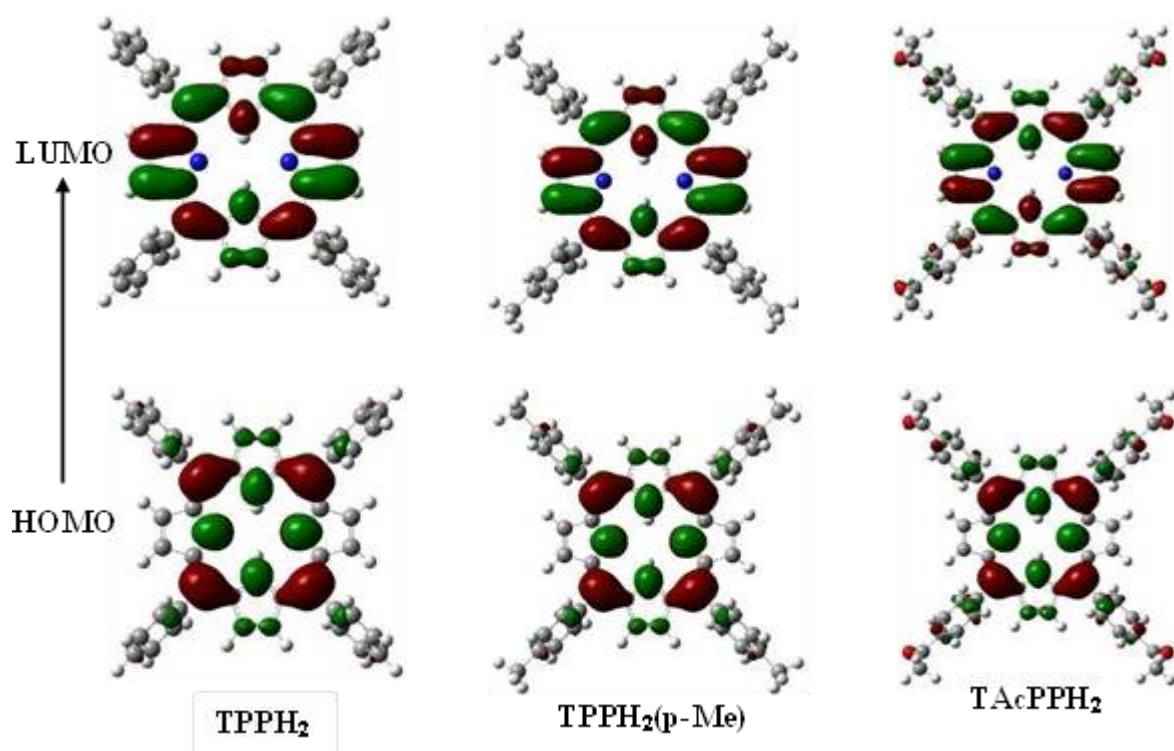


Figure IV-2: Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires des TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂, calculées au niveau B3LYP/6-311++G (d, p).

Les densités électroniques sont largement réparties au niveau de HOMO et LUMO, et couvrent presque toutes les molécules étudiées des porphyrines, en raison de la présence d'atomes d'azote, d'oxygène et de carbone avec plusieurs électrons dans leurs structures chimiques. Cela permet aux électrons des molécules inhibitrices de pénétrer dans l'orbitale inoccupée de l'atome de fer, créant ainsi des liaisons de coordination. De même, les molécules inhibitrices peuvent recevoir les électrons de l'atome de fer avec leurs orbitales antiliantes, créant ainsi des liaisons en retour.

Les propriétés structurales et électroniques des porphyrines TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ ont été étudiées théoriquement, ce qui a permis de déterminer plusieurs indices quantiques pour les systèmes examinés. Ces indices comprennent les énergies des orbitales moléculaires HOMO (orbite moléculaire occupée la plus élevée) et LUMO (orbite moléculaire inoccupée la plus basse), l'écart énergétique ($\Delta E_{\text{GAP}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), le moment dipolaire (μ), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ) ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule inhibitrice à l'atome du métal. Ces paramètres ont été calculés et leur corrélation avec les propriétés inhibitrices a été étudiée. Toutes ces informations sont répertoriées dans le tableau IV.1.

Tableau IV-1: Paramètres quantiques calculés des composés TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂.

	TPPH ₂	TPPH ₂ (p-Me)	TAcPPH ₂
E_{HOMO}	-5.2934	-5.1696	-5.5688
E_{LUMO}	-2.5688	-2.4640	-2.9679
ΔE_{gap} (eV)	2.7247	2.7056	2.6009
A (eV)	2.5688	2.4640	2.9679
I (eV)	5.2934	5.1696	5.5688
χ (eV)	3.9311	3.8168	4.26835
η (eV)	1.3623	1.3528	1.30045
σ (eV) ⁻¹	0.734	0.7392	0.7689
ΔN (eV)	1.1263	1.1765	1.05

Selon les résultats présentés dans la figure IV.2 et le tableau IV.1 de données, il est évident que le composé TAcPPH₂ a la plus faible valeur d'écart d'énergie (2,6009 eV), ce qui explique son efficacité d'inhibition particulièrement élevée. Par ailleurs, le

composé TPPH₂ (p-Me) possède une valeur légèrement inférieure d'écart énergétique (2,7056 eV) par rapport à TPPH₂ (2,7247 eV), ce qui explique la légère amélioration de l'efficacité d'inhibition observée pour TPPH₂ (p-Me) en comparaison avec TPPH₂. La dureté absolue constitue un attribut essentiel permettant d'évaluer tant la stabilité que la réactivité d'une molécule. Dans le cadre de la théorie des orbitales moléculaires, une estimation de la dureté et de la mollesse est fournie par [17].

$$\eta = (-E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})/2 \quad \text{IV-1}$$

$$\sigma = 1/\eta \quad \text{IV-2}$$

Une entité solide se distingue par une énergie ΔE élevée, tandis qu'une entité molle présente une énergie ΔE plus faible. Ainsi, plus l'entité est molle, plus son pouvoir inhibiteur est puissant. Dans notre recherche, nous avons constaté que les valeurs de ces paramètres étaient similaires pour les trois composés étudiés.

Dans cette étude, nous avons également calculé la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule inhibitrice vers l'atome métallique pour les trois composés examinés. Lorsque deux systèmes présentent des électronégativités différentes (comme la surface métallique et la molécule inhibitrice), un flux d'électrons se produit de la molécule ayant une faible électronégativité vers celle ayant une valeur plus élevée, jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient équilibrés. Cette réaction entre les deux systèmes permet d'atteindre un équilibre énergétique optimal.

Selon les conclusions de l'étude menée par Lukovits [18], une efficacité inhibitrice considérée comme bonne est obtenue lorsque la valeur de ΔN est inférieure à 3,6. Cette efficacité est en corrélation avec la capacité de donner des électrons à la surface du métal. Dans notre situation particulière, la fraction d'électrons transférés pour les trois composés est inférieure à 3,6, ce qui signifie qu'ils ont tendance à céder leurs électrons, lesquels seront ensuite acceptés par la surface du métal. La fraction d'électrons transférés ΔN peut être exprimée en utilisant l'équation suivante [19].

$$\Delta N = (\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}})/2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}}) \quad \text{IV-3}$$

Où χ_{Fe} et χ_{inh} désignent les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur, respectivement.

η_{Fe} et η_{inh} désignent la dureté globale du fer et de l'inhibiteur.

Une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\approx 7\text{eV}$ et une dureté globale $=0$ ont été utilisées, pour calculer la fraction d'électrons transférés ΔN .

L'électronégativité absolue χ_{inh} de l'inhibiteur est donnée comme suit [20].

$$\chi = (-E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})/2 \quad \text{IV-4)}$$

D'après les données recueillies dans le tableau IV.1, il est possible de tirer la conclusion que les porphyrines examinées démontrent une efficacité notable en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone.

De plus, L'outil Gauss-Sum 2.2 [21] a été utilisé pour effectuer des calculs des contributions de groupe aux orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) et pour générer les densités d'états (DOS) représentant les écarts d'énergie les plus élevés et les plus bas de TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂, comme illustré dans la figure IV.3. Les spectres DOS ont été obtenus en combinant les informations sur les orbitales moléculaires avec des courbes gaussiennes d'amplitude unitaire.

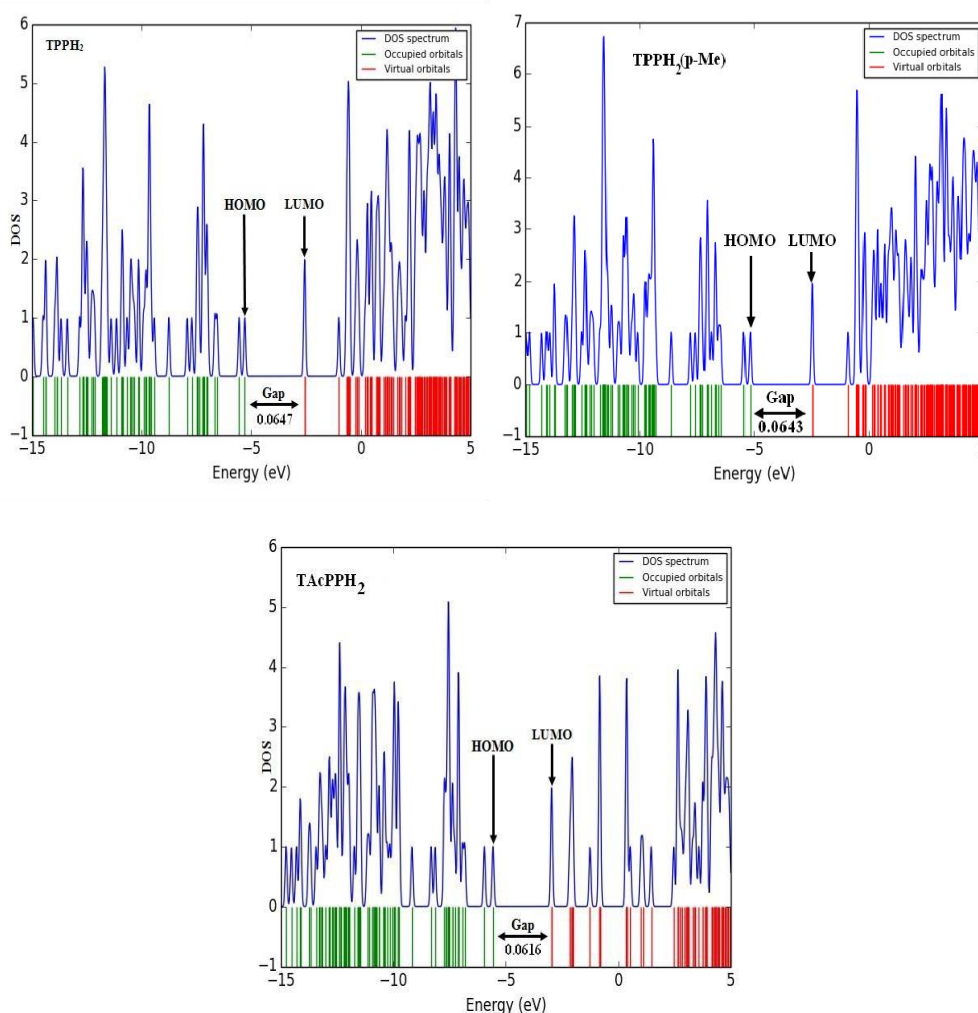


Figure IV-3: Diagrammes de densité d'états et gap énergétique HOMO-LUMO de TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂.

IV.1.2. Analyse de carte de potentiel électrostatique moléculaire

La carte de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) donne une idée de la réactivité chimique des inhibiteurs étudiés, et elle montre également les sites préférentiels pour l'attaque électrophile, qui sont colorés en rouge autour des fonctions amine dans les composés TPPH₂ et TPPH₂ (p-Me), faisant ainsi de l'atome d'azote dans ces deux composés le site le plus privilégié pour l'attaque nucléophile, comme illustré à la figure IV.4. L'analyse de la carte MEP montre également quatre surfaces rouges sur chaque groupe acétyle du composé TAcPPH₂, ce qui pourrait être la raison de l'efficacité élevée de ce composé en termes d'inhibition de corrosion. La figure IV.4 montre également que le composé TAcPPH₂ présente la valeur de potentiel négatif maximale (-0.0674 a.u.) et la valeur de potentialité positive la plus élevée (+0.0674 a.u.).

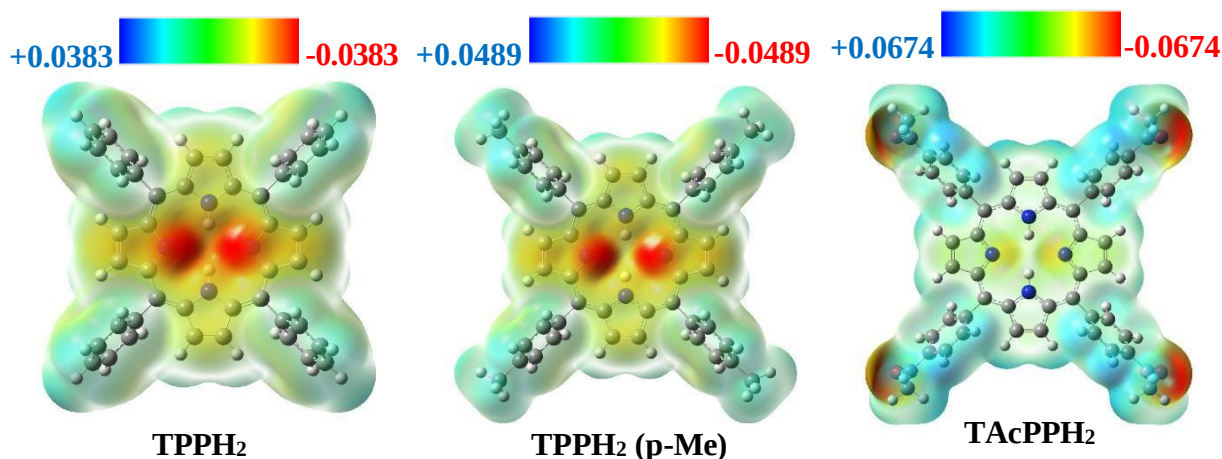


Figure IV-4: Carte du potentiel électrostatique moléculaire des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ étudiés.

IV.2. Simulations de la dynamique moléculaire (MDS)

Les MDS sont couramment employés pour examiner les interactions entre les inhibiteurs et la surface. Parmi les trois types de surfaces de fer, à savoir Fe (1 1 0), Fe (1 1 1) et Fe (1 0 0), la première a été sélectionnée en raison de sa stabilité structurale, caractérisée par une densité compacte par rapport aux deux autres options. Ces simulations sont utilisées comme des modèles structuraux et dynamiques qui contribuent à la compréhension des résultats expérimentaux.

Les simulations concernant l'interaction entre les molécules inhibitrices étudiées et la surface Fe (1 1 0) ont été effectuées en utilisant le logiciel BIOVIA Materials

Studio 7.0, développé par Accelrys Inc. USA [22]. Le processus de simulation des molécules dans le système (Inh/Fe (110)) a été réalisé en appliquant le champ de force COMPASS dans une boîte de simulation de dimensions $16 \times 16 \times 16$ Å, avec des conditions aux limites périodiques pour représenter de manière précise l'interface, excluant ainsi tout effet lié à des limites arbitraires. Avant de commencer, la surface Fe (1 1 0) a été préparée en le détachant du cristal de fer, puis en optimisant sa structure pour atteindre l'énergie minimale. Ensuite, le plan Fe (1 1 0) a été étendu pour créer une supercellule adaptée. Par la suite, une couche de vide de 15 Å d'épaisseur a été ajoutée au-dessus du plan Fe (1 1 0). En parallèle, les porphyrines ont été construites et optimisées. Enfin, la simulation de l'adsorption des inhibiteurs testés sur la surface de Fe (1 1 0) a été effectuée à une température de 298 K. L'énergie d'interaction (E) entre l'inhibiteur et la surface de Fe (110) a été calculée conformément à l'équation suivante [23] :

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{Fe+H}_2\text{O}} - E_{\text{inh}} \quad \text{IV-5)}$$

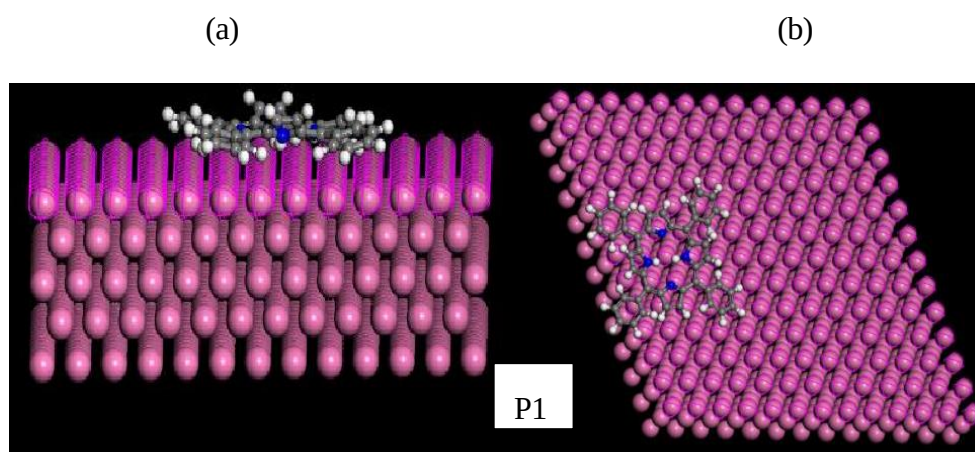
Où :

E_{tot} est l'énergie totale du système de simulation,

$E_{\text{Fe+H}_2\text{O}}$ est l'énergie de la surface du fer avec les molécules d' H_2O ,

E_{inh} est l'énergie de la molécule d'inhibiteur libre.

L'énergie de liaison (E_{liaison}) est la valeur négative de l'énergie d'interaction E_{inter} .



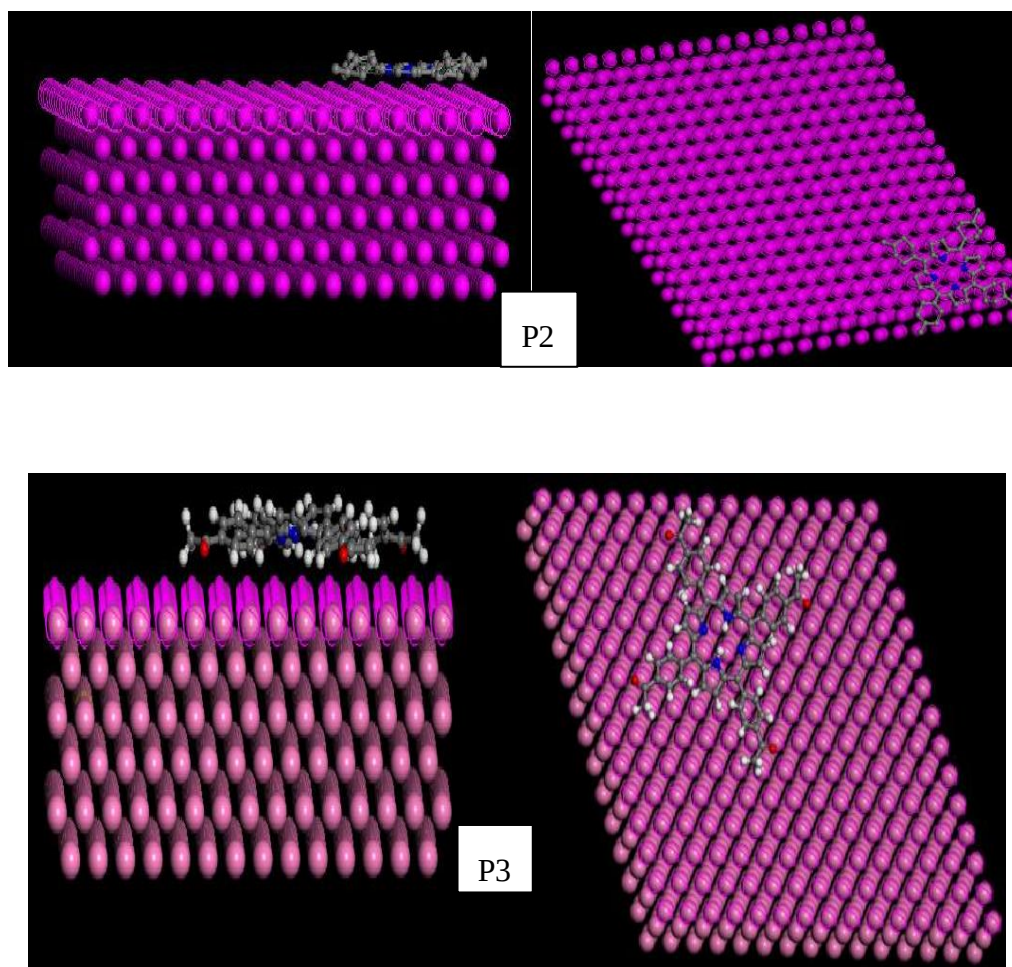


Figure IV-5: Les configurations d'équilibre d'adsorption effectuées pour les inhibiteurs TPPH₂ (P1), TPPH₂ (p-Me) (P2), et TAcPPH₂ (P3) sur la surface Fe (110) (a) vue de profil (b) vue de dessus.

Tableau IV-2: Sorties et descripteurs calculés par la simulation de la dynamique moléculaire pour les configurations d'adsorption des composés [TPPH₂/ Fe(110)], [TPPH₂ (p-Me) / Fe(110)] et [TAcPPH₂ / Fe(110)] en (Kcal/ mol).

Inhibiteur	énergie totale	énergie d'adsorption	énergie rigide adsorption	énergie de déformation	dEad/dNi
P1	520.62	-275.13	-298.87	23.76	-275.13
P2	436.29	-382.83	-315.12	23.76	-382.07
P3	397.26	-384.85	-419	34.14	-384.85

La molécule TAcPPH2 affiche la plus grande capacité d'adsorption d'énergie (-384.85 Kcal/mol) lors de la simulation, parmi les trois inhibiteurs étudiés, à savoir TPPH2 (-275.13 Kcal/mol) et TPPH2 (p-Me) (-384.85 Kcal/mol). Cette constatation suggère que l'inhibiteur TAcPPH2 est le plus efficace pour prévenir la corrosion de l'acier. Généralement, l'énergie élevée d'adsorption confirme la formation d'un chélate plus stable entre l'inhibiteur et la surface du Fe (1 1 0) [24].

La Fig. IV.5 met en évidence une interaction étroite entre les molécules inhibitrices et la surface du fer, ainsi que des configurations d'adsorption remarquables pour les composés. L'efficacité de l'inhibition et la régularité des molécules inhibitrices suivent le classement suivant : TAcPPH2 > TPPH2 (p-Me) > TPPH2. Ces observations sont en parfait accord avec les données expérimentales recueillies.

Références

- [1]. H.ElSayed, A. ElNemr, S. A. Esawy, S. Ragab, *Electrochim.Acta*, 51 (2006) 3957-3968.
- [2]. Z Faska, M Znini, L Majidi, *Int. J. Innov. App. Stud.* 22 (2018) 123-134.
- [3]. P Zhao, Q Liang, Y Li, *App. Surf. Sci.* 252 (2005) 1596-1607.
- [4]. Ju, ZP Kai, Y Li, *Corros. Sci.* 50 (2008) 865-871.
- [5]. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785.
- [6]. S. Zhang, W. Lei, M. Xia, F. Wang, *J. Mol. Struct.* 732 (2005) 175-182.
- [7]. M.B. Cisse, B. Zerga, F. El Kalai, M. EbnTouhami, M. Sfaira, M. Taleb, B. Hammouti, N.Benchat, S. El kadiri, A.T. Benjelloun, *Surf. Rev. Lett.* 18 (2011) 303-313.
- [8]. G. Gece, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3873-3898.
- [9]. K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 4 (1952) 722.
- [10]. G. Gao, C. Liang, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4554-4559.
- [11]. A.M. Al-Sabagh, N.Gh. Kandile, N. M. Nasser, M. R. Mishrif, A. E. El-Tabey, *Egypt. J.Pet.* 22 (2013) 351-365.
- [12]. I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 657-660.
- [13]. D. Yadav, B. Maiti, M. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3586–3598.
- [14]. S. Martinez, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 97–102.
- [15]. F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, *Corros. Sci.* 61 (2012) 1–9.

- [16]. A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Tourir, M. El Bakri, M. EbnTouhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, *Corros. Sci.* 80 (2014) 442–452.
- [17]. K. Ramya, R. Mohan, A. Joseph, J. Taiwan. *Inst. Chem.* 45 (2014) 3021–3032.
- [18]. I. Lukovits, I. Bako, A. Shaban, E. Kalman, *Electrochim. Acta.*, 43 (1998) 131.
- [19]. M. Mahdavian, A.R. Tehrani-Bagha, E. Alibakhshi, S. Ashhari, M.J. Palimi, S. Farashi, S. Javadian, F. Ektefa, *Corros. Sci.* 137 (2018) 62-75.
- [20]. Ş. Erdoğan, Z.S. Safi, S. Kaya, D.Ö. Işın, L. Guo, C. Kaya, *J. Mol. Struct.* 1134 (2017) 751-761.
- [21] N. M. O’Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *Journal of Computational Chemistry* 29 (2008) 839-845.
- [22]: F. El-Hajjajia, M. E. Belghiti, B. Hammouti, S. Jodeh, O. Hamed, H. Lgazd, R. Salghid, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 36 (2018) 197.
- [23] Y. Tang, X. Yang, W. Yang, R. Wana, Y. Chen, X. Yin, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1801–1808.
- [24] Xia S, Qiu M, Yu L, Liu F, Zhao H. Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance. *Corros Sci.* 50 (2008) 2021–2029.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

En conclusion, cette thèse de doctorat a abordé de manière approfondie et systématique l'utilisation des porphyrines à savoir : 5, 10, 15, 20-tetraphenylprophyrin (TPPH₂). 5, 10, 15, 20-tetra-p-toly prophyrin (TPPH₂ (p-Me)) et 1-(10-15-20-tri (4- prop-1-en-2-yl) (TAcPPH₂) en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier doux XC52 dans un milieu acide H₂SO₄ 0.5M en utilisant des études expérimentales et théoriques.

Pour l'aspect expérimental de cette étude, diverses méthodes ont été employées, les deux approches électrochimiques telles que les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). De plus, une étude technique d'analyse de spectroscopie a été mise en œuvre, notamment la spectroscopie UV-vis. L'étude s'est concentrée sur l'établissement d'une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des agents inhibiteurs en termes théoriques. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et la simulation de Monte Carlo ont été utilisées pour approfondir la compréhension des mécanismes sous-jacents.

Ce travail a conduit aux résultats suivants :

- ✓ Les propriétés inhibitrices des porphyrines TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ se révèlent bénéfiques pour prévenir la corrosion de l'acier doux en présence d'une solution d' H₂SO₄ à 0.5M. L'accroissement de la concentration d'inhibiteur augmente leur efficacité dans ce rôle, tandis que leur performance diminue en réponse à une élévation de la température. Les résultats tirés de la polarisation potentiodynamique ont révélé que l'emploi de TAcPPH₂ a la capacité de réduire la corrosion de l'acier doux XC52 jusqu'à 85 %. En ce qui concerne les TPPH₂ et TPPH₂ (p-Me), leur efficacité en tant qu'inhibiteurs a atteint 69 % et 70% respectivement.

- ✓ Les résultats tirés à partir des courbes de polarisation révèlent que l'accroissement de la concentration des inhibiteurs examinés engendre une réduction des intensités de courant à la fois cathodique et anodique, démontrent leurs caractères mixtes avec dominance anodique. Et que Le processus régissant la corrosion de l'acier doux en milieu H_2SO_4 0.5M, que ce soit en absence ou en présence des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂, est attribuable au phénomène de transfert de charges.
- ✓ L'augmentation des concentrations de TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ diminue la vitesse de corrosion de l'acier doux.
- ✓ Les graphiques de Nyquist illustrent clairement les caractéristiques des composés TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ en termes d'impédance. Chaque composé présente une unique boucle capacitive. Par ailleurs, l'élévation de la concentration des inhibiteurs se traduit par une augmentation significative des valeurs de la résistance de transfert de charge, R_{ct} . Cette corrélation entre la concentration des inhibiteurs et l'accroissement de la résistance de transfert de charge souligne la montée en puissance de l'efficacité inhibitrice de manière notable.
- ✓ L'efficacité des porphyrines examinées en qualité d'inhibiteurs de corrosion efficaces découle principalement de leur aptitude à s'adsorber à la surface métallique en obéissant à l'isotherme de Langmuir.
- ✓ La caractérisation de la surface de l'acier doux par UV-VIS confirme l'adsorption des inhibiteurs TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂ sur la surface du métal.
- ✓ Les résultats de la simulation de Monte Carlo ont démontré la forte adsorption des trois inhibiteurs, à savoir TPPH₂, TPPH₂ (p-Me) et TAcPPH₂, à la surface de l'acier doux. De plus, une observation pertinente a révélé que ces inhibiteurs s'attachent en formant des liaisons tant physiques que chimiques avec les atomes constitutifs de l'acier. Cette affinité s'explique par la présence

d'hétéroatomes (notamment N, O) conjugués avec le cycle aromatique des inhibiteurs.

- ✓ Les résultats provenant de l'étude théorique menée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) concordent de manière cohérente avec les observations expérimentales réalisées.

ملخص

تم دراسة تأثير مركبات مشتقة من البورفيرين، مثل (TPPH2) و (TPPH2(p-Me)) و (TAcPPH2)، على عملية تآكل الفولاذ الكربوني XC52 في وسط حمضي من حمض الكبريت بتركيز 0.5 مولار. تم استخدام تقنيات مختلفة في هذه الدراسة، بما في ذلك قياسات الاستقطاب والممانعة الكهروكيميائية. كما تم دراسة تأثير تغير التركيز ودرجة الحرارة على هذه العملية. أظهرت النتائج التجريبية أن هذه المركبات تعمل كمثبطات للتآكل بطريقة مختلطة، و أنها فعالة بشكل كبير في تقليل معدل تآكل الفولاذ في وسط حمض الكبريتيك. ومن بين هذه المركبات، تبين أن (TAcPPH2) هو الأكثر فعالية. كما لوحظ أن فعالية هذه المثبطات ترتبط بشكل مباشر بقدرتها على التبرع بالإلكترونات. تم دراسة آلية تثبيط التآكل من خلال دراسات الديناميكا الحرارية. وقد أظهرت حسابات الطاقة الحرة لامتصاص (ΔG°_{ads}) وطاقة التنشيط (Ea) وأنثالبي (ΔH_a) وإنتروبي (ΔS_a) الامتصاص أن هذه المركبات تمتص على سطح الفولاذ بطريقة فيزيائية. كما أن عملية الامتصاص هذه هي عملية تلقائية وتتبع نموذج امتزاز لانجموير. تم تأكيد النتائج التجريبية والحسابات الديناميكية الحرارية من خلال تحليل سطح الفولاذ باستخدام تقنية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible). كما تم إجراء حسابات كمية باستخدام نظريتي كثافة الحالة (DFT) وديناميكا الجزيئات (MDs) لدعم النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية

الاستقطاب، الممانعة الكهروكيميائية، الديناميكا الحرارية، DFT، و MDS.

Abstract

The influence of porphyrin-derived compounds, such as 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (TPPH2), 5,10,15,20-tetra-p-tolylporphyrin (TPPH2(p-Me)), and 1,1',1'',1'''-(porphyrin-5,10,15,20-tetra-yltetrakis(benzene-4,1-diyl))tetrakis(ethan-1-one) (TAcPPH2), on the aqueous corrosion of mild steel XC52 in 0.5M sulfuric acid has been examined. This study utilized electrochemical impedance spectroscopy

and potentiodynamic polarization. Parameters considered included concentration and temperature. The electrochemical results showed that these three inhibitors exhibit a mixed nature and are highly effective in protecting XC52 steel against corrosion in the presence of a 0.5M H_2SO_4 solution. Notably, TAcPPH₂ proved to be the most effective inhibitor, and the protective effect was directly linked to the electron-donating nature of the substituent. The mechanisms of action of these inhibitors were examined through thermodynamic studies, and calculations of parameters such as $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$, E_a , ΔH_a , and ΔS_a confirmed that all inhibitors are effectively adsorbed through a physisorption process. This adsorption was found to be spontaneous and followed the Langmuir adsorption isotherm. Additionally, a surface analysis conducted via UV-Visible confirmed the electrochemical and thermodynamic results. Quantum calculations performed using DFT and MDS also corroborated the experimental findings.

Key words: corrosion, electrochemistry, Tafel, electrochemical impedance spectroscopy.

Résumé

L'influence des composés dérivés du porphyrines, tels que le 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin(TPPH₂), 5,10,15,20-tetra-p-tolylporphyrin(TPPH₂(p-Me)) et 1,1',1'',1'''-(porphyrin-5,10,15,20-tetrayltetrakis(benzene-4,1-diyl))tetrakis(ethan-1-one) (TAcPPH₂), sur la corrosion aqueuse de l'acier doux XC52 dans l'acide sulfurique à 0.5M a été examinée. Cette étude a fait appel à la spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi qu'à la polarisation potentiodynamique. Les paramètres pris en compte comprenaient la concentration et la température. Les résultats électrochimiques ont montré que les inhibiteurs présentent une nature mixte et sont hautement efficaces dans la protection de la corrosion de l'acier XC52 en présence d'une solution d' H_2SO_4 0.5M. Notamment, TAcPPH₂ s'est avéré être l'inhibiteur le plus performant, et l'effet protecteur a été observé comme étant directement lié à la nature électron-donneur du substituant. Les mécanismes d'action de l'inhibition a été examinés par l'étude thermodynamique, et les calculs des paramètres tels que $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$, E_a , ΔH_a et ΔS_a ont confirmé que les trois inhibiteurs

sont adsorbés de manière efficace par un processus de physisorption. Cette adsorption s'est révélée spontanée, et elle suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. En outre, une analyse de surface réalisée par UV-Visible a confirmé les résultats électrochimiques et thermodynamiques. Les calculs quantiques effectués par DFT et MDS ont également corroboré les résultats expérimentaux.

Mot clés: corrosion, électrochimie, Tafel, spectroscopie d'impédance électrochimique.

