

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCEM

Faculté des sciences
Département de Chimie

Mémoire de Master en chimie

Option : Chimie Macromoléculaires

Présenté par :

GHALEM Zouleykha

Modification du poly (acrylamide) hydrolysé par le p-phénylènediamine(application à l'inhibition de corrosion de l'acier doux)

Soutenu à Tlemcen le 26 Juin 2016 devant le jury composé de:

| | | | |
|---------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------|
| Mr. TENOUGA Lahcène | professeur | E.P.S.T. Tlemcen | Président |
| Mr. DERGAL Fayçal | Maitre de recherche | C.R.A.P.C | Examineur |
| Mr. MANSRI Ali | Professeur | Université de Tlemcen | Encadreur |
| Mr. Bouras Brahim | <i>Maitre de Conférences B</i> | Université de Tlemcen | Co encadreur |



Dédicace

A mes deux adorables et agréables parents

Ma chère mère et mon généreux père

A ma sœur (Khawla)

A mon frère (Ahmed Khalil)

A toute ma famille

A mes meilleurs amis (es) qui ont partagés avec moi les bons et

Les mauvais moments durant mes études.

Pour leur présence à tous les instants,

Pour le soutien qu'ils m'ont apporté,

Avec toute mon affection et ma reconnaissance.

A tous ceux qui me sont chers ;



Je dédie ce travail.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé à réaliser ce Travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organique (LAEPO), de l'Université Aboubakr Belkaid, Tlemcen, sous la direction de de Monsieur le Professeur Ali MANSRI.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur le Directeur du laboratoire le Professeur Ali MANSRI, pour m'avoir accepté et accueilli dans le master de Chimie macromoléculaire et pour m'avoir fait l'honneur d'être mon encadreur de ce mémoire de master. Je vous exprime ma grande reconnaissance pour le meilleur accueil que vous m'avez réservé pendant Ces deux ans. Votre grande rigueur scientifique et votre bienveillance resteront pour moi un exemple. Veuillez trouver ici toute mon estime et ma respectueuse gratitude.

Je tiens à remercier chaleureusement, tous les enseignants de l'année théorique qui ont contribué à ma formation dans le domaine des polymères et à de mes travaux : Mr A. MANSRI, Mr I. BENABADJI, Mr K. MEDJAHED, Mr L. TENNOUGA, Monsieur B, Brahim Mme R, MAHBOUB Que ce travail soit un témoignage de notre estime et ma sincère reconnaissance.

Je suis très reconnaissante à mon Co encadreur Monsieur BOURAS BRAHIM, Maître de conférences B à l'Université de Tlemcen, pour son assistance permanente, sa disponibilité et son accompagnement dans la réalisation expérimentale de mon travail.

J'exprime mes vifs remerciements à Madame Asmaà MANSRI docteur en chimie pour sa bonne humeur et sa disponibilité J'en suis très reconnaissante envers lui pour son aide, et sa haute modestie.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur, Lahcène TENNOUGA Professeur à E.P.S.T de Tlemcen pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire de master et aussi Monsieur Fayçal DERGEL pour avoir accepté de juger ce travail

Mes sincères remerciements aussi à Monsieur le PROFESSEUR SAID GHALÈM directeur de laboratoire des Substances Naturelles et Bioactives "LASNABIO", pour sa compétence et leur encouragement et aux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer. Merci pour ton aide et ces conseils.

Je remercie également tous les membres des laboratoires LAEPO sans exception aucune, et surtout les doctorants a toutes les personne qui j'ai passé ces dernières années au sein de l'UABT, ASSIA ZENAKI , YASSMIN BENOUDA, HANEN BENASER, HANEN BENSLIMAN, AMIN BENJEBOUR, ZAKARIYA BAOUH, REDWAN ZAIR, MOUHAMED TOUMI pour leurs bonne humeur et leurs soutiens pendant ces deux ans et d'avoir été là dans les bons et les mauvais moments.

Je remercie chaleureusement mon très cher ami MOURAD MEBITIL pour son aide et sa disponibilité à tout moment.

...Bref, un grand merci à tous...

Sommaire

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE | |
| PARTIE 1 : GENERALITE SUR LA CORROSION | |
| I.1.1. Définition de la corrosion | 5 |
| I.1.2. Quelque forme de corrosion | 5 |
| I.1.3. Généralité sur les inhibiteurs | 9 |
| I.1.4. Adsorption et chimie des surfaces | 12 |
| I.1.5. Isotherme d'adsorption | 16 |
| PARTIE 2: RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUE LE POLYACRYLAMIDE ET LE P-PHYNYLENDIAMINE (AD37-PHD) | |
| I.1. Définition poly(acrylamide)..... | 19 |
| I.2. Définition de paraphénylènediamine | 20 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 21 |
| CHAPITRE II: RAPPELS DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES | |
| II.1. Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)..... | 24 |
| II.2. Spectroscopie infrarouge (IR) (FTR)..... | 25 |
| II.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)..... | 26 |
| II.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)..... | 29 |
| II.5. Gravimétrie..... | 29 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 30 |
| CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCCUSSIONS | |
| PARTIE 1 : SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COPOLYMERE POLY(ACRYLAMIDE) HYDROLYSE –PARA (AD37-PHD) | |
| III.1.1. Introduction..... | 31 |
| III.1.2. Synthèse de copolymère AD37-PhD..... | 31 |
| III.1.3. Caractérisation de copolymère AD37-PhD..... | 32 |
| III.1.3.1 Spectroscopie RMN ¹ H..... | 32 |
| III.1.3.2 Spectroscopie IR. (FTR)..... | 34 |
| III.1.3.3 Analyse thermogravimétrique..... | 35 |
| III.1.3.4 Calorimétrie différentiel à balayage (DSC) | 36 |
| PARTIE 2 : APPLICATIONS DES COPOLYMERES AD37-PhD DANS L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER DOUX DANS HCl 1M | |
| III.2.1 Introduction..... | 38 |
| III.2.2 Matériels et préparation des solutions..... | 38 |
| III.3. 3 Application de copolymère dans l'inhibition de la corrosion..... | 39 |
| III.3.4. Mode opératoire..... | 39 |

| | |
|--|-----------|
| III.3.5. Résultats et discussions..... | 40 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 51 |
| CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE..... | 52 |

*INTRODUCTION
GÉNÉRALE*

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion est un problème majeur, puisque l'on estime que 5 tonnes d'acier disparaissent chaque seconde dans le monde (une très fine couche, mais sur tous les objets, appareils et structures en acier qui existent dans le monde...). Un problème économique, donc, mais aussi de sécurité et de protection environnementale. C'est un phénomène de dégradation de ces objets sous l'influence oxydante de leur environnement. Cette corrosion touche toutes les installations qui comportent des éléments métalliques en contact avec des effluents [1].

Les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et les alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, notamment les molécules aromatiques et les macromolécules à chaînes linéaires ou branchées sont les plus fréquemment employés. Ces inhibiteurs contiennent une partie apolaire hydrophobe qui est relativement volumineuse (constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène), et une partie polaire hydrophile, faisant intervenir généralement des atomes d'azote, de soufre, d'oxygène ou parfois de sélénium ou de phosphore. Ainsi, on trouve des inhibiteurs à base d'amines [2], d'aniline [3], de pyridine [4,5], d'acide benzoïque [6]. La molécule s'adsorbe à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Leur choix dépend du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide. Ainsi, les inhibiteurs contenant du soufre sont efficaces dans l'acide sulfurique, tandis que ceux contenant l'azote tels que les hétérocycles azotés et les aminoacides sont efficaces en milieux chlorhydriques [7].

L'adsorption de ces molécules dépend des propriétés physico-chimiques de l'inhibiteur telles que le groupe fonctionnel, gêne stérique, l'aromaticité, la densité électronique sur l'atome donneur d'électrons et la structure électronique des molécules [8–11].

Il est reconnu aussi que les inhibiteurs de type polymères hydrosolubles révèlent un intérêt particulier. Les polymères aminés présentent une importante efficacité inhibitrice pour le fer dans les solutions acides parce qu'ils contiennent des doublets libres qui peuvent interagir avec le fer [12]. Les polyacrylamides [13, 14], acides polyacryliques [15], poly(4-vinylpyridine) [16], poly(4-vinylpyridine bromure d'isopentyl) [17] et Poly(4-vinylpyridine bromure d'hexadecyle) [18] sont cités dans la littérature comme de bons inhibiteurs de la corrosion pour le fer dans les milieux acides.

Les polyacrylamides présentent des grandes importances technique et académique, leurs plus grandes applications industrielles sont dues à leur solubilité dans l'eau. Les usages

INTRODUCTION GENERALE

les plus importants de ces polymères sont des flocculants des minéraux, additifs en papier, agents épaississants, utilisés dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires et la récupération assistée du pétrole [19, 20]. Ces produits peuvent contenir des petites quantités d'additifs ce qui aident la stabilité et la dissolution de ce polymère dans l'eau. La présence des groupements amides ($-\text{CONH}_2$) dans les chaînes de polyacrylamide leur confère la solubilité dans l'eau et dans quelques autres solvants polaires, comme le glycérol, l'éthylène glycol et le formamide [21]. Il est généralement soluble dans la plupart des solutions salées.

Il est évident que l'introduction des groupements diamine même en très faible quantité sur la chaîne de polyacrylamide hydrolysé par une transamidation en milieu aqueux, modifie considérablement ses propriétés en solution en lui conférant un caractère différent.

Un autre intérêt est de pouvoir étudier les conséquences de l'existence des deux sites dans une même macromolécule polyacrylamide hydrolysé modifié (AD37-PhD) et synthétisée en milieu aqueux. C'est dans ce contexte que se situent les travaux qui font l'objet de ce mémoire. Ces objectifs étaient donc de définir une nouvelle catégorie de copolymères de fortes masses et les tester dans l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans le milieu corrosif HCl 1M par gravimétrie.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés plus spécialement à la préparation et à l'étude gravimétrique des polymères à base du poly(acrylamide) hydrolysé paraphénylénédiamine pour l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

- Le premier est consacré à une revue bibliographique détaillée sur la corrosion et l'inhibition de la corrosion.
- Le second chapitre traite l'ensemble des principes et techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail.
- Le troisième chapitre récapitule un ensemble de résultats et discussions relatives à l'interprétation de ces informations regroupés en deux parties :
 - La première partie décrit la synthèse et la caractérisation de copolymère poly(acrylamide) hydrolysé paraphénylénédiamine.
 - La deuxième partie rassemble les applications des copolymères AD37-PhD dans l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M

INTRODUCTION GENERALE

Références bibliographiques :

- [1] F. Abdeljalil .Thèses de doctorat. Université Mentouri Constantine 2007.
- [2] H. Kaesh and N. Heckerman. Corrosion Inhibition by Organic Amines. J.Electrochem. Soc. 105 191 1958.
- [3] J. D. Talati, M. N. Desai, N. K. Shah. Meta-substituted aniline-N-salicylidenes as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid. Mater.Chem. Phys.54 93 2005.
- [4] R. N. Parkins. The application of stress corrosion crack growth kinetics to predicting life times of structures. Corros. Sci, 29 1019 1989 .
- [6] O.L. Riggs, Jr., and R. L. Every. Study of Organic Inhibitors for Hydrochloric Acid Attack on Iron. Corrosion, 18 262 1962 262. A. Akiyama and K. Nobe. J. Electrochem. Soc. 117 999 1970.
- [7] L. Larabi et Y. Harek, PortugaliaeElectrochimica Acta.22 227 2004.
- [8] A. Chetouani, B. Hammouti, A. T. Benhadda, M. Daoudi, Appl. Surf. Sci. 249 375 2005.
- [9] K. F. Khaled, Electrochim. Acta. 48 2493 2003.
- [10] M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, Corros. Sci. 47 485,2005.
- [11] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, Corros. Sci. 41 789 1999.
- [12] C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Appl. Surf. Sci. 253 432 2007.
- [13] S. A. Umoren, E. E. Ebenso, Mater. Chem. Phys. 106: 387 2007.
- [14] S. A. Umoren, Y. Li a, F. H. Wang, Corros. Sci. 52 1777 2010.
- [15] S. A. Umoren, Y. Li a, F. H. Wang, Corros. Sci. 52 2422 2010.
- [16] Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. Elkacemi, Bull. Electrochem. 17 105 2001.
- [17] A. Chetouani, K. Medjahed, K.I. Benabadji, B. Hammouti, S. Kertit, A. Mansri, Prog. Org. Coat. 46 312 2003.
- [18] S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, B. Hammouti, Res ChemIntermed DOI. 4 054 2012.
- [19] J. N. Kapoor, D. P. Mathur, Fert. News. 28 40 1983.
- [20] E. Pfefferkorn, J. Colloid Interface Sci.197 216 1999.
- [21] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.

*CHAPITRE I: SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE*

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE I : GENERALITE SUR LA CORROSION

I.1.1. Définition de la corrosion :

La corrosion d'un matériau métallique est la perte en surface d'une partie de celui-ci, sous l'action d'un ou de plusieurs agents agressifs qui peuvent être : l'oxygène et/ou des constituants de l'air (H_2O humide, CO_2 , SO_2 , H_2S , brouillard salin, etc.), un gaz chaud (O_2 , CO , CO_2 , etc.), une solution (acide, basique, un sel fondu) [1]. Il existe trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne.

1. La corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal soit dans le milieu qui l'entoure (ou les deux). Cette hétérogénéité va produire une différence de potentiel entre différents points du métal et si ce matériau se trouve dans un milieu électrolyseur, il y aura formation des piles qui vont débiter dans la masse métallique, car elles sont en court-circuit. Les zones anodiques sont corrodées et disparaissent.

2. La corrosion chimique :

Elle peut être causée par les agents atmosphériques (oxygène, humidité anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie). Elle consiste généralement en la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles.

3. La corrosion biologique :

Correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par des bactéries. Celles-ci peuvent produire des composés, par exemple le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux ou des acides organiques qui attaquent le métal.

I.1.2. Quelques formes de corrosion :

Il existe plusieurs formes de corrosion

a. La corrosion uniforme :

Est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Ex. attaque des métaux par les acides. Fig. 1.

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE



Figure1 : Corrosion Généralisée

b. Corrosion localisée :

Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable.

c. Corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, etc.). Selon le schéma de la (Fig.2), ce type de corrosion comprend au moins deux étapes : l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation.



Figure 2 : corrosion par piqûres

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

d. Corrosion caverneuse

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes des solutions stagnants dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints, à l'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient, etc. C'est une attaque électrochimique par "aération différentielle" qui se prolonge par une ou des réactions secondaires (fig.3) .



Figure 3 : corrosion caverneuse

e. Corrosion galvanique (bimétallique) :

Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la même solution. Le moins noble (l'anode) se corrode et le plus noble (la cathode) est protégé. Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique (fig. .4.).



Figure 4 : Corrosion Galvanisée

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

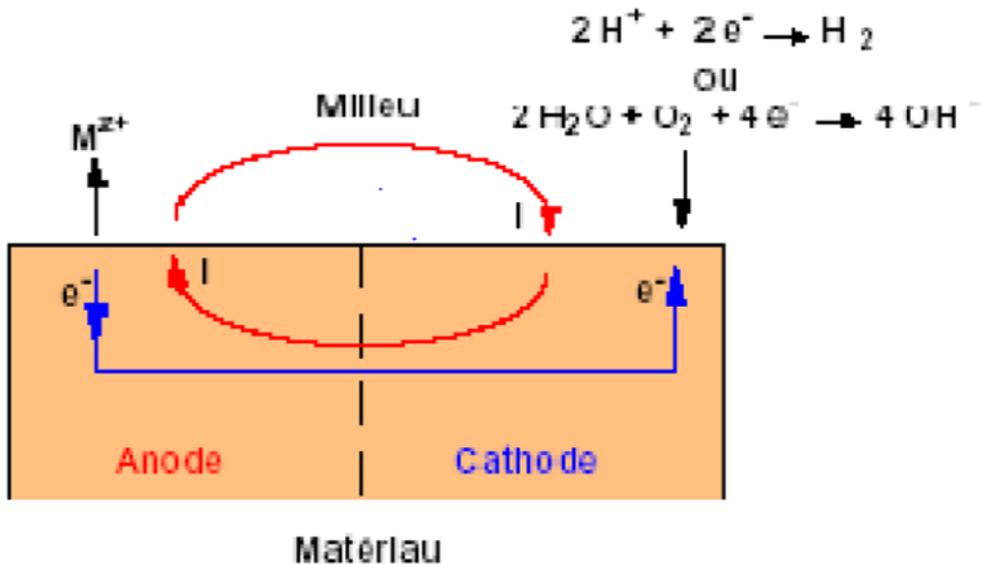


Figure 5 : Schéma du processus de corrosion galvanique.

f. Corrosion sous contrainte :

La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaires ou transgranulaires. Dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement, etc.) (Fig. 6).

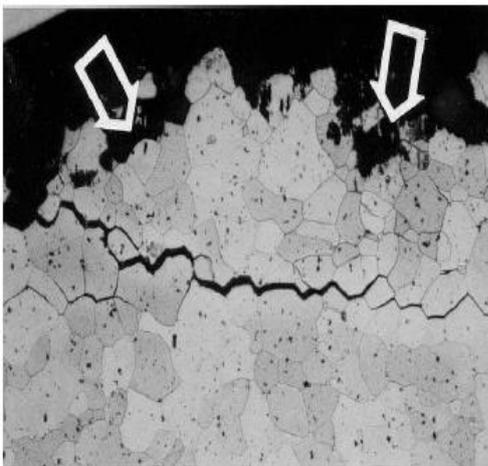


Figure 6 : corrosion sous contrainte

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

g. Une pile de corrosion :

Est une pile électrochimique qui se forme lorsque deux parties d'une structure possèdent un potentiel électrique différent. La différence de potentiel résulte souvent des hétérogénéités du matériau ou du milieu environnant. La surface de l'acier est alors constituée d'une multitude de micro-piles, elles-mêmes constituées de zones dites anodiques où les électrons sont libérés et de zones cathodiques où les électrons sont consommés.

I.1.3. Généralité sur les inhibiteurs :

L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel. Les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Afin de limiter la dégradation de ces métaux et alliages en service, des traitements de surface sont appliqués. L'association de différentes couches permet de protéger les matériaux contre la corrosion de manière durable. C'est pourquoi, les différents traitements de surface incluent des inhibiteurs de corrosion qui ont pour principale action de limiter les réactions de corrosion. Le choix des inhibiteurs dépend du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide. La majorité de ces inhibiteurs sont des composés organiques contenant le soufre, l'azote ou l'oxygène [2,3].

L'adsorption de ces molécules dépend de quelques propriétés physico-chimiques de l'inhibiteur tel que groupe fonctionnel, gêne stérique, aromaticité, densité électronique sur l'atome donneur d'électrons et la structure électronique des molécules [3–4]. Il est reconnu aussi que les inhibiteurs de type polymères hydrosolubles révèlent un intérêt particulier. Les polymères aminés présentent une importante efficacité inhibitrice pour le fer dans les solutions acides parce qu'ils contiennent des doublets libres qui peuvent interagir avec le fer [5]. Les polyacrylamides [6, 7], acides polyacryliques [8], poly(4-vinylpyridine) [9], poly(4-vinylpyridine bromure d'isopentyl) [10] et Poly(4-vinylpyridine bromure d'hexadecyl) [11] sont cités dans la littérature comme de bons inhibiteurs de la corrosion pour le fer dans les milieux acides.

I.1.3.1. Les inhibiteurs de corrosion :

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Cela est amené par l'utilisation des substances chimiques dites inhibiteurs de corrosion.

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

a) Définition :

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu (Fig.7) Dans la plupart des cas (corrosion galvanique, caverneuse, par piqûres, etc.), c'est la formation d'une pile de corrosion qui est à l'origine de la corrosion.

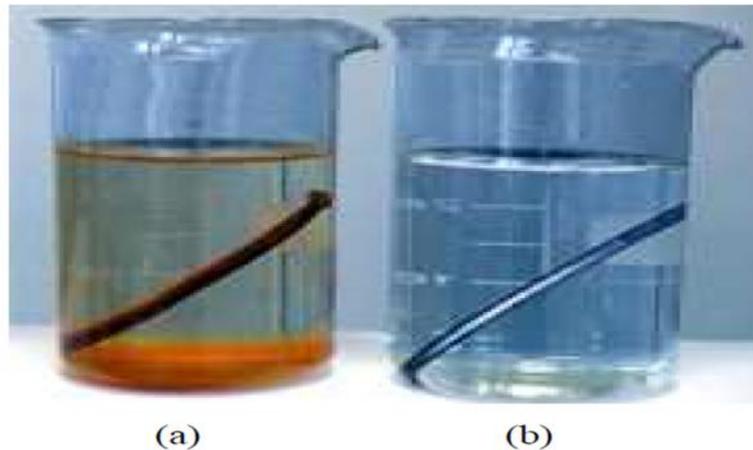


Figure 7 : métal au contact d'un milieu agressif (a) sans inhibiteur de corrosion ;(b) avec inhibiteur de corrosion

b) Domaines d'utilisations

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)
- l'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, etc;
- les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection Anticorrosion des métaux.

I.1.3.1.2 Classification des inhibiteurs de corrosion

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

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

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

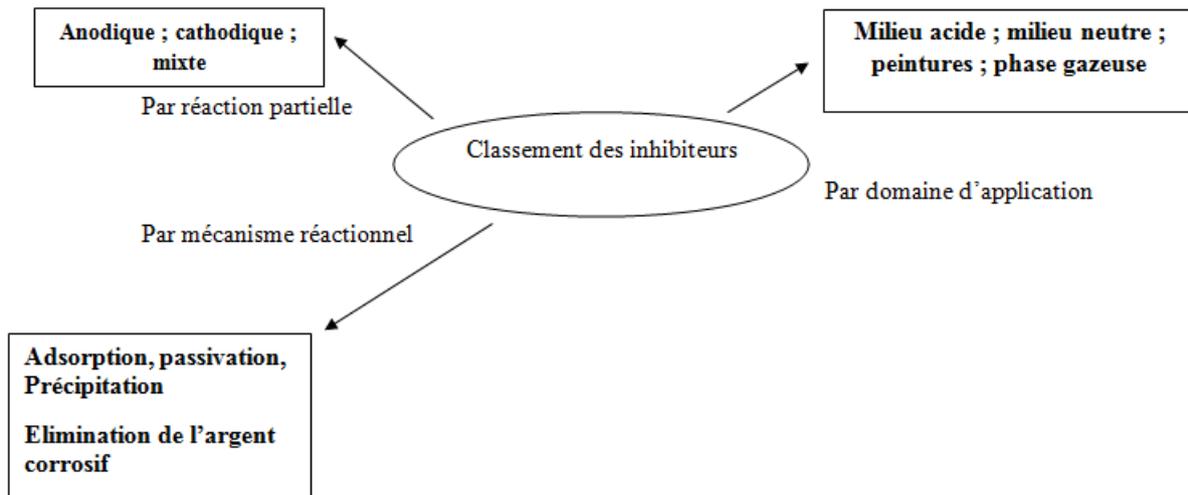


Figure 8 : classement des inhibiteurs de corrosion.

❖ Classification par domaine d'application :

❖ Inhibition en milieu acide :

Les inhibiteurs en milieux acides sont employés pour éviter l'attaque de l'acier lors du décapage acide. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces molécules s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-\text{NH}_2$ (amine), $-\text{SH}$ (mercapto), $-\text{OH}$ (hydroxyle), $-\text{COOH}$ (carboxyle), $-\text{PO}_3$ (phosphate), et leurs dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active. D'autres inhibiteurs forment des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal.

❖ Inhibition en milieu neutre :

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, telles que les benzoates, les tartrates ou les salicylates etc. qui s'adsorbent à la surface et bloquent les sites de réaction.

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

❖ Inhibition par passivation :

Elle sert notamment à protéger l'acier dans les circuits d'eau de refroidissement. Ce type d'inhibition peut être obtenu par les inhibiteurs oxydants et les agents tampons qui maintiennent le pH élevé au voisinage de la surface du métal.

❖ Inhibition par précipitation :

En milieux neutres, de nombreux inhibiteurs forment des couches superficielles par précipitation, tels les polyphosphates $(\text{NaPO}_3)_n$ et les organo-phosphates. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène.

❖ Inhibiteurs pour peintures :

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion.

Les pigments les plus connus sont :

- l'oxyde de plomb Pb_3O_4 ;
- le chromate de zinc ZnCrO_4 .

❖ Caractéristiques essentielles d'un inhibiteur :

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple le risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- être stable aux températures d'utilisation.
- être efficace à faible concentration.
- être compatible avec les normes de non-toxicité.
- être peu onéreux.

I.1.4. Adsorption et chimie des surfaces :

I.1.4.a. Adsorption/Absorption :

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide. Dans le cas où il y a pénétration dans la masse on parle d'absorption ou insertion. Le

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbât, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant.

I.1.4.b. Adsorption des inhibiteurs à la surface des métaux

Il est généralement admis que la réaction de la dissolution du métal comporte des étapes élémentaires avec formation des intermédiaires adsorbées [12;13]. Les inhibiteurs peuvent retarder la réaction de réduction de l'hydrogène et/ou le processus de dissolution anodique du métal en milieu acide, selon les principaux mécanismes suivants:

- Le changement de la structure de la double couche à l'interface métal/électrolyte. Les vitesses des réactions électrochimiques sont ainsi affectées [14;15]
- La formation d'une véritable barrière physique.
- La diminution de la réactivité du métal.
- La participation de l'inhibiteur aux réactions partielles à l'électrode.

Les inhibiteurs agissent par adsorption à la surface des métaux en premier lieu, avant d'intervenir dans le processus réactionnel de corrosion. Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal.

Les inhibiteurs organiques efficaces doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées (figure 9). D'après Bockis [16], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivant :



Les indices *sol* et *ads* signifient, en solution et adsorbé, et *n* représente le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Ce nombre *n* est indépendant du recouvrement et de la charge de métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique qui est gouvernée par une énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

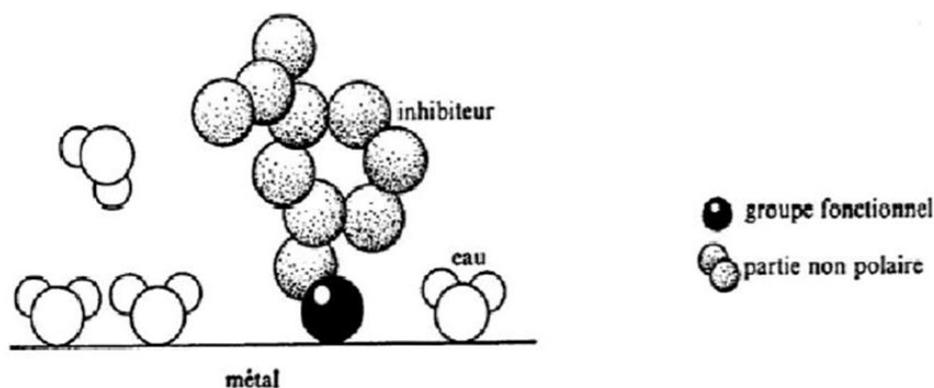


Figure 9 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique en milieu aqueux

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

La variation globale d'énergie libre d'adsorption qui résulte de l'adsorption des molécules d'inhibiteurs peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - TS_{\text{ads}}$$

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que ΔG_{ads} soit négative, et comme ΔS_{ads} étant toujours négatives les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption, il s'ensuit que ΔH_{ads} est négative et donc que l'adsorption est un phénomène exothermique. Notons dans ce contexte que lors d'une adsorption substitutionnelle, ΔH_{ads} pourra être positive. La chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie ΔH_{ads} soit :

$$Q_{\text{ads}} = -\Delta H_{\text{ads}}$$

La valeur de Q_{ads} permet de distinguer l'adsorption physique (physisorption) de l'adsorption chimique (chimisorption).

I.1.4.c. Types d'adsorption :

Selon la catégorie des forces attractive ; l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Adsorption physique :

Ce type d'adsorption est dû à l'interaction faible, de type de van der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface du métal. Comme son nom l'indique, c'est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En générale la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 20 kJ /mol, Ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors du processus d'adsorption physique plusieurs couches d'atomes peuvent êtres adsorbées à la surface du matériau.

Adsorption chimique :

L'adsorption chimique se caractérise par une chaleur d'adsorption plus élevée allant de 40 jusqu'au 100kJ /mol donnant Lieu à l'établissement des liaisons fortes. Elle nécessite parfois une énergie d'activation et en générale une seule couche d'atomes est adsorbée. Les interactions entre les molécules d'inhibiteurs et le métal se fait par l'intermédiaire de transfert de charge ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteurs et les orbitales $\langle d \rangle$ insaturés de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordinations ou des

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

liaisons covalentes. Le transfert des électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituant doués d'effet donneur [17, 18]

Distinction entre l'adsorption physique et chimique (chitour 2004).

Tableau 1 : Propriétés d'adsorption physique et chimique

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Température du processus | Relativement basse | Plus élevé |
| Chaleur d'adsorption | 5 Kcal/mol environ | 10 Kcal/mol environ |
| Liaisons | Physiques : Wan der Waals | Chimiques |
| Cinétique | Rapide, réversible | Lente, irréversible |
| Spécificité | Processus non spécifique | Processus très spécifique |
| Désorption | Facile | difficile |
| Couches formées | mono ou multicouches | Uniquement monocouches |

I.1.4.d. Facteurs influençant l'adsorption :

A. Température :

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C (Cardot.1999).

B. PH mètre :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH. Selon Bouchemal (2007), l'élimination optimale de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre est observée à des pH acides inférieurs à 6.

C. Surface spécifique :

Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption, ceci a été montré dans l'étude d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif (Bouchemal. 2007).

D. Masse de l'adsorbant :

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide – solide optimal est recommandé (Riazetal. 2002).

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

E. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine.

F. Structure moléculaire de l'adsorbat

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine.

I.1.5. Isotherme d'adsorption :

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration à température constante. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant/adsorbât et en particulier de la nature de l'espèce adsorbée et de la nature de la surface du solide. Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés et ils diffèrent par leurs conditions de validité.

I.1.5. A. Isotherme de Langmuir :

Les hypothèses de ce model sont :

- ✓ L'adsorption
- ✓ Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène),
- ✓ Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbât
- ✓ Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface,
- ✓ Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

• Tests de l'équation de Langmuir

Dans ce cas, on suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte θ et que la fraction non recouverte $(1-\theta)$ réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur. Le rapport est lié à la concentration par l'équation de Langmuir.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = A \cdot C \cdot \exp^{-\Delta G^{\circ}ads/RT}$$

Où :

A : une constante indépendante de la température ;

C : la concentration de l'inhibiteur en solution ;

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

ΔG°_{ads} : l'énergie libre d'adsorption ;

R : la constante des gaz parfaits ;

T : la température.

Expérimentalement la variation $\log \frac{\theta}{1-\theta}$ en fonction de $\log C$ est une droite de pente égale à l'unité. Rappelons que la théorie de Langmuir repose sur les considérations suivantes :

- ✓ l'interface métallique contient un nombre limité de sites d'adsorption et chaque site fixe un centre actif de l'inhibiteur.
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre molécules adsorbées sur des sites voisins et leur désorption à partir d'un site occupé se fait d'une manière indépendante.
- ✓ La chaleur d'adsorption est la même pour tous les sites. Elle est donc indépendante du taux de recouvrement θ .

I.1.5. B. Isotherme de Temkin

Cette isotherme suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Elle a surtout été observée pour des taux de recouvrement moyens de la surface ($0,2 < \theta < 0,8$). Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme, pour des interactions entre particules observées, cet effet peut se superposer à l'hétérogénéité de la surface.

En outre, ce type d'isotherme est rencontré lorsque le taux de recouvrement varie linéairement avec la concentration C de l'inhibiteur. Selon Temkin l'énergie libre standard d'adsorption diminue quand le recouvrement augmente, sa variation peut être exprimée par la relation suivante [19]:

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_0^{\circ} - fRT\theta$$

Où

ΔG°_{ads} : énergie standard d'adsorption correspondante au recouvrement complet de la surface.

ΔG°_0 : énergie standard d'adsorption correspondante à un recouvrement nul de la surface.

f : constante d'hétérogénéité énergétique de la surface.

L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$KC = \frac{\exp(f\theta) - 1}{1 - \exp[-f(1-\theta)]}$$
$$f = \frac{1}{RT} \times \frac{\delta \Delta G^{\circ}_{ads}}{\delta \theta}$$

pour les valeurs de f ($K.C \gg 1$ et $K.C \exp(-f) \ll 1$) l'équation de Temkin devient alors :

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

$$\theta = \frac{1}{f} \ln KC$$

I.1.5. C. Isotherme de Frumkin [20]

L'isotherme de Frumkin est établi par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées. Il est caractérisé par la relation suivante qui exprime le taux de recouvrement en fonction de la concentration.

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-f\theta) = KC$$

Où

K: la constante d'équilibre de l'adsorption ou coefficient d'adsorption.

C: la concentration en inhibiteur.

f: le paramètre d'énergie.

L'allure de la courbe de θ en fonction de $\log C$ à la forme d'un << S >>.

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE 2 : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE POLYACRYLAMIDE ET LE P-PHNYLENEEDIAMINE (AD37-PHD)

I.1. Définition poly(acrylamide) :

L'acrylamide peut se polymériser dans certaines conditions, comme l'exposition à l'humidité, sous l'action de la chaleur ou des rayons ultraviolets, des ultrasons et en présence d'initiateurs même sous forme de traces, comme les peroxydes et les persulfates. La réaction est exothermique et peut devenir dangereuse [21]. L'acrylamide possède les propriétés caractéristiques de la fonction amide (hydrolyse, déshydratation, estérification, condensation avec les aldéhydes) et celles du groupement vinylique (réaction d'addition, de polymérisation et de copolymérisation).

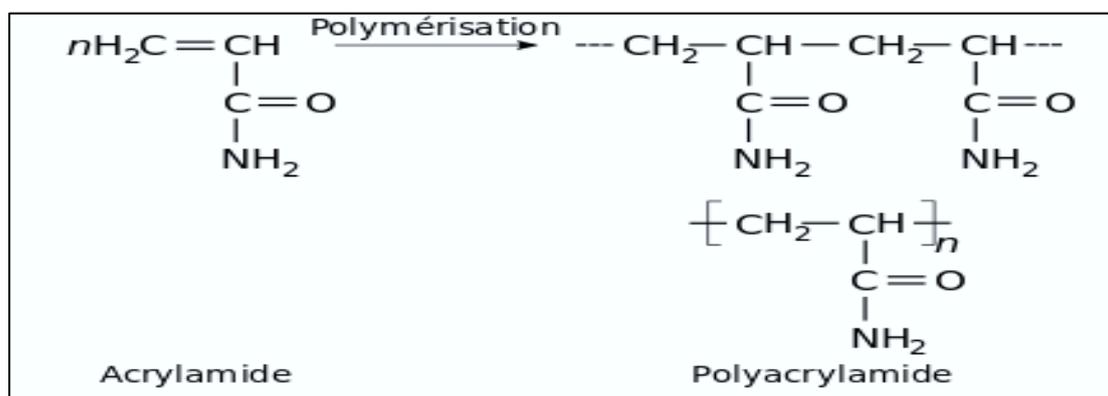


Figure 10 : Polymérisation de l'acrylamide

Tableau 2 : Propriété chimique de pol(yacrylamide)

| | |
|---------------------------------------|--|
| Formule brute poly(acrylamide) | $(C_3H_5NO)_n$ |
| Masse molaire | du motif de répétition : $71,0779 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| Température de décomposition | 175C° |
| Solubilité dans l'eau | $(215,5 \text{ g} / 100 \text{ ml à } 30^\circ\text{C})$ |
| Point de fusion | $84,5 \text{ C}^\circ$ |
| Point d'ébullition | 125 C° sous 3.33 K Pa |

➤ Polymérisation anionique :

Cette méthode a pour avantage de donner des chaînes de tailles bien spécifiques et très mono disperses, mais elle est assez longue et délicate à réaliser.

CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

➤ Polymérisation radicalaire :

Cette réaction est extrêmement simple, qui donne généralement des chaînes de très grandes masses (3 à 8 millions), pas trop polydisperses ($p \approx 2$). Le polyacrylamide issu de la polymérisation radicalaire de l'acrylamide est un solide amorphe de $T_g \approx 188^\circ\text{C}$, cette valeur élevée étant due à la présence des liaisons hydrogène.

La polymérisation radicalaire de l'acrylamide peut se faire en utilisant plusieurs types d'initiateurs, comme les peroxydes [22], les persulfates [23], les composés azoïques [24,25], les systèmes redox [26]. Cette réaction montre une forte dépendance avec la température, pH, concentration du monomère et le milieu réactionnel [27].

I.2. Définition de paraphénylènediamine

Le paraphénylènediamine (PhD), ou 1,4-diaminobenzène, est une diamine aromatique utilisée dans la synthèse de polymères tel le Kevlar, les teintures pour cheveux, les colorants pour textile et les colorants incorporés aux caoutchoucs. Ses isomères sont la phénylhydrazine, l'o-phénylènediamine et la m-phénylènediamine. Très bon marché, ce produit est ajouté au henné afin d'obtenir le "henné noir" utilisé dans les tatouages temporaires.

Cet emploi, en désaccord avec l'avis des fabricants, est souvent présenté comme additif traditionnel. Le PhD est reconnu comme allergène pour la peau. De ce fait, l'application sur la peau de tatouages temporaires contenant du PhD peut mener à une sensibilisation allergique envers l'encre noire, les tissus, cuirs ou fourrures sombres ou noirs, les produits contenant du caoutchouc, etc. Il est également l'un des réactifs classiques utilisés pour l'identification spécifique des lichens. La paraphénylènediamine est également utilisée dans la réalisation des révélateurs en photographie, aussi bien en couleur qu'en noir et blanc.

Tableau 3 : Propriété chimique du paraphénylènediamine

| Formule brute (PhD) | $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ |
|---------------------|---|
| T° ébullition | 267.05 C° |
| T° de fusion | 140.85 C° |
| Solubilité | Soluble dans l'alcool l'éthéré et chloroforme |
| Masse molaire | 108.1411 g/mol |
| pH | 9.4 dans l'eau |

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Référence bibliographique :

- [1]: H.UHLIG, Corrosion et protection, J.VOELTLEL, DUNOD, Paris, 1970.
- [2]:A. El Sayed, J. Appl. Electrochem., 27: 193, 1997.
- [3]:A. Chetouani, B. Hammouti, A. T. Benhadda, M. Daoudi, Appl. Surf. Sci., 249: 375,2005.
- [4]: F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, Corros. Sci., 41: 789, 1999.
- [5]:C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, Appl. Surf. Sci., 253: 432,2007.
- [6]: S. A. Umoren, E. E. Ebenso, Mater. Chem. Phys., 106: 387, 2007.
- [7]: S. A. Umoren, Y. Li a, F. H. Wang, Corros. Sci., 52: 1777, 2010.
- [8]:Y. Abed, B. Hammouti, F. Touhami, A. Aouniti, S. Kertit, A. Mansri, K. Elkacemi, Bull. Electrochem., 17: 105, 2001.
- [9]:A. Chetouani, K. Medjahed, K.I. Benabadji, B. Hammouti, S. Kertit, A. Mansri, Prog.Org. Coat., 46: 312, 2003.
- [10]:S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, B. Hammouti, Res ChemIntermed DOI., 4, 0547, 2012.
- [11]:O. R. Khalifa, I. A. AbdulHamid, S. M. Mokhtar, A. A. Kassab, Asian J.Chem., 5,749, 1993.
- [12]: G. TRABANELLI, Corrosion mechanism, F, Mansfield Editor, Marcel Dekker,N. Y, p 119, 1987.
- [13]:D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 12 1997.
- [14]: E. J. K elly, J. Electrochem .Sec , 112 124 1965.
- [15]: C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli et M.Musiani J. App. Electrochem, 18 384 1988
- [16]: R. Driver et R. J. Meakins, Br. Corr .J. 9 233 1974 .
- [17]: J.O'M. Bockris et D. A. D. Swinkels. J. Electrochim. Soc, 111 736 1965.
- [18]: K. Aramaki, T. Kuichi, T. Sumiyoshi ET N. Nishihr. Corr. Sci , 32 597 1991.
- [19]:A.Yuit,G.Bereket, A.Balban, B. Eik, J. Appl. Electrochem., 35 2005.
- [20]: A.N. Frumkin, Z.Phys. Chem. 166, 466 1925.

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

[21]: E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor. Science Press, Princeton, 279 1979.

[22]: S. Rey, P. Lalanne, F. Cansell, T. Tassaing, M. Besnard, The Journal of Supercritical Fluids., 19: 199, 2001.

[23]: J. N. Kapoor, D. P. Mathur, Fert. News., 28: 40, 1983.

[24]: E. Pfefferkorn, J. Colloid Interface Sci., 197, 216, 1999.

[25]: P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.

[26]: A. Mansri, K. I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, Desalination., 95, 245, 2009.

[27]: Q.D. Chen, S. Xinghai, H. C. Gao, Colloids and surfaces A. phys. Chem. Eng Aspects., 45: 275, 2006.

CHAPITRE II
RAPPELS DES TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

CHAPITRE II : RAPPELS DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

II.1.1. Principe et méthodes

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du noyau. D'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur : c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur : c'est le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance.

Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ: ils sont dits équivalents. Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton, on utilise une référence, par exemple le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Cet étalon interne présente de nombreux avantages: les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal. Il est utilisable en faible quantité car son signal est intense et sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son signal est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement, il présente une grande inertie chimique vis-à-vis de la grande majorité des échantillons. Il est très volatil ($T_{\text{eb}} = 20^\circ\text{C}$) et s'évapore facilement de l'échantillon. Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue le déplacement chimique par rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée soit en unités de fréquences (Hertz) soit avec une grandeur sans unité appelée le déplacement chimique (δ) qui s'exprime en ppm parties par million [1]. Nous avons utilisé la RMN ^1H et la RMN ^{13}C pour la caractérisation de nos échantillons.

II.1.2. Appareillage :

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker (Germany) DMX-500 MHz. Le solvant est le mélange ($\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$).

CHAPITRE II : RAPPELS DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.2. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMATION DE FOURIER

II.2.1. Introduction :

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique [2].

II.2.2. Principe de la spectroscopie infra-rouge :

Le principe de cette spectroscopie est semblable à celui de la spectrophotométrie dans le visible. L'analyse des radiations absorbées permet d'identifier les transitions entre niveaux d'énergie et d'en déduire des informations sur la structure de la molécule. Dans le visible (mais aussi dans l'UV), les radiations absorbées correspondent à des transitions entre niveaux d'énergie électroniques. Dans l'infrarouge (longueur d'onde comprise entre 0,8 μm et 1 000 μm), les énergies mises en jeu sont principalement des énergies de vibration (dans l'infrarouge proche) mais aussi de rotation (infrarouge lointain : longueur d'onde > 20 μm) [3].

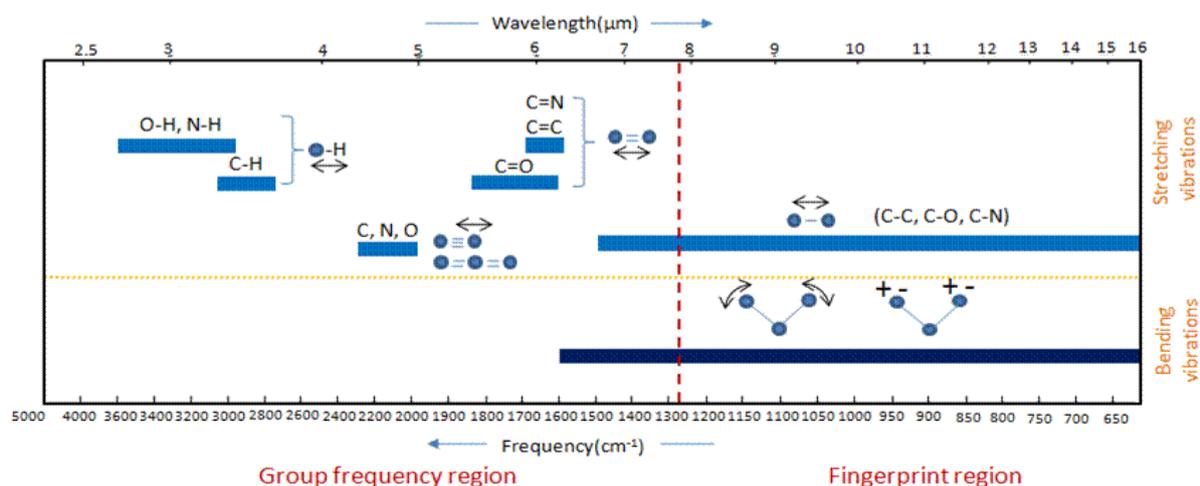


Figure 1 : Exemple des valeurs des vibrations de valences de quelque fonction.

II.2.3. Instrumentation :

La spectroscopie IRTF permet, grâce à son caractère multiplex, une amélioration très importante du rapport signal/ bruit. De plus de par la conception même du banc optique, le flux lumineux qui traverse le spectromètre est beaucoup plus important (suppression du monochromateur). Ces avantages du spectromètre IRTF par rapport à spectromètre dispersive

CHAPITRE II : RAPPELS DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

offrent des possibilités d'applications particulièrement intéressantes pour l'analyse et la caractérisation des polymères ces applications tirent parti soit de l'amélioration importante de la sensibilité (mesure des réflexions couplées avec la microscopie infrarouge à détection photoacoustique) soit du rapport signal/bruit constant de la plus grande rapidité d'exécution de la spectrométrie IRTF.

II.3. Calorimétrie différentielle à balayage :

II.3.1. Introduction :

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (par exemple alumine, mais peut aussi être de l'air).

Elle permet de déterminer les transitions de phase :

la température de transition vitreuse (T_g) des polymères, des verres métalliques et des liquides ioniques ; les températures de fusion et de cristallisation ; les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four.

II.3.2. Principe de cette technique :

Cette technique repose sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenue à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) est en effet une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système. En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Cette technique peut également être utilisée pour observer des changements de phase plus subtils, comme les vitreuses. La DSC est largement utilisée en milieu industriel en contrôle qualité en raison de son applicabilité dans l'évaluation de la pureté d'échantillons ou dans l'étude du durcissement de polymères [4-5].

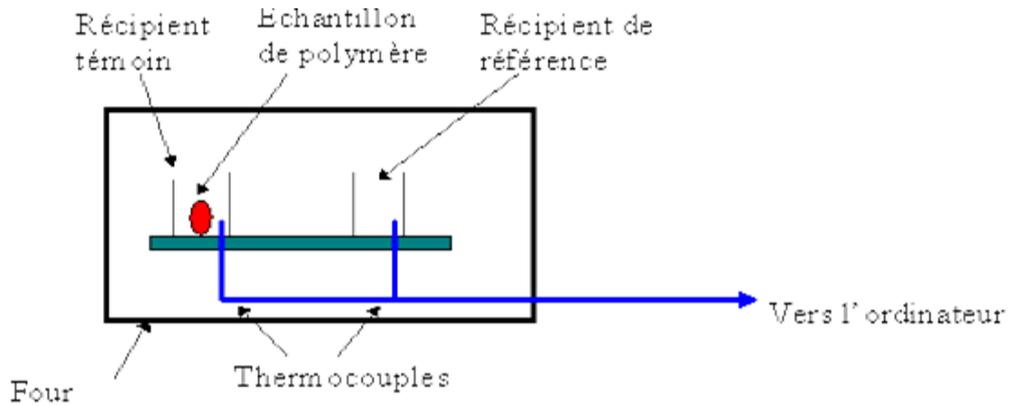


Figure 3 : Principe de l'appareil

II.3.3. Explication de la courbe de DSC obtenue :

L'ordinateur trace la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température. C'est-à-dire, la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température.

La courbe ressemble à celle-ci :

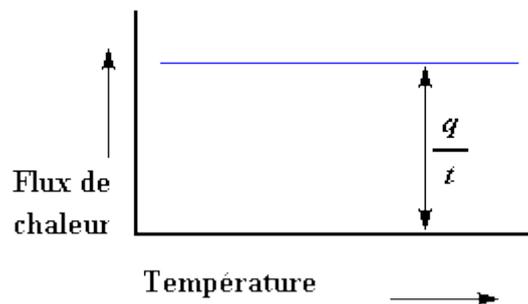


Figure 4 : flux de chaleur en fonction de la température

Le flux de chaleur est donné en unités de chaleur q par unité de temps t . La vitesse de chauffage est l'augmentation T de la température par unité de temps t .

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{FluxDeChaleur}$$

$$\frac{\text{AugmentationDeLaTempérature}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{VitesseDeChauffage}$$

En Divisant le flux de chaleur q/t par la cadence de chauffage T/t . Nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, qu'utilise l'élément pour obtention une telle augmentation de la

CHAPITRE II : RAPPELS DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

température. Cette quantité de chaleur correspond à la capacité calorifique C_p trouvée à partir de la courbe de DSC.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité De Chaleur}$$

La fusion d'un polymère est détectée par la présence d'un pic endothermique sur le thermogramme. Figure a (courbe de l'analyse calorimétrique en fonction de la température) La cristallisation entraîne un processus inverse à savoir la formation d'une zone exothermique figure b

La courbe de DSC nous permet ainsi d'avoir d'autres informations sur le polymère tel que la transition vitreuse (T_g), qui se reconnaît par un thermogramme ayant l'allure de la figure. La température de transition vitreuse, notée T_g , est conventionnellement définie comme la température au point d'inflexion du décrochement présenté par le thermogramme ; ce décrochement s'interprète comme un saut de chaleur spécifique, c'est-à-dire une variation de la capacité calorifique C_p [6-7].

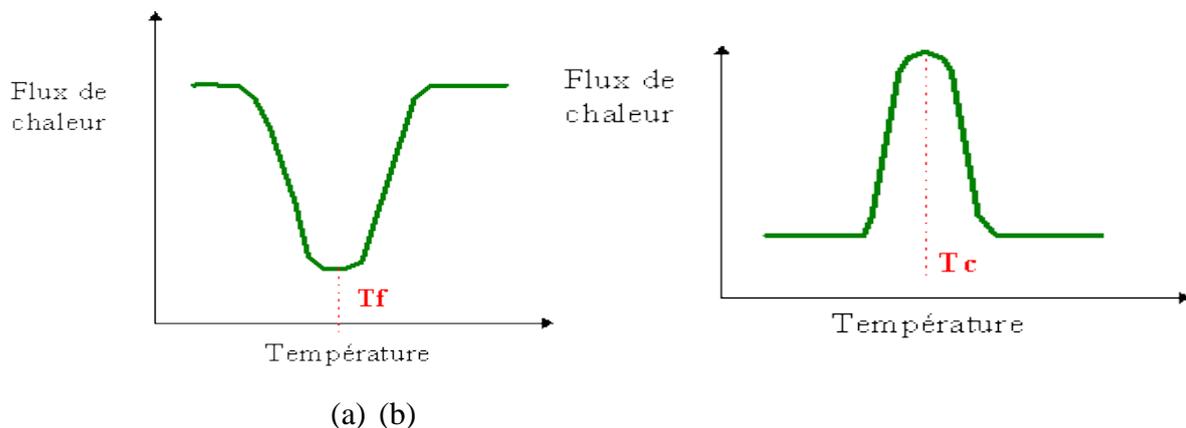


Figure 5 : Thermogramme (a) d'une transformation endothermique et (b) d'une transformation exothermique.

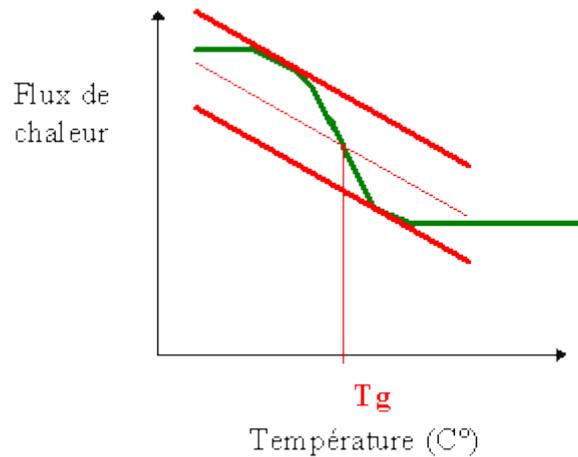


Figure 6 : Thermogramme d'une transition vitreuse.

II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais : *thermogravimetric analysis* (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

Un appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données.

II.5. Méthode pondérale "La gravimétrie" :

La gravimétrie est l'une des plus anciennes méthodes utilisées pour la détermination du taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur. Bien

CHAPITRE II : RAPPELS DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion. Cette méthode reflète le mieux le phénomène de la corrosion tel qu'il est dans l'état réel, de plus, sa mise en œuvre est relativement simple et ne nécessite pas un appareillage compliqué. En effet, son emploi impose les conditions d'une dissolution générale et l'absence de la formation d'une couche épaisse de corrosion au cours du temps.

Il faut noter que l'inconvénient principal de cette méthode réside dans la difficulté devant laquelle on se retrouve pour éliminer complètement la couche de corrosion sans endommager le métal non attaqué.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1] A. Skoog, F. Holler, A. Nieman, Principes d'analyse Instrumentale France, De Boeck, Paris, 2003.
- [2] : G. Schwedt, dans Atlas de poche des méthodes d'analyse, Medecine-Sciences, Edition Flammarion, 1993.
- [3] :The Aldrich Library of infrared spectra. Ed. Charles J. Pouchert, Aldrich Chemical Company.
- [4]:ErnoPungor, A Practical Guide to Instrumental Analysis, Boca Raton,181 1995 .
- [5] :Douglas A. Skoog, F. James Holler et Timothy Nieman, Principles of Instrumental Analysis, New York, 905 1998.

*CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET
CARACTÉRISATION DE
COPOLYMÈRE POLY(ACRYLAMIDE)
HYDROLYSE –PARA (AD37-PhD)*

PARTIE 1 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE COPOLYMÈRE POLY(ACRYLAMIDE) HYDROLYSÉ –PARA (AD37-PHD)

III.1.1. Introduction :

Ce chapitre décrit la synthèse et la caractérisation des copolymères poly(acrylamide)hydrolysé paraphénylènediamine (AD37-PhD). Ce copolymère présente un autre intérêt découlant de l'omniprésence de deux sites importants, en l'occurrence l'amine du (PhD) et l'amide qui pourrait se transformer en fonction carboxylique. La présence de cette dernière nous permet de prévoir l'application de ces copolymères dans différents domaines tels que, l'inhibition de la corrosion et coagulation/floculation.

Ensuite, nous décrivons les spectres obtenus par les techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons. Nous avons utilisé les techniques suivantes : Analyse Thermogravimétrique (ATG), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), Spectroscopie RMN¹H et DSC.

• **Produit et matériels**

- Le copolymère hydrolysé (AD37) est fourni par la société Rhône-Poulenc (France). Son taux d'hydrolyse est $\tau = 0,27$ déterminé par RMN¹³C et potentiomètre. Sa masse macromoléculaire moyenne en poids (M_w) est estimée par diffusion de la lumière (DDL), $M_w = 5 \times 10^6$ g/mole [1-4].

- Le p-Phénylènediamine ($\text{NH}_2\text{-}\phi\text{-NH}_2$) (PhD)

- L'éthanol absolu est utilisé comme non solvant du copolymère. Il est fourni par la société Aldrich.

- L'eau bidistillée est utilisée comme solvant, son pH est de l'ordre de 6.

III.1.2. Synthèse de copolymère AD37-PhD :

La synthèse de notre copolymère a été effectuée par modification du polyacrylamide hydrolysé (AD37) par le p-Phénylènediamine (PhD) selon le mode opératoire suivant :

Dans un bécher de 100 ml, introduire 2,5g du polyacrylamide hydrolysé (AD37) commercial contenant 30 ml d'eau distillée et laisser sous agitation pendant 24h. Dans une fiole de 25mL, on prépare une solution aqueuse de p-Phénylènediamine ($\text{NH}_2\text{-}\phi\text{-NH}_2$) (PhD) acidulée de concentration 5%. On ajoute 10mL de la solution aqueuse de PhD à la solution aqueuse d'AD37 contenant dans le bécher. Appliquer une agitation et un léger chauffage pendant 2h. Laver le copolymère formé dans l'éthanol plusieurs fois. Filtrer et sécher le copolymère dans l'étuve.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Test de solubilité :

Le produit obtenu est testé dans les solvants suivants (l'eau distillé, éthanol, acétone) à froid et à chaud. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Tests de solubilité du copolymère modifié (AD37-PhD) à froid et à chaud

| Solvants | Eau distillé | Ethanol | Acétone |
|----------------|--------------|-------------------------|-------------------------|
| A froid | Soluble | Insoluble (grains durs) | Insoluble (grains mous) |
| A chaud (50°C) | Soluble | Insoluble (grains durs) | Insoluble (grains mous) |

III.1.3. Caractérisation de copolymère modifié (AD37-PhD)

III.1.3.1 Spectroscopie RMN¹H

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker 400 MHz. Le solvant utilisé est un mélange de D₂O/DCl. La figure 1 représente le Spectre RMN ¹H du copolymère modifié (AD37-PhD) et La figure III.2 représente celui de polyacrylamide hydrolysé (AD37) dans un mélange de solvant D₂O/DCl.

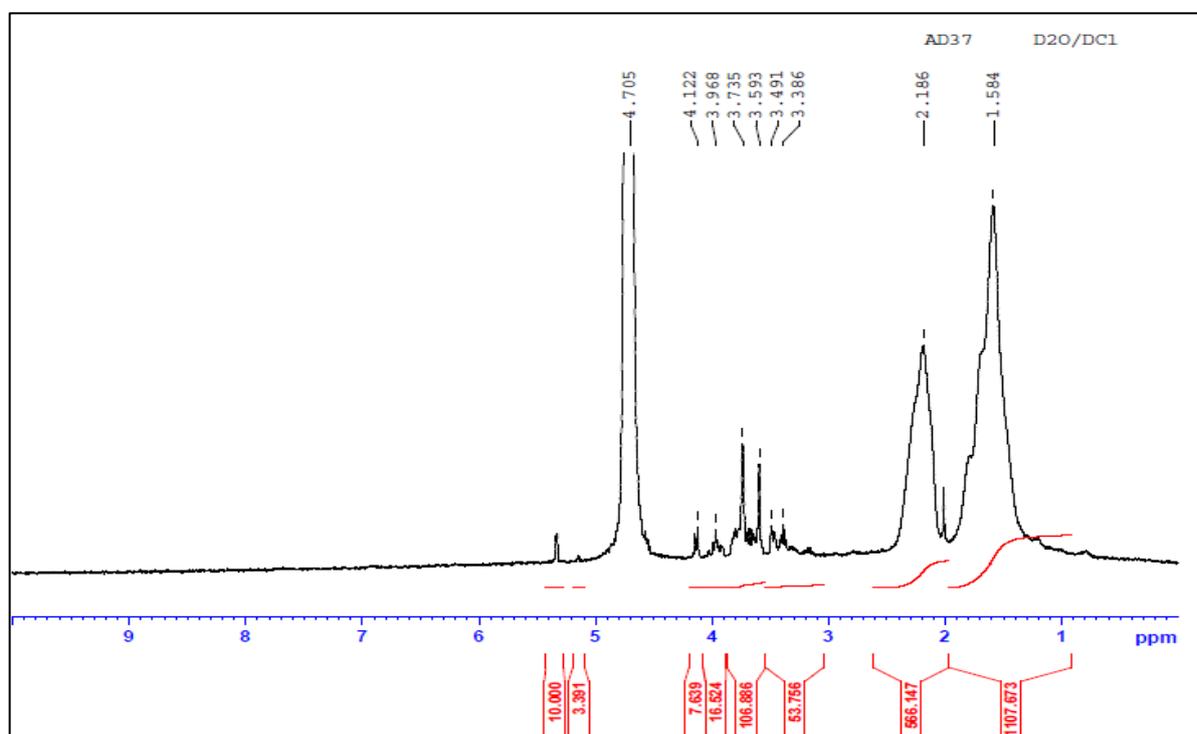


Figure 1 : Spectre RMN ¹H de polyacrylamide hydrolysé (AD37) dans D₂O/DCl.

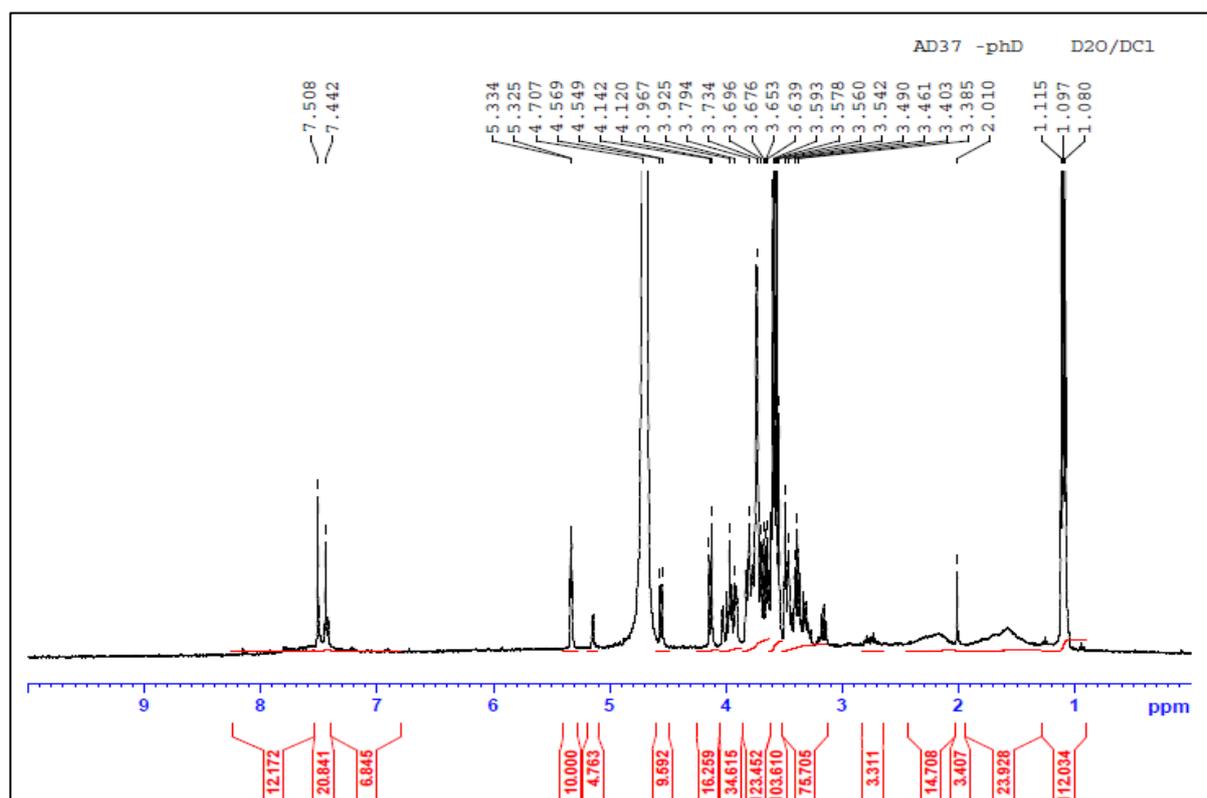


Figure 2: Spectre RMN ^1H du copolymère modifié (AD37-PhD) dans $\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$.

Tableau 2 : Caractéristiques RMN ^1H des copolymères AD37 et AD37-PhD[1-4].

| AD37 | | AD37-PhD | |
|---------------------|--|------------------------------------|--|
| δ (ppm) | Attributions | δ (ppm) | Attributions |
| 1,584 | protons – CH_2 – du squelette copolymère | Entre 1,080 – 1,115 | protons – CH_2 – du squelette copolymère |
| Entre 3,386 – 4,122 | protons – NH_2 – de la fonction – CONH_2 | Entre 3,385 – 4,707 (plus intense) | protons – NH_2 – de l'AD37 et de PhD |
| Entre 3,386 – 4,122 | protons – NH_2 – de la fonction – CONH_2 | Entre 3,385 – 4,559 (plus intense) | protons – NH_2 – de l'AD37 et de PhD |
| 4,705 | protons du solvant $\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$ | Entre 4,769 – 4,707 | protons du solvant $\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$ |
| | | Entre 5,325 – 5,334 | protons – NH_2 – de de PhD |
| | | Entre 7,442 – 7,508 | Protons aromatique de cycle phénylique PhD |

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le but de cette étude RMN ^1H est de confirmer la structure du copolymère. On remarque la présence de plusieurs pics. Ils sont attribués aux différents protons, ce qui confirme la présence des molécules de Phénylénédiamine (PhD) dans le copolymère modifié (AD37-PhD).

Les deux spectres se composent par des pics en commun et d'autres spéciales pour le copolymère modifié les résultats sont regroupés dans le tableau 2 précédent.

III.1.3.2. Spectroscopie Infra-Rouge (FTIR):

La spectroscopie Infra-Rouge à la transformée de Fourier a été utilisée pour observer la modification du copolymère en le comparant avec celle de départ. Les Spectre Infra-Rouge du copolymère modifié (AD37-PhD) et du polyacrylamide hydrolysé (AD37) sont représentés dans La figure 3.

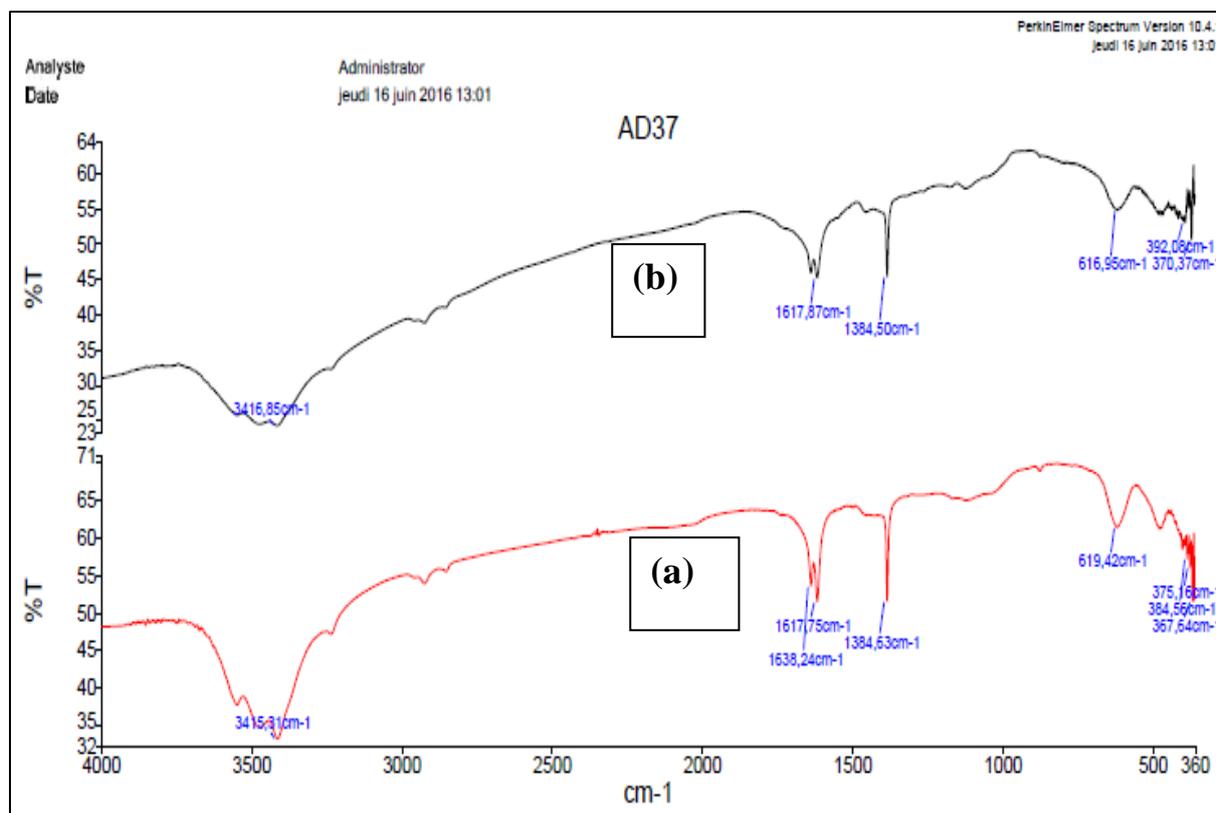


Figure 3 : Spectre IR (FTIR) des copolymères

(a) Copolymère modifié (AD37-PhD) ; (b) Polyacrylamide hydrolysé (AD37).

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le tableau 3 regroupe les attributions de bandes représentées sur le spectre de la figure 3.

Tableau 3 : Attribution des différentes bandes de vibration des polyacrylamides partiellement hydrolysés AD37 [5] et de Copolymère modifié (AD37-PhD).

| Fréquence ν (cm^{-1}) | | Attribution | Nature |
|--------------------------------------|----------|-------------|------------|
| AD37 | AD37-PhD | | |
| 3417 | 3415 | N-H | Elongation |
| 2930 | 2930 | C-H | Elongation |
| 1618 | 1617 | C=O | Elongation |
| | 1638 | C=C | Elongation |
| 1384 | 1384 | C-N | Elongation |
| 617 | 619 | | |
| 392 | 384 | C-C | Elongation |
| 370 | 375 | | |

Les deux spectres sont presque identiques la zone d’empreinte digitale pour les élongations des liaisons simples comme C-C elle ne s’interprète pas généralement < 900 .

Dans ce cas on peut discuter :

- ✓ L’intensité de la bande $3415\text{-}3417\text{cm}^{-1}$, cette dernière est plus intense dans le cas de l’AD37-PhD que dans le cas de l’AD37. Elle est relative à une quantité importante en NH par rapport à celle qu’existe sur le copolymère AD37.
- ✓ La bande à 1617cm^{-1} est reliée à C=C de cycle aromatique de copolymère modifié.

On peut dire que l’IR a donné des informations importantes qui peuvent prouver la modification.

III.1.3.3 Caractérisation par ATG

L’analyse thermogravimétrique est une méthode importante pour l’étude de la stabilité thermique de ce copolymère. Le thermogramme du copolymère du copolymère modifié (AD37-PhD) et de polyacrylamide hydrolysé (AD37) sont comparés et donnés sur la figure III.4. Malgré, le séchage des deux copolymères par différentes techniques, telle que l’aspiration sous vide pendant plusieurs jours, les traces de solvants de lavage et de précipitation demeurent

inévitables. En effet, une perte de masse importante est observée jusqu'à 100°C dans le cas de l'AD37-PhD et correspondrait au départ des molécules de solvants tels que l'éthanol et l'eau.

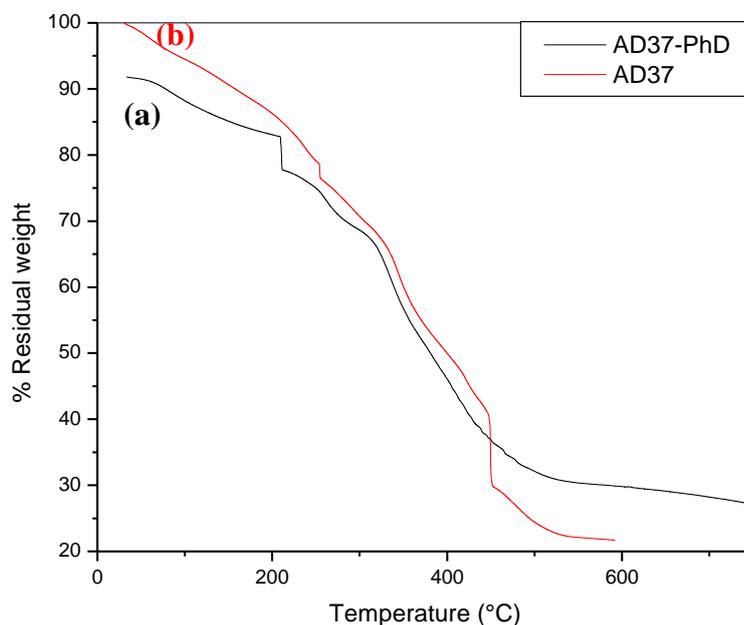


Figure 4 : Thermogrammes des copolymères

(a) Copolymère modifié (AD37-PhD) ; (b) Polyacrylamide hydrolysé (AD37).

La décomposition de l'AD37 commence à environ 253 °C jusqu'à 450 °C avec une perte de poids d'environ 50 %. Le copolymère est complètement décomposé à environ 600 °C. Tandis que la décomposition de l'AD37-PhD commence à environ 210°C jusqu'à 500°C avec une perte de poids de 52%. Le polymère est entièrement décomposé à environ 700 °C. Ainsi, il a une stabilité thermique plus élevée par rapport au copolymère AD37. Cela peut résulter de la modification de l'AD37 par le PhD.

III.1.3.4. Calorimétrie différentiel à balayage (DSC) :

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. Le thermogramme du copolymère modifié (AD37-PhD) est donné sur la figure III.5.

A partir de cette courbe on peut lire la valeur de la température de transition vitreuse T_g pour le copolymère modifié (AD37-PhD). Elle est de l'ordre de 250°C. En effet celle polyacrylamide hydrolysé (AD37), elle a une valeur de $T_g \approx 188^\circ\text{C}$.

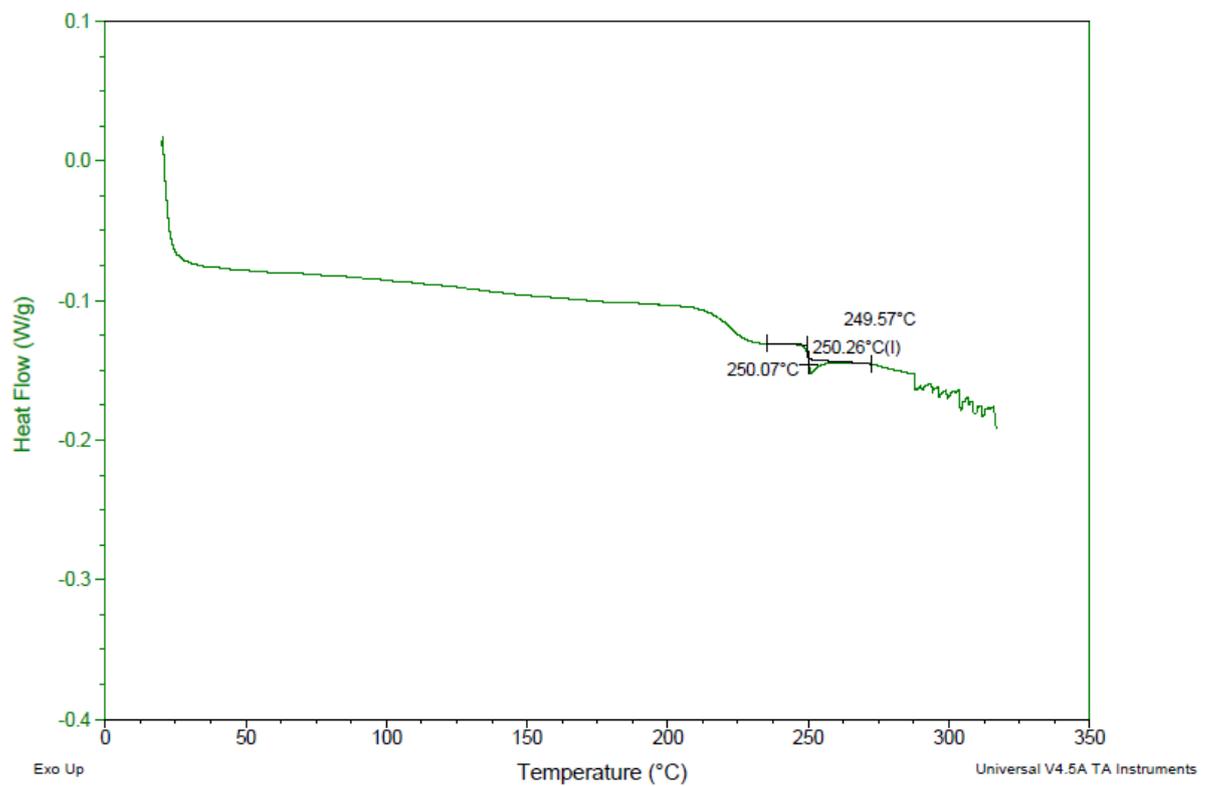


Figure 5 : Courbe de DSC de copolymère modifié (AD37-PPD)

Conclusion

Cette étape de la synthèse décrit comment nous avons obtenu ce nouveau copolymère AD37-PhD. Toutes les techniques de caractérisation confirment la présence de modifiant. L'AD37 a été modifié par la PhD. Le copolymère obtenu reste aussi hydrosoluble.

PARTIE 2 : APPLICATIONS DES COPOLYMERES AD37-PhD DANS L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER DOUX DANS HCl 1M.

III.2.1 Introduction :

La corrosion des métaux est un problème majeur qui doit être confronté pour la sécurité, l'environnement, et des raisons économiques [5-6]. Les inhibiteurs sont ajoutés à cette solution de l'acide pour réduire le degré d'attaque, du métal et le taux de consommation de l'acide [7-9].

Les substances inorganiques sont des inhibiteurs efficaces de corrosion de l'acide, mais leurs utilisations ont été découragées en raison des problèmes environnementaux [10-11]. La plupart des inhibiteurs efficaces sont des composés organiques qui contiennent dans leurs structures principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène [12-17]. Dans certains cas, la coordination des molécules inhibitrices de la surface est faible, et leur présence dans les solutions corrosives maintient la concentration désirée de ces agents à la surface du métal [18-24].

Récemment, l'utilisation des polymères comme inhibiteurs de corrosion ont particulièrement attiré l'attention en raison de leur stabilité inhérente, les bas prix des polymères, la disponibilité et l'efficacité des coûts. Plus encore, par l'intermédiaire de leurs groupes fonctionnels, ils forment des complexes avec des ions métalliques et sur la surface métallique. Ces complexes occupent une grande surface, de recouvrement et protègent les métaux des produits corrosifs présents dans la solution [25].

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique de 1M en présence des composés organiques, à savoir le poly (acrylamide) hydrolysé paraphénylenediamine (AD37-PhD) a été évalué en utilisant la gravimétrie.

La méthode de perte de poids est une méthode ancienne de mesure directe, elle nous permet d'étudier les différents paramètres qui influent sur l'inhibition de la corrosion en absence et en présence des inhibiteurs, notamment la concentration, le temps et la température. Ainsi, pour déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs organiques, nous avons calculé et analysé certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption.

III.2.2 Matériels et préparation des solutions :

Cette partie a pour but de présenter et de discuter les résultats expérimentaux obtenus par la méthode gravimétrique. Avant d'entamer ce travail, une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués est également donnée.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.3. 3 Application de copolymère dans l'inhibition de la corrosion :

✓ *Echantillon*

Le matériau testé dans cette étude est un acier doux sa composition est mentionné dans le tableau suivant.

Tableau 4 : La composition chimique de l'acier doux

| Eléments | %C | %S | %Mn | %P | %Cr | %Ni | %Al | %Mo | V% | %Fe |
|------------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| % en masse | 1.99 | 0.018 | 1.59 | 0.016 | 0.015 | 0.007 | 0.024 | 0.008 | 0.004 | balance |

✓ *Milieu électrolytique*

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme solutions corrosives la solution aqueuse HCl 1M préparée à partir d'une solution commerciale, d'acide chlorhydrique 37% (BIOCHEM) dans de l'eau bidistillée. Dans cette méthode gravimétrique, la valeur de l'efficacité d'inhibition est déterminée par la relation suivante :

$$E_{w\%} = \left(1 - \frac{W_{corr}}{W_{corr^o}}\right) * 100$$

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

✓ *Dispositifs*

- Un bain marie (PHYWE) a été utilisé pour le maintien de l'électrolyte à la température désirée.
- Des béchers de 50 ml.
- Des pinces en plastique
- Pied à coulisse.
- Des papiers abrasifs (SAITAC) de granulométrie (SiC#80, SiC# 200, SiC# 400) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Séchoir.
- Une balance de précision *SARTORIUS*.

III.3.4. Mode opératoire :

Les essais de perte de poids sont effectués en fixant un échantillon à des pinces dans un bûcher contenant 50 ml de l'électrolyte. Un bain marie a été utilisé pour permettre le maintien de l'électrolyte à la température désirée. Les échantillons utilisés sont rectangulaires

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

et présentent une surface totale 12.5 cm^2 (deux faces + les côtés). Les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif Sic de granulométrie décroissante (du grain 80 jusqu'au 400). Les échantillons subissent un rinçage à l'eau distillée, un dégraissage à la cétone, enfin un séchage. Les échantillons sont pesés après et avant chaque essai.

III.3.5. Résultats et discussions :

III.3.5.1. Effet de concentration :

La concentration de l'inhibiteur a un effet sur la vitesse de corrosion qui agit directement sur l'efficacité inhibitrice. Nous nous sommes intéressés dans cette étude à des concentrations en poly (acrylamide) hydrolysé paraphénylèndiamine (AD37-PhD) de 0.02-0.24 g/l. Cet intervalle de concentration a été déterminé après étude de la solubilité dans le milieu corrosif de concentration 1M pendant 2 heures de traitement à une température de 25°C (298.15K). Le tableau.4 regroupe les résultats de l'efficacité inhibitrice obtenus à partir des mesures gravimétriques de l'acier doux dans une solution de HCl 1M en absence et en présence des copolymères AD37 et AD37-PhD à différentes concentrations après 2 heures d'immersion à 25°C .

Les résultats obtenus dans le tableau 4. Sont illustrés par la figure 5. L'analyse de ces résultats permet de constater que l'addition de l'AD37 et l'AD37-PhD s'accompagne d'une nette diminution de la vitesse de corrosion (W_{corr}) et par conséquent d'une augmentation de l'efficacité inhibitrice.

Pour les deux copolymères cette diminution de la vitesse de corrosion est probablement due à l'adsorption de ces composés (copolymères) à la surface métallique et la réaction de réduction de l'acide chlorhydrique sera donc désactivée. En effet, dans le cas de l'AD37 seul la vitesse de corrosion diminue et l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en AD37.

On atteint une efficacité inhibitrice de l'ordre de 53.19 % à une concentration 0.24g/l en copolymère. Cependant pour l'AD37-PhD la vitesse de corrosion diminue aussi et l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en copolymère pour atteindre une valeur de l'ordre de 89.10 % pour la même concentration ($C_p=0.24\text{g/l}$).

Ce résultat confirme que notre copolymère modifie une bonne efficacité inhibitrice sur l'acier doux en milieu acide HCl 1M. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction de l'inhibiteur avec la surface du métal, il résulte l'adsorption des molécules sur la surface de ce dernier.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 5 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de poly(acrylamide) hydrolysé (AD37) et de copolymère modifié (AD37-PhD) à 25 °C

| Polymère | Cp (g /l) | Wcorr(mg.cm ² /h) | Ew% |
|-----------------|-----------|------------------------------|-------|
| Blanc | — | 0.42016 | — |
| AD37 | 0.02 | 0.3489 | 16.96 |
| | 0.04 | 0.3444 | 18.02 |
| | 0.08 | 0.3249 | 22.66 |
| | 0.16 | 0.2470 | 41.19 |
| | 0.2 | 0.2264 | 46.11 |
| | 0.24 | 0.1972 | 53.05 |
| AD37-PhD | 0.02 | 0.2778 | 33.86 |
| | 0.04 | 0.1943 | 53.75 |
| | 0.08 | 0.1842 | 56.15 |
| | 0.16 | 0.1349 | 67.88 |
| | 0.2 | 0.0917 | 78.18 |
| | 0.24 | 0.0458 | 89.10 |

Il peut s'adsorber par interaction entre les doublets libres d'atomes d'azote et d'oxygène avec la surface du métal ce qui provoque un déplacement des molécules d'eau de sa surface. Les composés ayant une forte densité électronique autour de l'atome d'azote ou de l'hétéroatome, présentent des propriétés protectrices très importante. En effet, Le pouvoir inhibiteur des hétérocycles qui contient l'azote et les groupes fonctionnels électronégatifs, dans la structure du copolymère a été prouvés par plusieurs études [26, 27, 28, 29, 30].

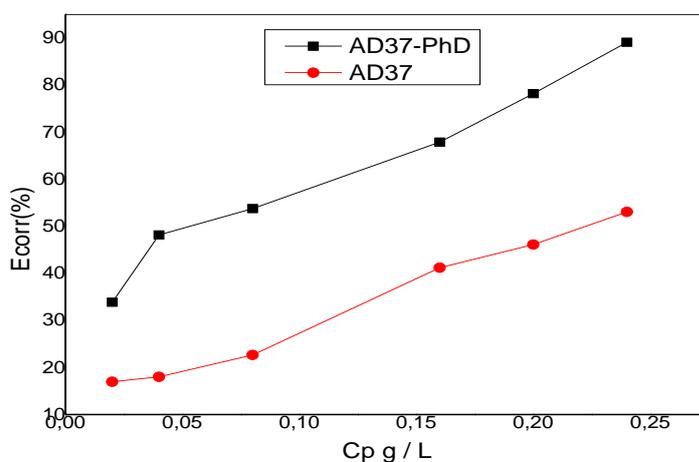


Figure 6 : Variation d'efficacité inhibitrice de l'acier doux dans HCl 1 M contenant le copolymère AD37 et AD37-PhD à différentes concentrations pendant 2h d'immersion à 25°C.

III.3.5.2. Effet du temps d'immersion :

Parmi les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion de l'acier doux, nous citons le facteur du temps d'immersion, pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier doux à savoir 2h ; 4h ; 24h, dans le milieu HCl 1M et en présence de notre copolymère modifié (AD37-PhD) à 298,15K.

Les résultats des vitesses de corrosion et l'efficacité inhibitrice de l'acier doux dans HCl 1M contenant le copolymèreAD37-PhD à une concentration de 0.16 g / l à différents temps d'immersion à 25°C obtenus par gravimétrie sont regroupés dans le tableau2.

Ces résultats montrent que plus le temps d'immersion augmente plus l'efficacité inhibitrice augmente ce qui est en accord avec la littérature [28].

Tableau 6 : Efficacité inhibitrice et vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en présence de l'AD37-PhD à une concentration de 0.16 g / l pour différents temps d'immersion à 25°C.

| Temps d'immersion (h) | Cp (g/l) | W _{corr} (mg.h/cm ²) | E corr. % |
|-----------------------|----------|---|-----------|
| 2 | 0.16 | 0.1349 | 67.88% |
| 4 | 0.16 | 0.1250 | 70.26% |
| 10 | 0.16 | 0.116 | 72.47% |
| 24 | 0.16 | 0.0948 | 77.43% |

Les résultats de vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion sont représentés sur les figures 7 et 8.

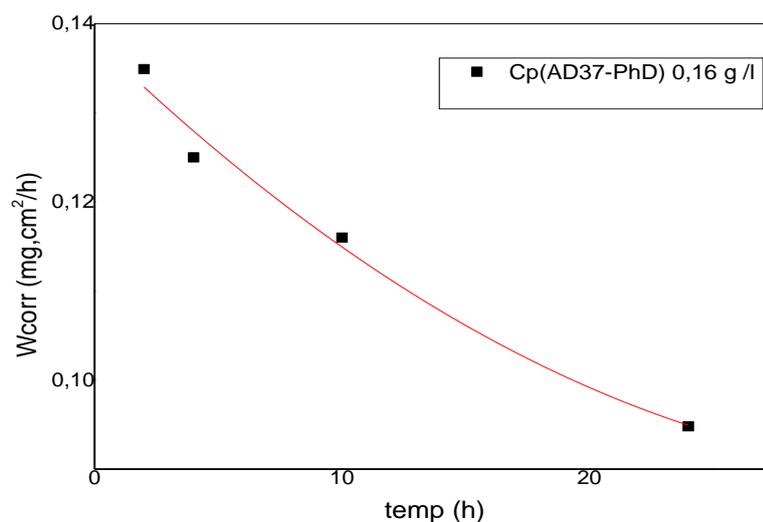


Figure 7 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion dans HCl (1M) à 25°C. En présence de l'AD37-PhD à 0.16 g/l

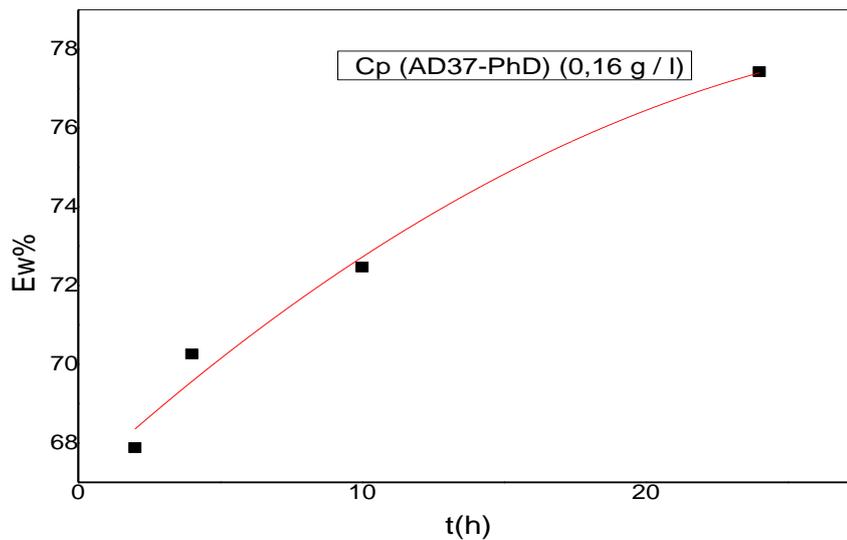


Figure 8 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion dans HCl1M à 25°C en présence de l'AD37-PhD à 0.16 g/l.

Les figures 7 et 8 montrent clairement que la vitesse de corrosion de l'acier en présence de HCl 1M et AD37-PhD diminue avec l'augmentation du temps d'immersion. Cette diminution provient de la formation spontanée de la couche protectrice adsorbée à la surface du métal qui fait diminuer la dissolution de ce dernier.

D'autre part une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec le temps d'immersion est attribuée au film constitué par les inhibiteurs protecteurs étant plus épais quand le temps d'immersion augmente.

III.3.5.3. Effet de la température :

Pour mieux comprendre le comportement de ce matériau dans un milieu agressif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur dans ce milieu, il est indispensable d'étudier l'effet de la température. Cette dernière est dans le but d'élucider le mécanisme d'inhibition et de déterminer l'énergie d'activation. Pour cela, nous avons effectué des études à différentes températures, allant de (25, 40, 50,60) °C pendant 2h d'immersion dans l'acidechlorhydrique1M. Les résultats obtenus sont figurés dans le tableau 7 :

Où : $W^{\circ}corr$: (HCl 1M);

$[W_1corr, E_1corr\%]$: AD37-PhD (0.08g/l);

$[W_2corr, E_2corr\%]$: AD37-PhD (0.16g/l).

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 7 : Influence de la température sur les paramètres de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de l'AD37-PhD à des concentrations (0.08 g/l et 0.16 g/l)

| Température (k) | W° corr | W ₁ corr (mg.cm ² /h) | E ₁ corr% | W ₂ corr(mg.cm ² /h) | E ₂ corr% |
|-----------------|---------|---|----------------------|--|----------------------|
| 298 | 0.42016 | 0.1841 | 56.15 | 0.1349 | 67.88 |
| 313 | 0.83024 | 0.34975 | 57.96 | 0.23991 | 71.10 |
| 323 | 2.0391 | 0.58911 | 71.10 | 0.53050 | 75.02 |
| 333 | 5.1427 | 1.10040 | 78 | 0.86612 | 82.15 |

L'augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de la température montre une proportionnalité entre la température et la vitesse de la corrosion. La courbe Wcorr en fonction de la température montre que la concentration et la température à un effet important sur la vitesse de corrosion. Cette dernière augmente avec l'augmentation de la température et la concentration.

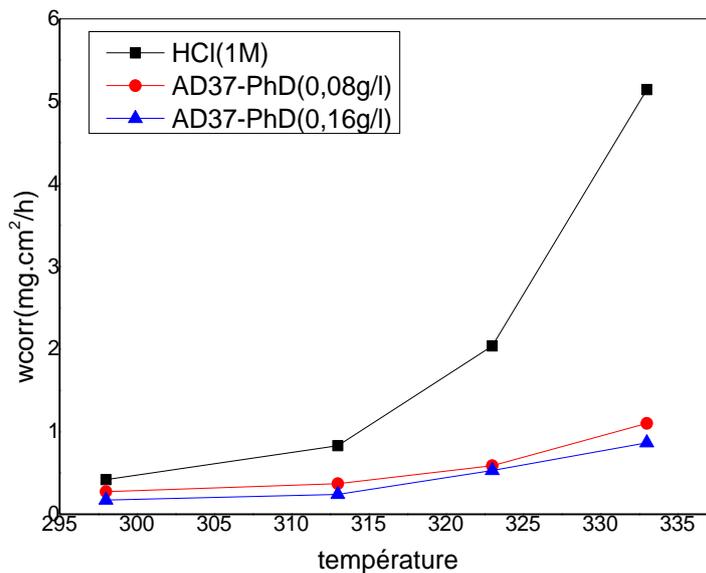


Figure 9 : Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction de la température pour différentes concentrations en copolymère à un temps d'immersion de 2 h.

Ces résultats montrent que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température en absence et en présence de l'inhibiteur. A 60°C, elle atteint une valeur de 5.1427 (mg.cm²/h) à blanc et les valeurs de 1.10040 et 0.86612 (mg.cm²/h) respectivement pour les concentrations en copolymère de 0.08 et 0.16 (g/l).

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

La signification de cette augmentation que le film a été bien s'installé sur la plaque c'est-à-dire que l'inhibiteur est bien occupé le champ où se trouve le métal.

On peut conclure d'après ces résultats que ce copolymère est un excellent inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en solution de l'acide chlorhydrique 1M à haute température l'efficacité atteint un maximum de 82.15% à 0.16 g/l de copolymère.

Nous pouvons affirmer que la chaleur aide le copolymère à s'étaler facilement et occuper plus de place à la surface de l'acier doux.

III.3.5.4. Paramètres thermodynamique :

En utilisant la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. En absence et en présence des inhibiteurs pour calculer les paramètres thermodynamiques tel que l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie suivant la loi d'Arrhenius.

$$\text{Log}(W_{\text{corr}}) = \frac{-Ea}{RT} + A \quad ; \quad \text{Log}(W'_{\text{corr}}) = \frac{-Ea'}{RT} + A$$

Ea et Ea' sont les énergies d'activation apparente avec et sans l'inhibiteur, T est la température absolue. A est une constante, R est la constante des gaz parfait.

L'étude de l'influence de la température sur le taux d'inhibition permet de tirer plusieurs informations parmi lesquelles le mécanisme d'inhibition, l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur et l'enthalpie libre d'adsorption. Pour cela, nous avons fait varier la température pour l'AD37-PhD à deux concentrations de 0.08 et 0.16g/l.

Tableau 8 : Variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolu en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

| Température (K) | 1000/T | Ln W _{corr} Hcl(1M) | LnW _{corr} 0.08 g/l | Ln W _{corr} 0.16g/l |
|-----------------|--------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 298 | 3.3557 | -0.8671 | -1.6922 | -2.00322 |
| 313 | 3.1948 | -0.1860 | -1.0505 | -1.4274 |
| 323 | 3.0959 | 0.7125 | -0.5291 | -0.6339 |
| 333 | 3.0030 | 1.6375 | 0.0956 | -0.1437 |

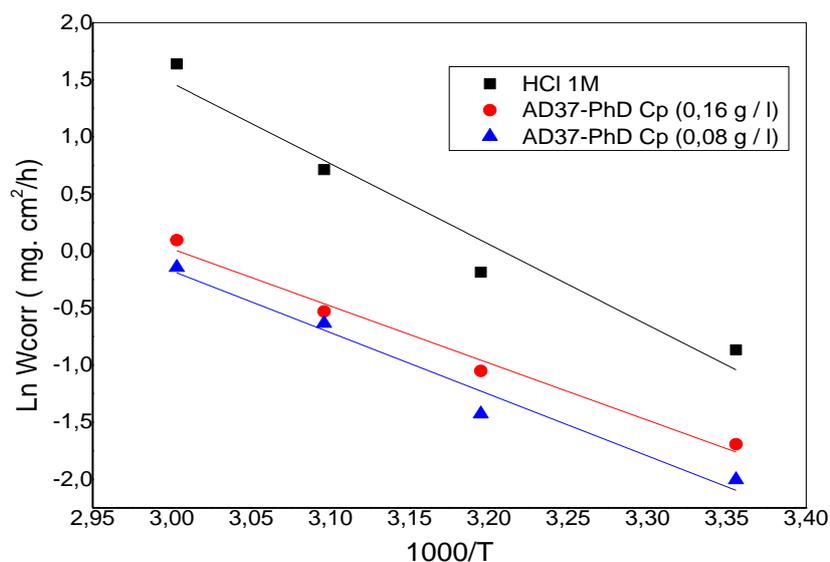


Figure 10 : Droites d'Arrhenius de la dissolution de l'acier dans HCl 1M à différentes températures en absence et en présence d'inhibiteur.

Les valeurs de l'énergie d'activation E_a obtenues dans ce cas sont regroupées dans le tableau 9. On peut voir que la mesure gravimétrique de l'acier doux augmente plus rapidement avec la température dans une solution non inhibée. Ce résultat confirme que l'inhibiteur réagit comme un inhibiteur efficace contre la corrosion dans la plage de température étudiée.

A partir de cette courbe nous permettent de calculer de l'énergie d'activation à partir de la droite dont la pente et de $(-E_a/R)$. En absence et en présence d'inhibiteur, les valeurs de l'énergie d'activation E_a obtenus dans ce cas sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Valeurs de l'énergie d'activation E_a de l'acier doux dans HCl 1 M sans et avec l'addition de AD37-PhD.

| Milieu | E_a (KJ mol ⁻¹) |
|-------------------|-------------------------------|
| HCl | 58.53 |
| AD37-PhD 0.08 g/l | 41.57 |
| AD37-PhD 0.16 g/l | 32.25 |

En effet, Szauer et col. [29,30], attribue la diminution de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur à une chimisorption, tandis que le sens contraire est attribué à une

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

physisorption. La diminution des valeurs de l'énergie d'activation en présence d'AD37-PhD implique que l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier est due à des liaisons fortes et formation d'un film monocouche.

Le paramètre cinétique tel que l'enthalpie et l'entropie peuvent être évalué à partir de l'effet de la température. Une alternative formulation de l'équation d'état de transition.

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{-\Delta S^{\circ}a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^{\circ}a}{RT}\right)$$

Où

h: constante de Planck ;

N: nombre d'Avogadro;

$\Delta H^{\circ}a$: enthalpie d'activation ;

$\Delta S^{\circ}a$: entropie d'activation.

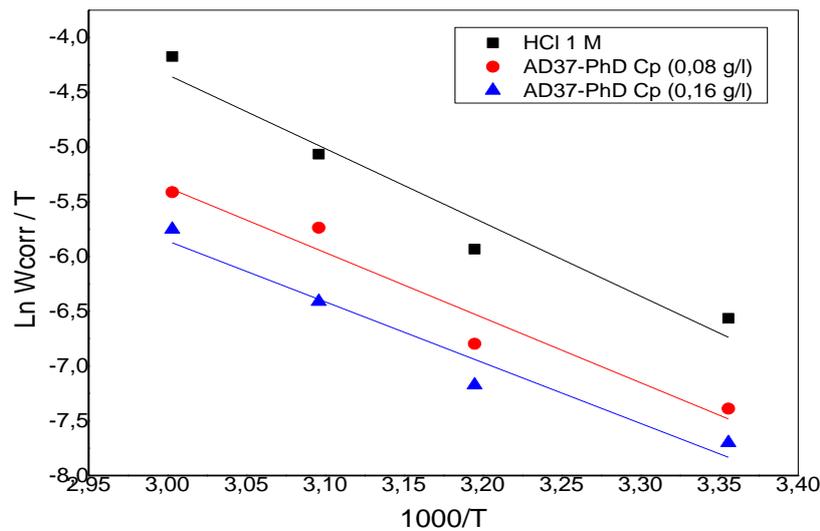


Figure 11 : Variation de Ln (W/T) en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence d'inhibiteur.

Les signes négatifs des enthalpies ΔH° reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. D'autre part, les valeurs de ΔS° plus positives. Ce comportement peut être expliqué comme un résultat du processus de remplacement des molécules d'eau pendant l'adsorption d'inhibiteurs sur la surface de l'acier. Cette observation est en accord avec la littérature [32-33]. Toutefois, les valeurs négatives d'entropies impliquent que le complexe activé dans l'étape de détermination de vitesse représente une association plutôt

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

qu'une étape de dissociation, ce qui signifie que la diminution de désordre se déroule allant de réactifs dans le complexe activé [10, 15, 31].

Tableau 10 : Enthalpie et entropie d'activation pour l'acier dans HCl 1 M en absence et en Présence d'AD37-PhD.

| Cp AD37-PhD (g/l) | $\Delta^\circ H$ (KJ /mole) | $\Delta^\circ S$ (J/mole) |
|-------------------|-----------------------------|---------------------------|
| HCl (1M) | -56.21 | -65.43 |
| 0.08 | -38.93 | -93.86 |
| 0.16 | -29.77 | -107.16 |

III.3.5.5. Isotherme d'adsorption :

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

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

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'AD37-PhD Obtenus à partir des mesures de perte de poids à une température de 25°C, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de cet inhibiteur.

Le choix de l'isotherme convenable qui se présente graphiquement comme une droite a été fixée par l'utilisation du coefficient de corrélation (R^2) Le taux de recouvrement θ est la fraction de la surface couverte, Déterminé par $E_w/100$:

La figure 12 illustre cette procédure et montre C/θ en fonction de la concentration. Nous constatons que cette représentation donne des droites avec un coefficient de corrélation qui est égale à 0,95368 et une valeur de pente égale 1.0126.

Cela montre que l'adsorption de l'AD37- PhD sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir modifiée.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_{ads}}{RT}\right)$$

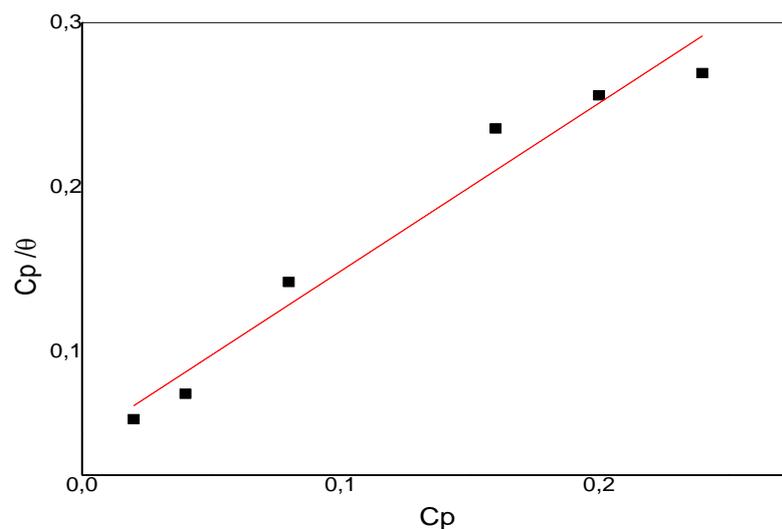


Figure 12 : Isotherme d’adsorption de Langmuir de l’acier dans HCl 1M en présence de AD37-PhD à 25°C.

Les données thermodynamiques obtenus pour l’AD37-PhD sont calculées et données dans le tableau 11 par l’équation suivant :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \Delta S^{\circ}_{ads}$$

Tableau 11 : Paramètres thermodynamiques d’adsorption de l’AD37-PhD selon le modèle de Langmuir modifié dans HCl 1 M à 25°C.

| Cp AD37-PhD (g/l) | ΔG°_{ads} (kJ mole ⁻¹) | K |
|-------------------|---|--------|
| HCl (1M) | -20.66 | 0.9813 |
| 0.08 | -29.685 | 0.9813 |
| 0.16 | -33.91 | 0.9813 |

Selon les valeurs de ΔG°_{ads} obtenus nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Pour l’inhibiteur AD37-PhD, la valeur de ΔG°_{ads} est proche de -40 KJ.mol⁻¹ sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal
- La valeur négative de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité des processus d’adsorption, et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

CONCLUSION

Nous avons examiné dans ce chapitre l'inhibition de la corrosion de l'acier par le copolymère dans une solution d'acide chlorhydrique 1M. De cette étude, nous pouvons faire ressortir les conclusions suivantes :

- ❖ L'efficacité inhibitrice de l'AD37-PhD augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur qui présente le meilleur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'acier étudiée dans HCl 1M.
- ❖ Les résultats trouvés par la méthode gravimétrique sont en bon accord.
- ❖ L'efficacité inhibitrice augmente avec la température. A partir des valeurs des énergies D'activation, il semble que l'inhibiteur est adsorbé chimiquement à la surface du métal.
- ❖ Le processus de dissolution de l'acier doux pour l'AD37-PhD est de nature exothermique.
- ❖ L'adsorption de l'AD37-PhD à la surface de l'acier doux obéit au modèle de l'isotherme de Langmuir.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. E. Heusler, D. Landolt and S. Trasatti. Electrochemical corrosion nomenclature. Pure Appl. Chem. 19 61 1989 .
- [2] T. Szauer, A. Brandt, Electrochim. Acta., 26 1209 1981.
- [3] Z. A. Foroulis, Proceedings of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, 48 1985.
- [4] S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, Res Chem Intermed 2012.
- [5] S. A. Umoren, U. M. Eduok, M. M. Solomon, A. P. Udoh, J. Arab. of Chem., 03 008 2011.
- [6] M. M. Solomon, S. A. Umoren, Journal of Adhesion Science and Technology, 29 1060 2015.
- [7] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, Corros. Sci. 33 45 2003.
- [8] E. A. Noor, Corros. Sci., 33 47 2005.
- [9] A. Chetouani, K. Medjahed, K. E. Sid-lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Mansri, Corros. Sci. 46 2421 2004.
- [10] J. Halambek, K. Berkovic, Vorkapic´-Furac J. Corros. Sci, 53 978 2010.
- [11] A. Chetouani, M. Daoudi, B. Hammouti, T. BenHadda, M. Benkaddour, Corros. Sci , 48 2987 2006.
- [12] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, Corros. Sci, 42 127 2000.
- [13] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, N. Mohammadi, M. Salavati-Niasari, Corros. Sci, 53 3380 2011.
- [14] S. A. Abd El-Maksoud, Int. J. Electrochem. Sci, 3 528 2008.
- [15] D. BenHmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok, R. Touzani, B. Hammouti, El Assyry A. J. of Environmental Chemical Engineering. 2015.
- [16] A. Chetouani, B. Hammouti, A. T. Benhadda, M. Daoudi, Appl. Surf. Sci, 249 375 2005.
- [17] K. Laarej, M. Bouachrine, S. Radi, S. Kertit, B. Hammouti, J. Chem, 7 419 2010.
- [18] K. Barouni, L. Bazzi, R. Salghi, M. Mihit, B. Hammouti, A. Albourine, El Issami S. Mater. Lett, 62 3325 2008.
- [19] M. Zerfaoui, H. Oudda, B. Hammouti, S. Kertit, M. Benkaddour, Prog. Org. Coat. 51 134 2004.
- [20] M. A. Amin, K. F. Khaled, Q. Mohsen, H. A. Arida, Corros. Sci. 52 1684 2010.
- [21] N. Bertrand, C. Desgranges, D. Poquillon, M. C. Lafont, D. Monceau, Oxid. Met, 73 139 2010.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- [22] K.C. Emregül, M. Hayvalı, Mater. Chem. Phys. 83 209 2004.
- [23] S. Rajendran, S.P. Sridevi, N. Anthony, A. John Amalraj, M. Sundaravadivedi, Anti-corros.Methods Mater, 52 102 2005.
- [24] A. Chetouani, B. Hammouti, A. T. Benhadda, M. Daoudi, Appl. Surf. Sci. 249 375 2005.
- [25] K. F. Khaled, Electrochim. Acta. 48 2493 2003.
- [26] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, Corros. Sci. 41 789 1999.
- [27] S. A. Umoren, O. Ogbobe, E. E. Ebenso, U. J. Ekpe, Pigment Resin Technol. 35 284 2006.
- [28] S. A. Umoren, U. M. Eduok, E. E. Oguzie, Portgu. Electrochim.Acta 26 533 2008.
- [29] F.Gesmundo, F.Viani, Mater. Chem. Phys., 20 513 1988.
- [30] A.Doner, R.Solmaz, M.Ozcan, G.Kardas, Corros. Sci. 53 2902 2011.

*CONCLUSION
GENERALE*

CONCLUSION GENERALE

Les objectifs principaux de ce travail sont de synthétiser des nouveaux copolymères de fortes masses à base de poly(acrylamide) hydrolysé-phénylénédiamine en solution aqueuse et d'apporter une contribution à la compréhension de leurs comportements en solution aqueuse afin de les utiliser ultérieurement comme matériaux de base pour différentes applications en corrosion et en floculation/coagulation.

Le copolymère préparé est caractérisé par ^1H RMN, par infrarouge à transformée de fourrier IRTF, et par des techniques physicochimiques telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Enfin, nous avons montré qu'il est possible d'utiliser ce copolymère comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M. L'étude expérimentale utilisant la méthode (gravimétrie) et les résultats montrent que :

- La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur alors que l'efficacité inhibitrice augmente pour atteindre des valeurs optimales égales à 89. 10%. L'efficacité inhibitrice augmente avec le temps d'immersion pour une concentration de 0.16 g/l.
- L'augmentation de la température affecte l'efficacité inhibitrice.
- Les valeurs d'énergie apparente d'activation (respectivement en absence et en présence de l'AD37-PhD : $58.53 \text{ kJ. mol}^{-1}$, $41,57 \text{ kJ. mol}^{-1}$, $32.25 \text{ KJ.mol}^{-1}$) et d'enthalpie libre d'adsorption ont permis de révéler la nature chimisorption de l'AD37-PhD sur la surface.
- L'adsorption de l'AD37-PhD sur la surface de l'acier doux suit l'isotherme de Langmuir.
- Les valeurs négatives de l'enthalpie libres montrent que le processus de dissolution de l'acier doux est de nature exothermique.
- Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS° impliquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, ce qui signifie que la diminution de désordre se déroule allant de réactifs dans le complexe activé.

Ce travail prévoit un bon nombre de perspectives. Il serait intéressant d'explorer le caractère tensioactif de tous les copolymères, d'étudier en détail les techniques physicochimiques et vérifier d'autres applications comme le pouvoir stérilisant et floculant, etc...

ملخص

التآكل مشكلة كبيرة في العالم، حيث تشير التقديرات إلى أن 5 طن من الصلب تفقد كل ثانية (طبقة رقيقة جدا، ولكن كل الأشياء والأجهزة والهيكل الفولاذية الموجودة في العالم...)، وذلك بسبب مشكلة اقتصادية وتؤثر على سلامة وحماية البيئة. تحقيقا لهذه الغاية، وقد وضع اهتمام متزايد حول إعداد المركبات العضوية و غير العضوية انطلاقا من البوليمر. وذلك بسبب تعدد تطبيقاتها الأساسية في التكنولوجيا.

في عملنا هذا قمنا بتركيب بوليمير جديد انطلقا من البولي (أكريلاميد) المحلل وبرافينيلان دي امين. قمنا بدراسة الكبوليمير الجديد بواسطة مجموعة من التقنيات بروتون الرنين المغناطيسي النووي ، الاشعة فوق الحمراء، المسح الضوئي والتحليل الوزني الحرارية. أظهرت نتائج الدراسات استقرارا جيدا للمواد عند درجة حرارة عالية. جرب هذا الكبوليمير على تثبيط تآكل الفولاذ الطري في محلول حمض كلورالهيدروجين بواسطة الطريقة الجاذبية. البوليمر يقلل معدل التآكل، وفعالية التثبيط تزداد مع زيادة التركيز حيث بلغت 82.10% عند التركيز 0.24 غ/ل. تأثير درجة الحرارة على سلوك الفولاذ الطري في حمض كلورالهيدروجين بوجود وبدون المثبط درست أيضا. تم تحديد طاقة التمشيط المرتبطة والتي أظهرت وجود امتزاز كيميائي حيث تم امتزاز المثبط على سطح الصلب وفقا لنمط لنجميور.

الكلمات المفتاحية: التآكل، وحمض، الفولاذ الطري، وبولي (أكريلاميد) ، برافينيلان دي أمين.

Résumé

La corrosion est un problème majeur, puisque l'on estime que 5 tonnes d'acier disparaissent chaque seconde dans le monde (une très fine couche, mais sur tous les objets, appareils et structures en acier qui existent dans le monde...). Un problème économique, donc, mais aussi de sécurité et de protection environnementale. A cet effet, un intérêt grandissant s'est développé autour de l'élaboration des composites organiques inorganiques, à base de polymères. En raison de leurs multiples applications technologiques et fondamentales.

Dans notre travail nous avons synthétisé un nouveau copolymère à base de poly (acrylamide) hydrolysé et le p-Phénylénédiamine. Le copolymère a été parfaitement caractérisé par spectroscopies RMN¹H, IRTF et par des techniques thermiques DSC et ATG. Les caractérisations révèlent une bonne stabilité des matériaux à haute température. Nous sommes intéressés à l'étude ce copolymère à l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M par la méthode gravimétrique. Le polymère réduit le taux de corrosion et l'efficacité d'inhibition augmente avec sa concentration et atteint 82,10 % à Cp=0,24 g/l. L'effet de la température sur le comportement de l'acier doux dans le HCl 1 M sans et avec inhibiteur a été aussi étudié. L'énergie d'activation associée à cet effet a été déterminée et montre l'existence d'une adsorption chimique. L'inhibiteur a été adsorbé sur la surface d'acier selon l'isotherme de Langmuir.

Mots clés: Inhibiteur, Corrosion, Acide, Acier doux, Poly(acrylamide), p-Phénylénédiamine.

Abstract

Corrosion is a major problem, since It's estimated that 5 tons of steel disappear each second in the world (a very thin layer, but on all objects, devices and steel structures that exist in the world...). An economic problem, therefore, but also of safety and environmental protection. To this effect, a growing interest is developed around the development of the organic composite inorganic, based on polymers

In our work we have synthesized a new copolymer with basis of poly (acrylamide) hydrolyzed and the p-phenylenediamine. The copolymer was perfectly characterized by NMR¹H, FTIR and by thermal techniques SDC and ATG. The characterizations show a good stability of the high temperature materials. We are interested in the study this copolymer to the inhibition of the corrosion of mild steel in HCl 1 M by the gravimetric method. The polymer reduces the corrosion rate and the Effectiveness of inhibition increased with its concentration and reaches 82.10% to Cp=0.24 g/l. The effect of temperature on the behavior of mild steel in the HCl 1 m without and with inhibitor was also studied. The energy of activation associated to this effect has been determined and shows the existence of a chemical adsorption. The inhibitor has been adsorbed on the surface of steel according to the Langmuir isotherm.

Key words: inhibitor, corrosion, acid, mild steel, poly(acrylamide), p-phenylenediamine