



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Physique des Polymères

Par :

M. BENCHADLI Abbes

Sur le thème

Étude de l'inhibition de la corrosion par des poly(vinylpyrrolidone) dans un milieu corrosif

Soutenue publiquement le 16/05/2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

M. BOUSSAID Abdelhak	Professeur	U.A.B.B Tlemcen	Président
M. ATTAR Tarik	Maître de Conférences A	E.S.S.A Tlemcen	Directeur de thèse
Mme. CHOUKCHOU-BRAHAM Esmâ	Professeur	U.A.B.B Tlemcen	Co-directrice de thèse
M. DALI YOUCEF Boumédiène	Professeur	U.A.B.B Tlemcen	Examineur
M. BENOSMAN Ahmed Soufiane	Professeur	E.S.S.A Tlemcen	Examineur
M. HABCHI Mohammed	Maître de Conférences A	E.S.S.A Tlemcen	Examineur

Laboratoire Toxicomed, BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

Dédicaces

Je dédie ce travail à tous les membres de ma famille et sur tout mes parents, Ahmed et Fatima, ma grand-mère Aicha et mes frères Djilali, Mohamed, Fethi et Abdelaziz.

Sans oublier ma soeur Nawel et ses enfants Farouk, Faysal, Wahiba et Marawa.

Je n'oublie pas non plus ma femme Noussiaba. Je la remercie d'avoir été très patiente avec moi et pour les encouragements qu'elle n'a pas cessé de me prodiguer.

Sans oublier mes amis Lakhdar, Mohamed et tous ceux que je ne peux citer ici car la liste serait trop longue.

REMERCIEMENTS

Je ne peux entamer cette thèse, sans exprimer toute ma gratitude et mes sincères remerciements à Dieu, le tout puissant, qui grâce à lui j'ai pu réaliser cet humble travail.

Je souhaite remercier ici un certain nombre de personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail de thèse de doctorat.

Un premier merci à mon directeur de thèse Tarik ATTAR qui, par ses encouragements, son positivisme et sa franchise, a su m'accompagner lors de ces longues années. Son aide permanente et son soutien m'ont permis de mener à bien cette recherche. Ce fut un plaisir de travailler avec lui.

Merci à ma co-directrice Esma CHOUKCHOU-BRAHAM qui a permis d'ajouter une grande qualité au travail présenté. Son aide et ses conseils m'ont été indispensables lors de ces années. Ce fut un plaisir de travailler avec elle aussi. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Abdelhak BOUSSAID, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir fait l'honneur de juger cette thèse.

J'exprime également ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur Boumédiène DALI YOUCEF, Professeur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membre du jury de soutenance.

J'exprime également ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur Ahmed Soufiane BENOSMAN, Professeur à l'Ecole Supérieure des Sciences Appliquées de Tlemcen pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membre du jury de soutenance.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Mohammed HABCHI, Maître de Conférences à l'Ecole Supérieure des Sciences Appliquées de Tlemcen pour m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie la directrice du laboratoire Toxicomed, Samira SEKKAL, ainsi que tous les membres, en particulier madame Amal BENSMAIN, Melle Souhila GUENDOZ, M. Boulanouar MESSAOUDI, M. Ilyes BENABDELKADER et M. Tayeb MELLAL ainsi que l'ingénieur du laboratoire Zoheir TALEB.

Je remercie également Mme Souhila BOUDJEMAA de l'université de Ouargla pour sa contribution et son aide.

SOMMAIRE

Liste des symboles	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	IV
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: Généralités sur la corrosion et les polyvinylpyrrolidones	
I.1. Définition de la corrosion	4
I.2. Modes de corrosion	4
I.3. Réactions de corrosion	4
I.4. Types de corrosion	5
I.5. Facteurs influençant la corrosion	7
I.6. Protection contre la corrosion	7
I.7. Les inhibiteurs	7
I.8. Classification des inhibiteurs selon la nature des molécules de l'inhibiteur	8
I.9. Effet synergétique sur l'inhibition de la corrosion de l'acier	9
I.10. Domaine d'application des inhibiteurs	9
I.11. Mécanisme d'adsorption	10
I.12. Types d'adsorption	11
I.13. Influence de la densité électronique	12
I.14. Les inhibiteurs utilisés dans ce travail	12
I.15. Rappels bibliographiques sur le Polyvinylpyrrolidone et ses dérivés utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide	14
Références	16
Chapitre II: Méthodes et conditions expérimentales	
II.1. Introduction	18
II.2. Conditions expérimentales	18
II.2.1. Matériau	18
II.2.2. Dispositifs	18
II.2.3. Produits utilisés	19
II.3. Propriétés de l'inhibiteur PVP	19
II.4. Etude de l'effet d'inhibition du povidone iodée	19
II.5. Préparations des solutions	20
II.6. Procédure expérimentale	20
II.7. Les méthodes d'évaluation de la corrosion	20
II.8. Techniques d'analyses de surface	21
Références	22
Chapitre III: Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu acide par la PVP et la PVP-I	
Partie A: Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu acide par la PVP de différentes tailles	
III.A.1. Introduction	23
III.A.2. Effet de la nature de l'acide sur la corrosion de l'acier au carbone	23
III.A.3. Effet de la concentration	24
III.A.4. Effet du temps d'immersion	27
III.A.5. Effet de la température	32
III.A.6. Isothermes d'adsorption	38
III.A.7. <i>Paramètre de synergie</i>	44
III.A.8. Analyse de surface par MEB	45

Partie B: Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu acide par PVP-I		
III.B.1.	Introduction	48
III.B.2.	Effet de la concentration	48
III.B.3.	Effet du temps d'immersion	50
III.B.4.	Effet de la température	51
III.B.5.	Isothermes d'adsorption	54
III.B.6.	Etude de la surface du métal	57
Partie C: Inhibition de la corrosion de PVP-I dans différents milieux acides		
III.C.1.	Introduction	59
III.C.2.	Nature de l'acide	59
III.C.3.	Influence du temps d'immersion	60
III.C.3.	Energie d'activation	62
III.C.4.	Isotherme d'adsorption	63
	Conclusion	64
	Références	66
Chapitre IV: Modélisation et optimisation par plan d'expériences		
IV.1.	Introduction	70
IV.2.	Méthodologies des plans d'expériences	70
IV.3.	Principes de base de méthodologie et de terminologie	73
IV.4.	Stratégies d'optimisation	76
IV.5.	Modélisation	79
IV.6.	Différents types de plans d'expériences	81
IV.7.	Etude de l'efficacité des inhibiteurs choisis par la méthodologie des plans d'expérience	84
IV.8.	Effet de l'un des paramètres sur la réponse	94
IV.9.	Surface de réponses	96
IV.10.	Surface de réponse des deux inhibiteurs	96
IV.11.	Surface de réponse de PVP en fonction de différents paramètres ¹⁰²	99
IV.12.	Conclusion	100
	Références	101
Chapitre V: Corrélation entre structure moléculaire et pouvoir inhibiteur		
V.1.	La chimie quantique et la corrosion	102
V.2.	Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO	104
V.3.	Théorie de la fonctionnelle de densité	107
V.4.	La dureté et la mollesse	107
V.5.	La fraction d'électrons transférés	109
V.6.	Descripteur local	112
V.7.	Conclusion	116
	Références	118
	CONCLUSION GENERALE	121

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Signification	Unité
C	Concentration	mol/L
C_{inh}	Concentration de l'inhibiteur	mol/L
W_{corr}	Vitesse de corrosion	mg/h.cm ²
W_{inh}	Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur	mg/h.cm ²
T	Température	K
t	Temps	h
S	Surface de l'électrode	cm ²
θ	Taux de recouvrement	-
E	Efficacité inhibitrice	%
Δm	Différence de masse du substrat immergé	mg
ρ	Densité de métal	-
E_a	Energie d'activation	kJ/mol
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mol
R^2	Coefficient de corrélation	-
K	Constante d'équilibre de la réaction	-
ΔG^0_{ads}	Energie d'adsorption libre	kJ/mol
ΔH^0_{ads}	Enthalpie standard d'adsorption	kJ/mol
ΔS^0_{ads}	Entropie	J/mol.K
HOMO	Orbite moléculaire occupée la plus élevée	-
LUMO	Orbite moléculaire inoccupée la plus basse	-
ΔE	Gap d'énergie	eV
χ	Electronégativité absolue	
η	Dureté absolue	eV
σ	Degré de mollesse	eV
ΔN	Fraction d'électrons transférés	
E_{HOMO}	Energie	eV
E_{LUMO}	Energie	eV
μ	Moment dipolaire	
N	Nombre d'électrons	
ν	Potentiel externe potentiel du noyau	
ω	Indice électrophile global	
χ_{Fe}	Electronégativité absolue du fer	
χ_{inh}	Electronégativité absolue des molécules inhibitrices	
I	Energie d'ionisation	eV
A	Affinité électronique	eV
ΔE	Énergie	eV
f(r)	Fonction Fukui	
S(r)	Mollesse locale	
MEB	Microscopie électronique à balayage	
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité	
RSD	Déviatiion résiduelle standard	
u_i	Valeur sur laquelle on effectue le codage	
$u_{i min}$	Borne inférieure des niveaux	
$u_{i max}$	Borne supérieure des niveaux	
x_i	Valeur codée adimensionnelle	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique	11
Figure I.2: Structure chimique de PVP	13
Figure I.3: Structure chimique PVP-I	14
Figure II.1: Explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage	21
Figure III.A. 1: Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction des différents milieux acides pour l'acier au carbone.	24
Figure III.A.2: Évolution de l'efficacité de l'inhibiteur PVP	25
Figure III.A.3: Evolution de la vitesse d'inhibiteur de la corrosion de PVP de différentes tailles en fonction de sa concentration.	26
Figure III.A.4: Evolution de l'efficacité de l'inhibition et vitesse d'inhibition en fonction du temps.	28
Figure III.A. 5: Variation de la vitesse de corrosion et la vitesse d'inhibition en fonction du temps d'immersion.	30
Figure III.A. 6: Perte de poids en fonction du temps d'immersion sans et avec inhibiteur dans HClO ₄ 1 M	31
Figure III.A.7: Efficacité de l'inhibition en fonction de la température pour un temps d'immersion de 2 h dans le HClO ₄ 1 M.	33
Figure III.A.8: Vitesse d'inhibition de corrosion en fonction de la température dans le HClO ₄ 1 M pour un temps d'immersion de 2 h.	34
Figure III.A. 9: Droites d'Arrhenius de la dissolution de l'acier à différentes températures en absence et en présence d'inhibiteur dans le HClO ₄ 1 M.	37
Figure III.A.10: Variation de Ln (W _{corr} /T) en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de l'inhibiteur PVP.	38
Figure III.A.11: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier en présence de PVP dans HClO ₄ 1M	40
Figure III.A.12: Micrographie de la surface de l'acier	46
Figure III.B.1: Variation de l'efficacité d'inhibition et du taux de corrosion pour la PVP-I.	49
Figure III.B.2: Variation de l'efficacité d'inhibition du PVP-I en fonction du temps d'immersion.	50
Figure III.B.3: Vitesse de corrosion et vitesse inhibitrice pour différents temps d'immersion.	50
Figure III.B.4: Perte de poids en fonction du temps d'immersion de l'acier au carbone pour PVP-I.	51
Figure III.B. 5: L'efficacité de l'inhibition en fonction de la température.	51
Figure III.B.6: Variation de la vitesse de l'inhibition en fonction de la température.	52
Figure III.B.7: Droites d'Arrhenius de la dissolution de l'acier dans HClO ₄ 1 M à différentes températures en absence et en présence d'inhibiteur PVP-I.	52
Figure III.B.8: Variation de Ln (W _{corr} /T) en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence d'inhibiteur PVP-I.	53
Figure III.B.9: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HClO ₄ 1 M en présence de PVP-I.	55
Figure III.B.10. Isotherme d'adsorption de Langmuir	56
Figure III.B.11. Isotherme d'adsorption de Temkin	56
Figure III.B.12. Isotherme d'adsorption de Frumkin	56

Figure III.B.13: Micrographie (MEB) de la surface de l'acier au carbone.	57
Figure III.C.1: Variation de perte de masse et la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion.	61
Figure IV.1: Organigramme illustrant les différents types de facteurs.	73
Figure IV.2: Domaine d'étude pour deux facteurs A et B.	74
Figure IV.3: Domaine d'étude pour trois facteurs A, B et C.	74
Figure IV.4: Les interactions possibles entre deux facteurs.	76
Figure IV.5: Schéma représentant l'environnement d'un système donné.	79
Figure IV.6: Plan de Doehlert pour 2 facteurs	83
Figure IV.7: Lieu géométrique des points expérimentaux d'un plan composite centré à 3 facteurs.	83
Figure IV.8: Lieu géométrique des points expérimentaux d'un plan de Box-Behnken à trois facteurs.	84
Figures IV.9: Les histogrammes vérifiant la validité du modèle mathématique.	90
Figure IV.10: La probabilité en fonction de résidus.	91
Figure IV.11: Courbes représentant les valeurs expérimentales des efficacités en fonction des valeurs prédites	92
Figures IV.12: Les valeurs des effets des facteurs et des interactions.	93
Figure IV.13: La production de l'efficacité en fonction de la concentration, la température et le temps.	95
Figure IV. 14: Surface de réponses fournie par le logiciel pour la PVP et PVP-I;	97
Figure IV. 14 (suite): <i>Surface de réponses fournie par le logiciel pour la PVP et PVP-I</i>	98
Figure IV.15. Surface de réponses et d'iso-réponses fournie par le logiciel Pour les différentes tailles de PVP ainsi que le monomère.	99
Figure V.1: Structure moléculaire du PVP (a) et du PVP-I (b).	105
Figure V.2: Les orbitales frontières HOMO et LUMO des molécules inhibitrices.	106
Figure V.3: Étiquetage des atomes du PVP (a) et du PVP-I (b)	107
Figure V.4: Régions caractérisant l'électrophile et la nucléophile	113

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Les efficacités des différents PVP dans différents milieux pour différents types d'acier	14
Tableau II. 1: Composition chimique d'acier au carbone	18
Tableau II.2: Propriétés physico-chimique des acides	19
Tableau III.A.1: Paramètres de corrosion de l'acier au carbone en fonction de la concentration dans différents milieux corrosifs.	23
Tableau III.A.2: L'efficacité d'inhibition, milieu corrosif, concentration et type du métal pour les PVP étudiés.	27
Tableau III.A.3: Efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion en présence des différentes tailles de PVP et monomère dans le HClO ₄ 1 M.	29
Tableau III.A.4: Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone en absence et en présence de PVP dans HClO ₄ 1 M.	38
Tableau III.A.5: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des cinq inhibiteurs sur l'acier au carbone à différentes températures dans HClO ₄ 1 M.	43
Tableau III.A.6: Les coefficients de corrélation pour les isothermes d'adsorption de poly(vinylpyrrolidone).	45
Tableau III.A.7: Paramètres de synergie pour différentes concentrations en PVP58000 à différentes températures.	46
Tableau III.B.1: Efficacité d'inhibition du PVP-I en fonction de la température.	49
Tableau III.B.2: Valeurs de E _a et de ΔH _a de la dissolution d'acier au carbone dans le HClO ₄ 1 M en absence et en présence du PVP-I.	53
Tableau III.B.3: Paramètres d'adsorption de l'acier au carbone a différentes températures.	55
Tableau III.C.1: Efficacités inhibitrices du PVP-I pour différentes concentrations et à différentes températures dans différents milieux.	59
Tableau III.C.2: Efficacités d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier au carbone en présence du PVP-I.	60
Tableau III.C.3: Les énergies d'activations pour la dissolution de l'acier au carbone dans différents milieux en présence et en absence d'inhibiteur.	62
Tableau III.C.4: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du PVP-I dans différents milieux.	63
Tableau IV.1: Facteurs et domaine d'étude.	84
Tableau IV.2: Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle	85
Tableau IV.3: Résultats des expériences réalisées pour les inhibiteurs de corrosion PVP et PVP-I	88
Tableau IV.4: Valeurs des coefficients de la PVP58000 et de la PVP-I	90
Tableau IV.5: Matrices des expériences en variables naturelles du PVP et PVP-I	89
Tableaux IV.6: Les résultats de Q2 et R2	90
Tableau V.1: E _{HOMO} , E _{LUMO} , le gap (ΔE) et E(%)	104
Tableau V.2: La dureté, la mollesse et l'efficacité inhibitrice	109
Tableau V.3: L'électronégativité, la fraction des électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal et l'efficacité.	110
Tableau V.4: Indices Fukui (f^-) et DFT (N_k) des atomes sélectionnés pour la PVP	115
Tableau V.5: Indices de Fukui (f^-) et (N_k) des atomes sélectionnés pour la povidone iodée	115

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion est la cause principale de la dégradation des structures métalliques et les alliages qui entraînent des problèmes économiques en termes de pollution de l'environnement, de sécurité, de réparation et de remplacement [1, 2]. Dans l'industrie, les matériaux en acier au carbone sont largement utilisés en raison de leur disponibilité et leurs coûts relativement faibles par rapport aux métaux inoxydables [3].

Les solutions acides sont souvent utilisées comme moyen de nettoyage ou de décapage, et dans l'élimination des dépôts locaux [4]. L'agressivité de ces solutions acides conduit à utiliser les inhibiteurs de corrosion nécessaire pour limiter la détérioration des matériaux métalliques.

L'inhibiteur est un composé chimique qui peut être ajouté au milieu en petites quantités pour réduire la vitesse de corrosion du matériau [5] comme il peut être utilisé pour la protection permanente des composants et la protection temporaire, notamment lorsque les composants sont particulièrement sensibles à la corrosion, où sont exposés à un environnement très corrosif [6].

La méthode la plus économique et la plus efficace consiste à utiliser des inhibiteurs [7]. L'efficacité des inhibiteurs de corrosion dépend de divers paramètres, tels que: le milieu corrosif, le pH, la température, le temps d'immersion, la composition du métal et les performances des inhibiteurs de corrosion [8].

L'utilisation des polymères, comme inhibiteurs ont une excellente résistance à la corrosion et ont été largement appliqués dans l'industrie [9-11].

La povidone notée PVP est l'un des matériaux utilisé comme inhibiteur de la corrosion dans le HCl, le H_3PO_4 , le H_2SO_4 , le HNO_3 et le $HClO_4$ [12-14].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'efficacité des PVP de différentes tailles dans divers milieux acides et de voir l'effet de synergie avec l'iodure de potassium. Pour bien vérifier l'effet de l'iode, la PVP-I nommée la povidone iodée a été étudiée contre la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu d'acide perchlorique en variant le temps d'immersion, la concentration et la température. Des analyses de surface ont été effectuées sur les surfaces corrodées par microscopie électronique à balayage. La chimie théorique, y compris les calculs de chimie quantique, s'est révélée être un outil très puissant pour expliquer la relation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice [15]. Un plan d'expérience s'est avéré nécessaire pour tirer les valeurs des efficacités inhibitrices non testées dans un large domaine de concentration, de température, temps et taille du polymère.

INTRODUCTION GENERALE

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

- ***Le chapitre 1*** est consacré à une mise au point bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et les différents inhibiteurs utilisés.
- ***Dans le chapitre 2*** nous présentons le matériel utilisé et les techniques employées.
- ***Le chapitre 3*** est consacré aux résultats gravimétriques de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans les milieux acides pour différentes tailles de PVP et aussi pour la PVP-I dans le milieu perchlorique une fois molaire. Les discussions et les interprétations sont aussi rapportées dans ce chapitre.
- ***Dans le chapitre 4*** nous étudions la représentation mathématique et graphique des résultats expérimentaux afin de déterminer les zones d'intérêt. Ce qui permet de décrire la corrélation entre tous les paramètres mis en jeu puis de les optimiser.
- ***Le chapitre 5*** décrit les ressources de la chimie quantique utilisées pour montrer la corrélation entre la structure moléculaire de l'inhibiteur et son efficacité. La méthode DFT / B3LYP / 6-31G (d, p) a été utilisée pour calculer les paramètres chimiques quantiques.
- ***Conclusion générale et perspectives***

Références

1. Patni, N., S. Agarwal, and P. Shah, Greener approach towards corrosion inhibition. *Chinese Journal of Engineering*, 2013. **2013**: p. 1-10.
2. Popoola, L.T., et al., Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2013. **4**(1): p. 1-15.
3. Mutahhar, F., et al., Mechanistic modeling of erosion-corrosion for carbon steel. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, 2017: p. 749-763.
4. Attar, T., A. Benchadli, and E. Choukchou-Braham, Corrosion inhibition of carbon steel in perchloric acid by potassium iodide. *Inter. J. Adv. Chem*, 2019. **7**: p. 35-41.
5. Benchadli, A., T. Attar, and E. Choukchou-Braham, Corrosion inhibition of carbon steel (XC 38) in hydrochloric acid by potassium iodide. *Journal of Advanced Research in Science and Technology*, 2018: p. 5(2): p. 834-844.
6. Jüttner, K., *Proceedings of the 7th European Symposium on Corrosion inhibitors–Vol. 1 and 2. 153rd Manifestation of the European Federation of Corrosion, University of Ferrara, Italy 1990. Preis: 200,000 Lire (einschl. Versandkosten per Luftpost); Bezugsadresse: Università degli Studi di Ferrara, Ufficio Economato, Via Savonarola, N9, I-44100 Ferrara, Fax 0039 5 32 9041 48, 1991, Wiley Online Library.*
7. Al-Otaibi, M., et al., Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014. **7**(3): p. 340-346.
8. Attar, T., L. Larabi, and Y. Harek, Inhibition effect of potassium iodide on the corrosion of carbon steel (XC 38) in acidic medium. *Adsorption*, 2014. **323**(3.39625): p. 1.22182.
9. Al Juhaiman, L.A., Polyvinyl pyrrolidone as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016. **11**(3): p. 2247-2262.
10. Dagdag, O., et al., Epoxy pre-polymers as new and effective materials for corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium: Computational and experimental studies. *Scientific reports*, 2019. **9**(1): p. 1-14.
11. Branzoi, F., et al., The inhibition action of some organic polymers on the corrosion carbon steel in acidic media. *Chemical Papers*, 2020. **74**(12): p. 4315-4335.
12. Valbon, A., M.A. Neves, and A. Echevarria, Anticorrosive Effect of PVP 40000 Against AISI 1020 Carbon Steel in HCl. *Materials Research*, 2018. **21**(6).
13. Jianguo, Y., et al., Polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as inhibitors for the corrosion of a low carbon steel in phosphoric acid. *Corrosion Science*, 1995. **37**(6): p. 975-985.
14. Nwanonenyi, S., et al., Inhibition of Carbon Steel Corrosion in 1 M H₂SO₄ Using Soy Polymer and Polyvinylpyrrolidone. *Chemistry Africa*, 2019. **2**(2): p. 277-289.
15. Umoren, S., U. Eduok, and M. Solomon, Effect of polyvinylpyrrolidone–polyethylene glycol blends on the corrosion inhibition of aluminium in HCl solution. *Pigment & Resin Technology*, 2014.

CHAPITRE : I

Généralités sur la corrosion et les polyvinylpyrrolidone (s)

I.1. Définition de la corrosion

La corrosion est causée par les effets chimiques ou électrochimiques de l'environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans tous les domaines, en particulier dans l'industrie. Elles peuvent entraîner des arrêts de production, le remplacement de pièces corrodées, des accidents et des risques de pollution. Ceci est fréquent et a parfois de graves conséquences économiques.

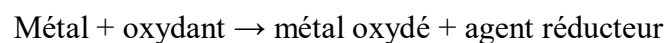
La corrosion est un processus chimique complexe. Cependant, il existe un certain nombre de techniques qui peuvent atténuer ce phénomène et ainsi prolonger la durée de vie des tuyaux en fonte.

I.2. Modes de corrosion

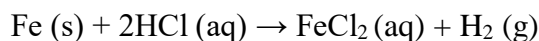
La corrosion est une réaction inter-faciale irréversible d'un matériau avec son environnement, ce qui conduit à la consommation du matériau ou sa dissolution dans une composante de l'environnement. Les produits peuvent être liquides, solides ou gazeux. La nature physique et chimique de ces produits est importante dans le sens qu'elle influe sur la vitesse de la corrosion. La corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [1-2].

I.3. Réactions de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction des oxydants:

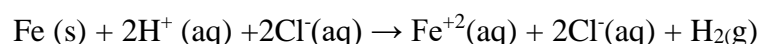


Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction suivante:

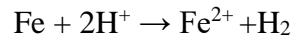


En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique.

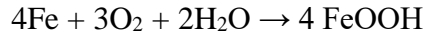
On peut donc aussi écrire :



Dans ce cas, l'oxydant est le solvaté de proton H^+ (solution aqueuse). Les produits de la réaction sont des ions ferreux solvatés ($\text{Fe}^{2+} \text{ (aq)}$) et de l'hydrogène ($\text{H}_2 \text{ (g)}$). Pour plus de simplicité, nous plaçons généralement un index indiquant la phase. De plus, puisque les ions chlorures ne participent pas directement à la réaction.



Dans les environnements neutres et alcalins, la corrosion des métaux est généralement attribuée à la réaction des métaux avec l'oxygène. Par exemple, en présence d'humidité, le fer se corrode et forme de la rouille, FeOOH:



L'oxygène aide également à corroder les métaux dans les milieux acides. Cependant, sa concentration est bien inférieure à celle des protons, de sorte que son effet est souvent ignoré. L'équation précédente montre également la présence de l'eau, car en absence d'humidité, l'oxygène gazeux n'est qu'un agent de gravure à des températures élevées (quelques centaines de degrés celsius). Par conséquent, il existe une différence entre la corrosion humide ou à température ambiante et la corrosion sèche ou à haute température.

I.4. Types de corrosion

La corrosion de métaux ou alliages peuvent avoir différentes formes: uniforme, locale, etc. La corrosion peut être réalisée selon différents procédés, chacun représentant un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion biochimique [3].

I.4.1. Corrosion chimique

Elle peut être causée par des milieux atmosphériques (oxygène, humidité du dioxyde de carbone, dioxyde de soufre et autres produits industriels). Ce type de corrosion comprend généralement un processus de conversion d'un métal en oxyde en formant une couche de surface. La corrosion chimique n'implique pas le passage du courant [4].

I.4.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique se caractérise par la corrosion de métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissout. Ce phénomène se produit chaque fois qu'il existe une hétérogénéité dans l'un des composants de la paire formée par le métal et le réactif, entraînant la formation d'une batterie ou d'une micro batterie, où l'anode et la cathode sont sur la même partie métallique. La corrosion de la partie anodique s'accompagne d'un courant à travers l'électrolyte, de l'anode à la cathode [5].

I.4.3. Corrosion biochimique

Cette forme d'attaque peut être identifiée par certaines caractéristiques, selon que les microorganismes agissent sur le processus de corrosion d'une ou de plusieurs manières:

- En agissant directement sur la vitesse de réaction de l'anode ou de la cathode.
- En créant un environnement corrosif.
- Promouvoir la production de cellules électrolytiques en surface grâce à la croissance et à la reproduction des micro-organismes.

I.4.4. Classification des différentes formes de corrosion

- Corrosion uniforme

La corrosion peut être généralisée sur toute la surface du matériau qui joue le rôle à la fois d'anode et de cathode et on l'appelle corrosion uniforme, soit c'est une corrosion localisée dans le cas où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau [6].

- Corrosion localisée

Elle représente 95% des formes d'attaque, c'est la forme la plus destructive, elle se manifeste dans le cas où le système présente une inhomogénéité soit du métal, soit du milieu d'applications [7].

La corrosion localisée englobe plusieurs classes suivant le type de l'inhomogénéité du système (métal/milieu agressif), nous pouvons subdiviser la corrosion localisée en huit types:

- ✓ La corrosion galvanique (corrosion bimétallique): comme son nom l'indique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. Un des métaux sera oxydé (sites anodiques) tandis que l'autre sera réduit (sites cathodiques). C'est le premier (le moins noble des deux) qui sera corrodé.
- ✓ La corrosion cavernueuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.
- ✓ La corrosion par piqûres: C'est la forme la plus destructive, elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion.

- ✓ La corrosion sélective est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.
- ✓ La corrosion inter granulaire est une attaque préférentielle aux joints de grains du métal. Souvent, il y a une précipitation au niveau du joints de grains.
- ✓ La corrosion érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.
- ✓ La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.
- ✓ La corrosion fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire.

I.5. Facteurs influençant la corrosion

Le comportement d'un matériau vis-à-vis de la corrosion dépend de plusieurs facteurs :

- La composition du métal (structure métallurgique, composition chimique...).
- La composition chimique de l'environnement.
- Les sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement...).
- Les paramètres physiques (température, concentration...etc.).

I.6. Protection contre la corrosion

Pour résister à la corrosion, il ne suffit pas de choisir uniquement des matériaux présentant une bonne résistance à un certain milieu, toutes les interactions électrochimiques, mécaniques et physiques pouvant affecter le comportement du système métal/média doivent également être prises en compte. En termes de protection contre la corrosion, le matériau lui-même (choix judicieux, forme adaptée, en fonction des contraintes de l'application, etc.), la surface du matériau (peinture, tout type de traitement), etc. Ou l'environnement en contact avec le matériau [8].

I.7. Les inhibiteurs

L'inhibiteur de corrosion est un composé qui est ajouté à un milieu corrosif à faible concentration, ce qui peut ralentir ou arrêter le processus de corrosion des métaux en contact avec le milieu [9].

Les inhibiteurs doivent répondre à de nombreuses exigences:

- Réduire le taux de corrosion du métal tout en conservant les propriétés physiques et chimiques du métal.
- Stable en présence d'autres composants du milieu, en particulier aux oxydants et aux températures d'utilisation.
- Efficace à faibles concentrations.
- Répond aux normes non toxiques.

Plus de 1100 inhibiteurs de corrosion sont disponibles pour l'industrie [10]. Les inhibiteurs (ou mélanges d'inhibiteurs) peuvent être utilisés comme seul moyen de protection ou :

- Comme protection permanente; ensuite, l'inhibiteur de corrosion permet l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions de résistance à la corrosion satisfaisantes.
- Comme protection temporaire lors de pièces ou dispositifs particulièrement sensibles à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage), même lorsque les pièces sont soumises à un traitement très strict (perçage, taraudage, filetage) [11].

I.8. Classification des inhibiteurs selon la nature des molécules de l'inhibiteur

- **Les inhibiteurs inorganiques**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide [12]. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition.

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un coté néfaste pour l'environnement.

- **Les inhibiteurs organiques**

Un grand nombre de substances organiques peuvent être trouvées comme inhibiteurs de solutions acides, comme les aromatiques et les macromolécules à chaînes linéaires ou ramifiées [13]. Leur efficacité dépend notamment de leur structure moléculaire et de leur concentration. Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs comprennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement grande, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile (ou -NH₂ (Amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle)). Les molécules se lient à la surface par le biais de leurs groupes fonctionnels, tandis que leur plus grande partie non polaire bloque

partiellement la surface active [14]. L'effet inhibiteur de ces composés organiques est généralement indépendant des processus de corrosion anodique et cathodique et est lié à la formation par adsorption de barrières plus ou moins continues, mais l'épaisseur plus fine empêche la solution de pénétrer à la surface du métal [15].

I.9. Effet synergétique sur l'inhibition de la corrosion de l'acier

L'effet inhibiteur de la corrosion peut être amélioré par la présence de plusieurs inhibiteurs ou par l'ajout de certains composés (molécules ou ions) au milieu corrosif. L'influence de l'ion iodure a été écrite J. Berer, et al [16].

La synergie est le résultat de l'action des deux inhibiteurs de la solution. L'effet inhibiteur est meilleur que les deux inhibiteurs utilisés seuls [17].

L'ajout d'ions halogénures à des solutions corrosives est une méthode pratique et couramment utilisée pour améliorer les performances d'inhibition des composés organiques [18].

La co-adsorption de deux molécules ou plus, en d'autres termes, l'effet synergique sur l'inhibiteur, indique que les performances de l'inhibiteur de corrosion sont améliorées lorsqu'une petite quantité d'autres substances sont présentes dans le milieu corrosif. Ce phénomène est considéré comme un moyen efficace pour obtenir de meilleures performances ou réduire la quantité des inhibiteurs utilisés [19].

Généralement, la présence d'ions halogénures dans les milieux acides augmente en synergie avec l'effet inhibiteur de certains composés organiques. Des rapports antérieurs indiquent que les effets inhibiteurs des ions halogénures et des composés organiques dans les milieux acides augmentent dans l'ordre suivant $I^- > Br^- > Cl^-$ [19].

Par rapport aux autres halogénures, la plus grande influence de l'ion iodure est généralement attribuée à son plus grand rayon ionique, à son hydrophobicité plus élevée et à sa plus faible électronégativité [16].

I.10. Domaine d'application des inhibiteurs

Les différents domaines d'applications des inhibiteurs sont :

- En milieu aqueux :

Les inhibiteurs pour un milieu acide sont utilisés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage.

Les inhibiteurs de milieux neutres sont principalement utilisés pour protéger les circuits de refroidissement.

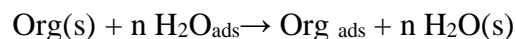
- En milieu organique :

De grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et l'essence et en particulier, les inhibiteurs pour peintures, tels que pigments inorganiques ou tannis.

Enfin, les inhibiteurs des phases gazeuses sont généralement utilisés pour la protection temporaire de divers objets conditionnés lors du transport et du stockage. Ce sont le plus souvent des composés organiques à haute pression de vapeur, notamment certaines amines. Le milieu étudié dans cet ouvrage est un milieu acide; nous nous concentrerons ensuite sur le mode d'action des inhibiteurs dans ce milieu.

I.11. Mécanisme d'adsorption

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer sa vitesse. D'après Bockris [15], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où "n" est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée.

Le nombre "n" est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. L'adsorption de la molécule organique se produit car l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est supérieure à l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau. L'inhibition de la corrosion au moyen de composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- L'étude des isothermes d'adsorption.
- Examen de la surface à l'aide de techniques spécifiques: microscopie électronique à balayage et spectroscopie photo électronique. La connaissance des facteurs qui influencent l'adsorption des inhibiteurs est essentielle pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux types principaux d'interaction, à savoir la physisorption et la chimisorption.

Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [20,21]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté dans la Figure I.1.

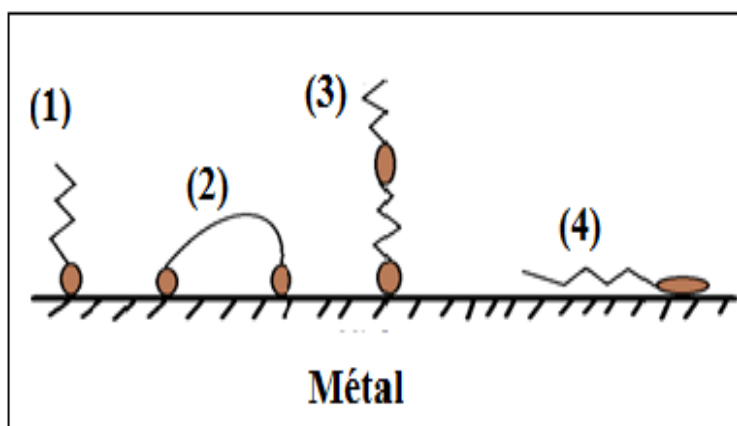


Figure I.1: Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique
(1) Adsorption simple verticale, (2) Chélation de surface, (3) Adsorption multicouche, (4) Adsorption simple horizontale.

I.12. Types d'adsorption

I.12.1. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique conserve l'identité des molécules adsorbées. Elle implique trois types de faiblesse :

- Les forces de dispersion de Van der Waals toujours présentes.
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.
- Les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle sous amines.

En termes d'interaction électrostatique, lorsque les potentiels des molécules organiques ont le même écart par rapport à leurs potentiels de charge nulle respectifs, ils peuvent avoir le même comportement d'adsorption pour deux métaux aux propriétés différentes. Ce comportement a été vérifié par Antropov [22] pour l'adsorption de composés chargés sur le fer et le mercure. L'adsorption des cations inhibiteurs peut se faire en synergie ou en compétition avec des ions halogènes. Dans le cas d'une adsorption coopérative, les cations organiques sont adsorbés sur la surface métallique recouverte par le film d'ions halogène adsorbé. Dans un autre cas, les composés organiques ont remplacé les

molécules d'eau adsorbées et les ont remplacées par des ions halogènes.

L'adsorption physique est un processus relativement rapide, indépendant de la température, et se caractérise par une faible énergie d'adsorption ne dépassant pas la valeur de 20 kJ/mol, ce qui équivaut à la condensation de gaz.

I.12.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Au contraire, l'adsorption chimique consiste en l'association d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, et comme elles sont basées sur une énergie de liaison plus élevée, elles forment une liaison chimique plus stable. Les substances chimiques s'accompagnent de changements profonds dans la distribution de charge des molécules adsorbées. La chimisorption est généralement un mécanisme irréversible. La chimisorption est caractérisée par une chaleur d'absorption plus élevée, allant de 40 à 100 kJ/mol, conduisant à l'établissement de liaisons fortes. L'interaction entre la molécule inhibitrice et le métal se produit par transfert de charge ou partage d'électrons entre la molécule inhibitrice et l'orbitale insaturée «d» sur la surface métallique. Cela permet de former des liaisons coordonnées ou des liaisons covalentes. Les liaisons multiples, la présence d'hétéroatomes et la présence de substituant qui confèrent des effets donneurs favoriseront le transfert d'électrons [23, 24].

I.13. Influence de la densité électronique

L'inhibition dans les milieux acides implique généralement une chimisorption des inhibiteurs. Plus les atomes fonctionnels tendent à former des liaisons avec les métaux, plus l'inhibiteur est efficace. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par des atomes fonctionnels, l'efficacité d'inhibition est inversement proportionnelle à l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [25, 26].

I.14. Les inhibiteurs utilisés dans ce travail

Généralement, pour chaque matériau, il existe une série d'inhibiteurs, ces derniers sont propices à une protection anticorrosion satisfaisante. Parmi les différents types d'inhibition qui ont été utilisés, les polymères hydrosolubles ont suscité un grand intérêt, notamment les polymères aminés, du fait de l'existence de doubles pics libres au niveau atomique, ils ont un effet significatif sur le fer dans les solutions acides [27]. Dans la plupart des cas, l'effet inhibiteur du polymère est lié à divers centres actifs d'adsorption, tels que des cycles et des hétéroatomes, tels que l'oxygène et l'azote.

L'utilisation des inhibiteurs à base du polyvinylpyrrolidone peuvent être une solution alternative, ce dernier peut former un film protecteur qui développe l'inhibition de la corrosion et de ralentir la vitesse d'inhibition [28].

1- Polyvinylpyrrolidone

La povidone ou poly (N-vinylpyrrolidone) notée PVP est un polymère synthétique non ionique amorphe et soluble dans l'eau, biocompatible et non toxique

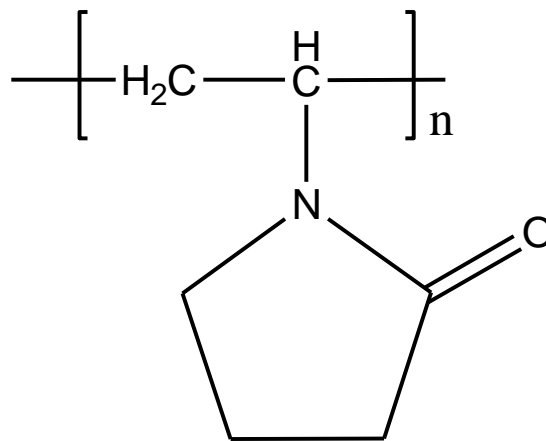


Figure I.2: Structure chimique de PVP

Son homopolymère est le 1-vinyl-2-pyrrolidone. La poly(N-vinylpyrrolidone) a été développée pour la première fois en Allemagne en 1930. La PVP trouve de nombreuses applications dans ce domaine comme : médicale, pharmaceutique, électronique, cosmétique, environnement, alimentaire, textiles, peintures, adhésifs, l'industrie du papier et corrosion.

2- La Povidone iodée

La povidone iodée ou poly(N-vinylpyrrolidone) iodé est notée PVP-I. Elle est composée d'iode et de polyvinylpyrrolidone (PVP). Elle est soluble dans l'eau, très connue sous la marque Bétadine. Elle est utilisée comme antiseptique pour prévenir ou tuer les bactéries et les virus. Elle est appliquée sur les brûlures, les plaies superficielles et le traitement des maladies de la peau et des muqueuses pouvant entraîner une infection. La povidone iodée est également utilisée dans les hôpitaux pour les soins pré et postopératoires. Elle peut être utilisée pure et parfois diluée dans du sérum physiologique stérile [29, 30].

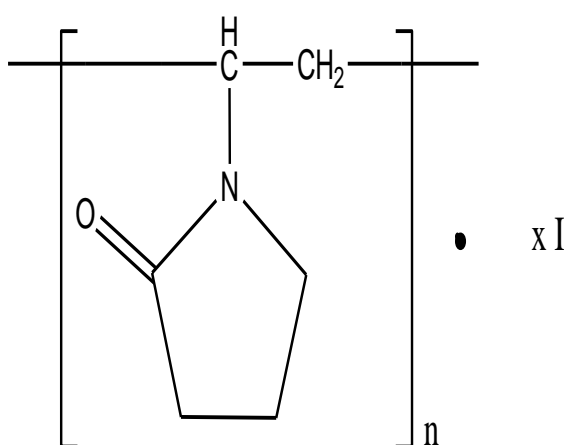


Figure I.3: Structure chimique PVP-I

A notre connaissance, la povidone iodée n'a jamais été utilisée pour la protection contre la corrosion.

I.15. Rappels bibliographiques sur le Polyvinylpyrrolidone et ses dérivés utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

L'effet des composés dérivés du PVP sur le comportement à la corrosion de l'acier dans les solutions acides a été bien étudié [31-38]. Il a été montré que les propriétés protectrices de ces composés dépendent de leur capacité à réduire le taux de corrosion.

Tableau I.1: Les efficacités des différents PVP dans différents milieux pour différents types d'acier

Inhibiteur	Milieu acide	Électrodes	E%	Réfs
PVP	1,0 M H ₂ SO ₄	Acier au carbone	84,36	[31]
PVP40000	0,5 M HCl	Acier au carbone	89,00	[32]
PVP8000	2,0 M HCl	Acier au carbone	82,80	[33]
PVP44000	1,0 M HCl	Aluminium	75,00	[34]
PVP44000	0,5 M H ₂ SO ₄	Acier doux	67,00	[35]
PVP	1,0 M H ₂ SO ₄	Acier doux	55,00	[36]
PVP	0,5 M HCl	Alliage d'aluminium	60,00	[37]
PVP	2,0 M HCl	Aluminium	58,00	[38]

Le tableau I.1 regroupe quelques études concernant les polyvinylpyrrolidones pour protéger l'acier de la corrosion dans les milieux acides. L'efficacité du PVP varie en fonction du milieu, de la concentration et la taille d'inhibiteur et de la nature du métal.

Références

1. Latanision, R., *Current and projected impact of corrosion science and engineering. Materials performance*, 1987. **26**(10): p. 9-16.
2. O'Neal Jr, C. and R.N. Borger. *Corrosion inhibiting synergism by triazoles in aqueous multimetal systems. in SPE Oilfield Chemistry Symposium*. 1975. Society of Petroleum Engineers.
3. Tsuji, N., K. Nozawa, and K. Aramaki, *Ultrathin protective films prepared by modification of an N, N-dimethylalkylamine monolayer with chlorosilanes for preventing corrosion of iron. Corrosion science*, 2000. **42**(9): p. 1523-1538.
4. Khaled, K. and N. Hackerman, *Investigation of the inhibitive effect of ortho-substituted anilines on corrosion of iron in 0.5 M H₂SO₄ solutions. Materials chemistry and physics*, 2003. **82**(3): p. 949-960.
5. Migahed, M., et al., *Corrosion inhibition of carbon steel in acid chloride solution using ethoxylated fatty alkyl amine surfactants. Journal of applied electrochemistry*, 2006. **36**(4): p. 395-402.
6. Neil, W. and C. Garrard, *The corrosion behaviour of aluminium-silicon carbide composites in aerated 3.5% sodium chloride. Corrosion science*, 1994. **36**(5): p. 837-851.
7. Bakos, I. and S. Szabo, *Corrosion behaviour of aluminium in copper containing environment. Corrosion science*, 2008. **50**(1): p. 200-205.
8. Bentiss, F., et al., *The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative. Corrosion science*, 1999. **41**(4): p. 789-803.
9. Törnkvist, C., et al., *Methyl substitution in benzotriazole and its influence on surface structure and corrosion inhibition. Journal of the Electrochemical Society*, 1989. **136**(1): p. 58.
10. Muralidharan, S., et al., *Polyamino-benzoquinone polymers: a new class of corrosion inhibitors for mild steel. Journal of the Electrochemical Society*, 1995. **142**(5): p. 1478.
11. Murakawa, T. and N. Hackerman, *The double layer capacity at the interface between iron and acid solutions with and without organic materials. Corrosion science*, 1964. **4**(1-4): p. 387-396.
12. El-Sherbini, E.F., et al., *Electrochemical behavior of tin in sodium borate solutions and the effect of halide ions and some inorganic inhibitors. Corrosion science*, 2006. **48**(8): p. 1885-1898.
13. Lewis, G., *The corrosion inhibition of copper by benzimidazole. Corrosion science*, 1982. **22**(6): p. 579-584.
14. Chin, R.J. and K. Nobe, *Electrochemical characteristics of iron in H₂SO₄ containing benzotriazole. Journal of the Electrochemical Society*, 1971. **118**(4): p. 545.
15. Bockris, J., *Studies in fundamental chemistry of fuel cell reactions Quarterly progress report, 1 Oct.-31 Dec. 1965*. 1965.
16. Berer, J., et al., *Métallurgie générale, 2ème édition, Ed, 1984, MASSON, 1984, Paris. PP. 389*.
17. Ajmal, M., J. Rawat, and M. Quraishi, *Thioamidines as novel class of corrosion inhibitors. British Corrosion Journal*, 1999. **34**(3): p. 220-224.
18. Bentiss, F., et al., *Effect of iodide ions on corrosion inhibition of mild steel by 3,5-bis (4-methylthiophenyl)-4H-1, 2, 4-triazole in sulfuric acid solution. Journal of applied electrochemistry*, 2002. **32**(6): p. 671-678.
19. Feng, Y., et al., *The synergistic effects of propargyl alcohol and potassium iodide on the inhibition of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution. Corrosion science*, 1999. **41**(5): p. 829-852.
20. Zucchi, F., G. Trabanelli, and G. Brunoro, *The influence of the chromium content on the inhibitive efficiency of some organic compounds. Corrosion science*, 1992. **33**(7): p. 1135-1139.
21. Thomas, J., *Proceedings of the Fifth European Symposium on Corrosion Inhibitors*. 1980.

22. Antropov, L. *Introduction The aim of the paper is:(i) to consider a new method of study of the inhibitors of metallic corrosion; and (ii) to discuss some salient points of a new method of protection of metals from.* in *First International Congress on Metallic Corrosion: London, 10-15 April, 1961. 1962. Butterworths.*
23. McCafferty, E., *Corrosion control by coating.* Science Press, Princeton, NJ, 1979. **279.**
24. Bockris, J., M. Devanathan, and K. Müller. *Adsorption of Clay Mineral Surfaces.* 1963. London: Proc. Roy. Soc.
25. Zhang, D.-q., L.-x. Gao, and G.-d. Zhou, *Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group.* *Corrosion science*, 2004. **46**(12): p. 3031-3040.
26. Tadros, A.B. and B. Abd-el-Nabey, *Inhibition of the acid corrosion of steel by 4-amino-3-hydrazino-5-thio-1, 2, 4-triazoles.* *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 1988. **246**(2): p. 433-439.
27. Carrol, W., *Organizing Dissent: Contemporary Social Movements in Theory and Practice: Studies in the Politics of Counter-Hegemony.* Toronto: Garamond, 1992.
28. Khamis, E., et al., *Acid corrosion inhibition of nickel by 2-(triphenosphoranylidene) succinic anhydride.* *Corrosion*, 1991. **47**(9): p. 677-686.
29. Umoren, S., U. Eduok, and E. Oguzie, *Corrosion inhibition of mild steel in 1 M H₂SO₄ by polyvinyl pyrrolidone and synergistic iodide additives.* *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2008. **26**(6): p. 533-546.
30. Umoren SA. *Synergistic inhibition effect of polyethylene glycol-polyvinyl pyrrolidone blends for mild steel corrosion in sulphuric acid medium.* *Journal of Applied Polymer Science* 2011;119(4):2072-2084.
31. Nwanonenyi, S., et al., *Inhibition of Carbon Steel Corrosion in 1 M H₂SO₄ Using Soy Polymer and Polyvinylpyrrolidone.* *Chemistry Africa*, 2019. **2**(2): p. 277-289.
32. Valbon, A., M.A. Neves, and A. Echevarria, *Anticorrosive Effect of PVP 40000 Against AISI 1020 Carbon Steel in HCl.* *Materials Research*, 2018. **21**(6).
33. Al Juhaiman, L.A., *Polyvinyl pyrrolidone as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl.* *International Journal of Electrochemical Science*, 2016. **11**(3): p. 2247-2262.
34. Umoren, S., U. Eduok, and M. Solomon, *Effect of polyvinylpyrrolidone–polyethylene glycol blends on the corrosion inhibition of aluminium in HCl solution.* *Pigment & Resin Technology*, 2014.
35. Umoren, S.A., *Synergistic inhibition effect of polyethylene glycol–polyvinyl pyrrolidone blends for mild steel corrosion in sulphuric acid medium.* *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. **119**(4): p. 2072-2084.
36. Umoren, S., U. Eduok, and E. Oguzie, *Corrosion inhibition of mild steel in 1 M H₂SO₄ by polyvinyl pyrrolidone and synergistic iodide additives.* *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2008. **26**(6): p. 533-546.
37. Umoren, S., *Corrosion inhibition of aluminum alloy 3SR in HCl by polyvinylpyrrolidone and polyacrylamide: effect of molecular structure on inhibition efficiency.* *Surface Review and Letters*, 2009. **16**(06): p. 831-844.
38. Umoren, S.A., I.B. Obot, and I.O. Igwe, *Synergistic inhibition between polyvinylpyrrolidone and iodide ions on corrosion of aluminium in HCl.* *The Open Corrosion Journal*, 2009. **2**(1).

CHAPITRE : II

Méthodes et conditions expérimentales

II. 1. Introduction

Plusieurs travaux ont été réalisés sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide par les composés organiques contenant de l'azote et /ou le soufre [1-5]. La plupart des composés étudiés ont manifesté une excellente efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans les milieux considérés. L'utilisation d'un polymère utilisé comme inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide a fait l'objet de cette étude. La détermination des paramètres thermodynamiques relatives aux processus d'adsorption et de dissolution vont être discuté simultanément. L'efficacité des inhibiteurs a été déterminée par la technique gravimétrique. Plusieurs paramètres ont été étudiés tels que l'effet de concentration, température, temps d'immersion et la taille du polymère.

II. 2. Conditions expérimentales

II. 2. 1. Matériau

L'étude a été réalisée sur des matériaux d'acier au carbone. La composition chimique est indiquée dans le tableau II.1. Il s'agit d'un acier non-allié couramment utilisé dans la fabrication de pièces moulées.

Tableau II. 1: Composition chimique d'acier au carbone

Eléments	C	Si	Cu	Cr	Mn	Ni	S	Ti	Co	Fe
Poids en (%)	0,37	0,023	0,16	0,077	0,68	0,059	0,016	0,011	0,009	-

II.2.2.Dispositifs

- ✓ Un bain marie (PHYWE) a été utilisé pour le maintien de l'électrolyte à la température désirée;
- ✓ Des béchers;
- ✓ Fioles;
- ✓ Loupe ;
- ✓ Flacons;
- ✓ Une tronçonneuse à disque en lubrifiant utilisée pour le coupage des échantillons;
- ✓ Pied à coulisse;
- ✓ Pinces;

- ✓ Papiers abrasifs (*SAITAC*) de granulométrie (SiC#400, SiC#600, SiC#800, SiC#1000 et SiC#1200) utilisés pour le polissage des échantillons;
- ✓ Séchoir;
- ✓ Balance de précision *SARTORIUS*;
- ✓ Polisseuse;

II.2.3. Produits utilisés

Les propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés dans cette étude sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau II.2: Propriétés physico-chimique des acides

Acide		M (g/mol)	d	T _F (°C)	T _{éb} (°C)
Chlorhydrique	HCl	36,46	1,19	-30	48
Nitrique	HNO ₃	63,01	1,4	-41,6	121
Sulfurique	H ₂ SO ₄	98,07	1,83	-64	337
Perchlorique	HClO ₄	100,45	1,76	-112	19
Phosphorique	H ₃ PO ₄	97,99	1,88	42,35	213

II. 3. Propriétés de l'inhibiteur PVP

L'inhibiteur est le polyvinylpyrrolidone de différentes tailles: 8000 g/mol, 29000 g/mol, 40000 g/mol et 58000 g/mol ont été utilisés dans cette présente étude et sont notés : PVP8000, PVP29000, PVP40000 et PVP58000, ainsi que leur monomère.

Propriétés physico-chimiques

En raison de la nature de ses unités monomères, le PVP a des propriétés amphiphiles. En fait, la fraction amide est significativement hydrophile et polaire, tandis que le méthylène est hydrophobe. En raison de sa nature amphiphile, le PVP est soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques. Le PVP sous forme solide ou en solution est très stable au stockage dans des conditions normales et présente une bonne résistance chimique.

II.4. Etude de l'effet d'inhibition du povidone iodée

Pour voir l'effet de l'iode sur la chaîne polymérique du poly(vinylpyrrolidone), une étude sur le PVP-I nommé la povidone iodée est réalisée.

II. 5. Préparations des solutions

Le milieu corrosif est une solution: d'acide nitrique 1 M, d'acide sulfurique 0,5 M, d'acide chlorhydrique 1 M et d'acide perchlorique 1 M.

Ces solutions sont obtenues par dilution de l'acide concentré commercial de H_3PO_4 à 85%, H_2SO_4 à 96%, $HClO_4$ à 72%, HCl à 36% et HNO_3 à 69%, avec de l'eau distillée. Tous les acides sont ramenés de Sigma–Aldrich.

II.6. Procédure expérimentale

Différentes concentrations de poly(vinylpyrrolidone) de différentes tailles et la povidone iodée ont été préparées dans un milieu acide 1 M. Après avoir poli les pièces métalliques avec la polisseuse et par les papiers abrasifs allant de 400 SiC# à 1200 SiC#, nous avons calculé les surfaces de chaque côté de la pièce, après les avoir mesurer avec le pied à coulisse. Puis, nous les avons pesés avant chaque essai et par la suite nous avons dégraissé les pièces attachées à un fil avec de l'acétone et de l'eau distillée. Après séchage au séchoir, nous avons introduit ces derniers dans des bouteilles remplies de solution avec un pourcentage d'inhibiteur connue, puis nous les avons mis dans un bain marie pour permettre le maintien à la température désirée.

II.7. Les méthodes d'évaluation de la corrosion

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal. En plus de la méthode d'analyse gravimétrique basée sur la perte de poids, il existe des méthodes électrochimiques avec une excellente sensibilité et précision pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

La mesure de la perte de poids est la première méthode qui étudie l'inhibition de la corrosion des métaux dans les électrolytes. L'avantage de cette méthode est qu'elle est facile à utiliser et ne nécessite pas beaucoup d'équipement, mais ne permet pas d'accéder aux mécanismes impliqués dans le processus de corrosion. Le principe est basé sur la mesure de la perte de poids Δm subie par l'échantillon sur la pièce métallique de surface S pendant le temps t plongé dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion W_{corr} est donnée par l'expression suivante [6]:

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{t.S} \quad (g.h^{-1}.cm^{-2}) \quad (II.1)$$

Δm étant la perte de masse exprimée en g, t le temps de la mesure en heure et, S la surface de l'échantillon en cm^2 .

L'efficacité inhibitrice des composés a été évaluée en mesurant la vitesse de corrosion dû à l'absence (W_{corr}) et à la présence des inhibiteurs (W_{inh}). L'efficacité d'inhibition E (%) est calculée sur la base de la relation suivante:

$$E = \left(1 - \frac{W_{inh}}{W_{corr}}\right) \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Le taux d'inhibition:

$$\theta = \frac{W_{corr} - W_{inh}}{W_{corr}} \quad (\text{II.3})$$

II.8. Techniques d'analyses de surface

Comprendre la structure métallurgique du matériau étudié est la clé pour comprendre les phénomènes de corrosion. Le MEB est la technique utilisée pour la recherche microscopie électronique à balayage [7]. La microscopie électronique à balayage est une technologie de microscope électronique qui utilise le principe de l'interaction des substances électroniques pour générer des images de haute résolution de la surface de l'échantillon. Le MEB est basé sur le travail de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 [8]. Il consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser, et le faisceau d'électrons réémettra certaines particules en conséquence. Ces particules sont analysées par différents détecteurs afin de pouvoir reconstruire une image tridimensionnelle de la surface. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons (Figure II.1), qui interagira avec le matériau. Cette interaction électron-matière entraîne l'émission de particules et de rayonnement. La collecte de différents signaux émis par un détecteur adapté permet d'étudier la morphologie de surface, la microstructure et la composition chimique.

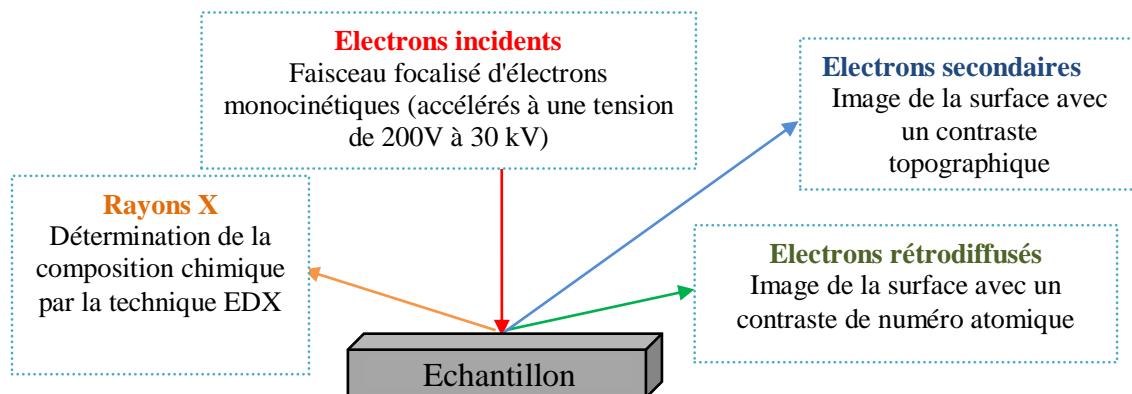


Figure II.1: Explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.

Références

1. Bentiss, F., M. Traisnel, and M. Lagrenee, Influence of 2, 5-bis (4-dimethylaminophenyl)-1, 3, 4-thiadiazole on corrosion inhibition of mild steel in acidic media. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001. **31**(1): p. 41-48.
2. Cruz, J., et al., Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004. **566**(1): p. 111-121.
3. Gerengi, H., K. Schaefer, and H.I. Sahin, Corrosion-inhibiting effect of Mimosa extract on brass-MM55 corrosion in 0.5 M H₂SO₄ acidic media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012. **18**(6): p. 2204-2210.
4. Guo, L., et al., Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms. *Applied surface science*, 2017. **406**: p. 301-306.
5. Raicheva, S., B. Aleksiev, and E. Sokolova, The effect of the chemical structure of some nitrogen-and sulphur-containing organic compounds on their corrosion inhibiting action. *Corrosion Science*, 1993. **34**(2): p. 343-350.
6. Lekmine, F., *Etude de la corrosion sous contraintes dans les pipelines*, 2012, Université de Mohamed Khider Biskra.
7. McMullan, D., *Scanning electron microscopy 1928–1965*. *Scanning*, 1995. **17**(3): p. 175-185.
8. Reimer, L., *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, 2000, IOP Publishing.

CHAPITRE : III

*Inhibition de la corrosion
de l'acier au carbone
dans le milieu acide par
PVP et PVP-I*

Partie A: Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu acide par la PVP de différentes tailles

III.A.1. Introduction

La PVP est un excellent inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone [1]. L'objectif de cette partie est l'étude de l'effet de la taille du PVP sur la corrosion de l'acier au carbone dans différents milieux acides. L'influence de la concentration de l'inhibiteur PVP, le temps d'immersion, la température et la taille du polymère ont été développés, ainsi que l'effet synergique. Une étude thermodynamique sera détaillée pour discuter le processus d'adsorption. L'analyse de surface par microscopie électronique à balayage a été effectuée.

III.A.2. Effet de la nature de l'acide sur la corrosion de l'acier au carbone

Les solutions acides, tels que: le HCl, le HClO₄ et le H₂SO₄ sont les plus largement utilisées en raison de leur nature fortement corrosive pour la plupart des métaux et des alliages, même à de faibles concentrations [2], alors que le HNO₃ et le H₃PO₄ sont explorés dans des cas isolés.

Dans le but d'étudier l'effet de la nature de l'acide sur l'efficacité de l'inhibition de la corrosion et la vitesse de la corrosion, nous avons testé différents acides comme milieu corrosive: l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide perchlorique. Les autres paramètres sont constants T=303 K, C_{inh}=10⁻³ M, le temps d'immersion est de 2 h. Les résultats de l'efficacité et la vitesse de l'inhibition de la corrosion sont donnés dans le tableau III.A.1.

Tableau III.A.1: Paramètres de corrosion de l'acier au carbone en fonction de la concentration dans différents milieux corrosifs.

Milieu	HClO₄	HCl	H₂SO₄	H₃PO₄	HNO₃
Molarité (M)	1	1	0,5	0,33	1
E (%)	80,55	67,74	61,71	34,68	18,01

L'analyse des résultats du tableau III.A.1 montre clairement que l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone en milieu d'acide perchlorique est plus grande par rapport aux autres acides, mais la vitesse de la corrosion dans un milieu d'acide nitrique est plus grande que les autres acides. Les molécules inhibitrices interagissent fortement avec la

surface du métal en présence d'ions perchlorates en raison de la faible capacité de coordination de l'ion perchlorate. Cependant, les ions chlorure, sulfate, phosphate et nitrate, se coordonnent avec la surface du métal, ce qui le rend plus faible pour adsorber les molécules inhibitrices.

La figure III.A.1, montre que l'acide perchlorique est le moins agressif en présence de PVP autant qu'un inhibiteur comparé aux autres milieux testés.

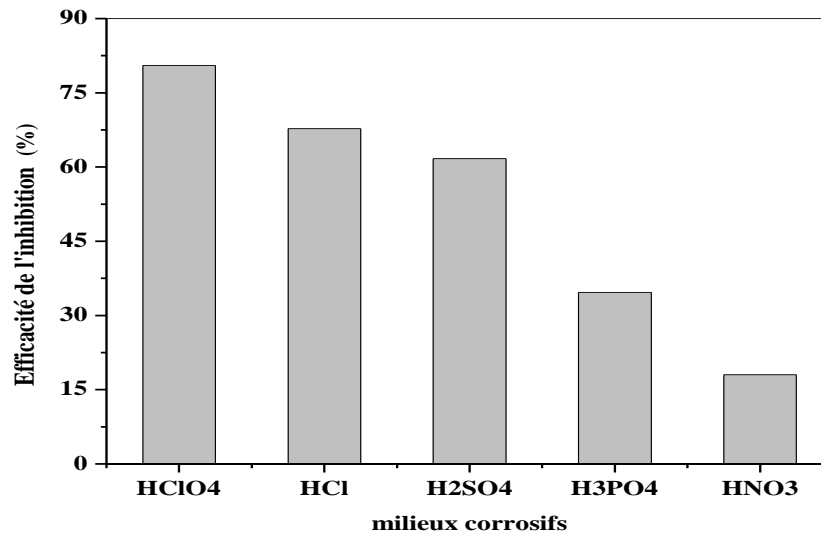


Figure III.A. 1: Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction des différents milieux acides pour l'acier au carbone.
(PVP : 58000 g.mol⁻¹ avec 10⁻³ M pendant 2 h et à 303 K).

L'acide perchlorique qui a donné la meilleure efficacité sera utilisé comme un milieu agressif pour cette étude.

III.A.3. Effet de la concentration

La concentration de l'inhibiteur de corrosion a un effet sur la vitesse de corrosion et son rôle est de comparer l'effet d'inhibition de la corrosion. Elle est déterminée par la mesure de la perte de poids de l'acier au carbone en milieu corrosif à 303 K en présence de PVP. Immerger l'échantillon dans une solution avec une concentration d'inhibiteur de 5×10^{-5} à 5×10^{-3} M pendant 2 heures.

La figure III.A.2 montre la variation de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en fonction de la variation de la concentration pour le polyvinylpyrrolidone de différentes tailles. Une relation proportionnelle entre l'efficacité et la concentration a été remarquée.

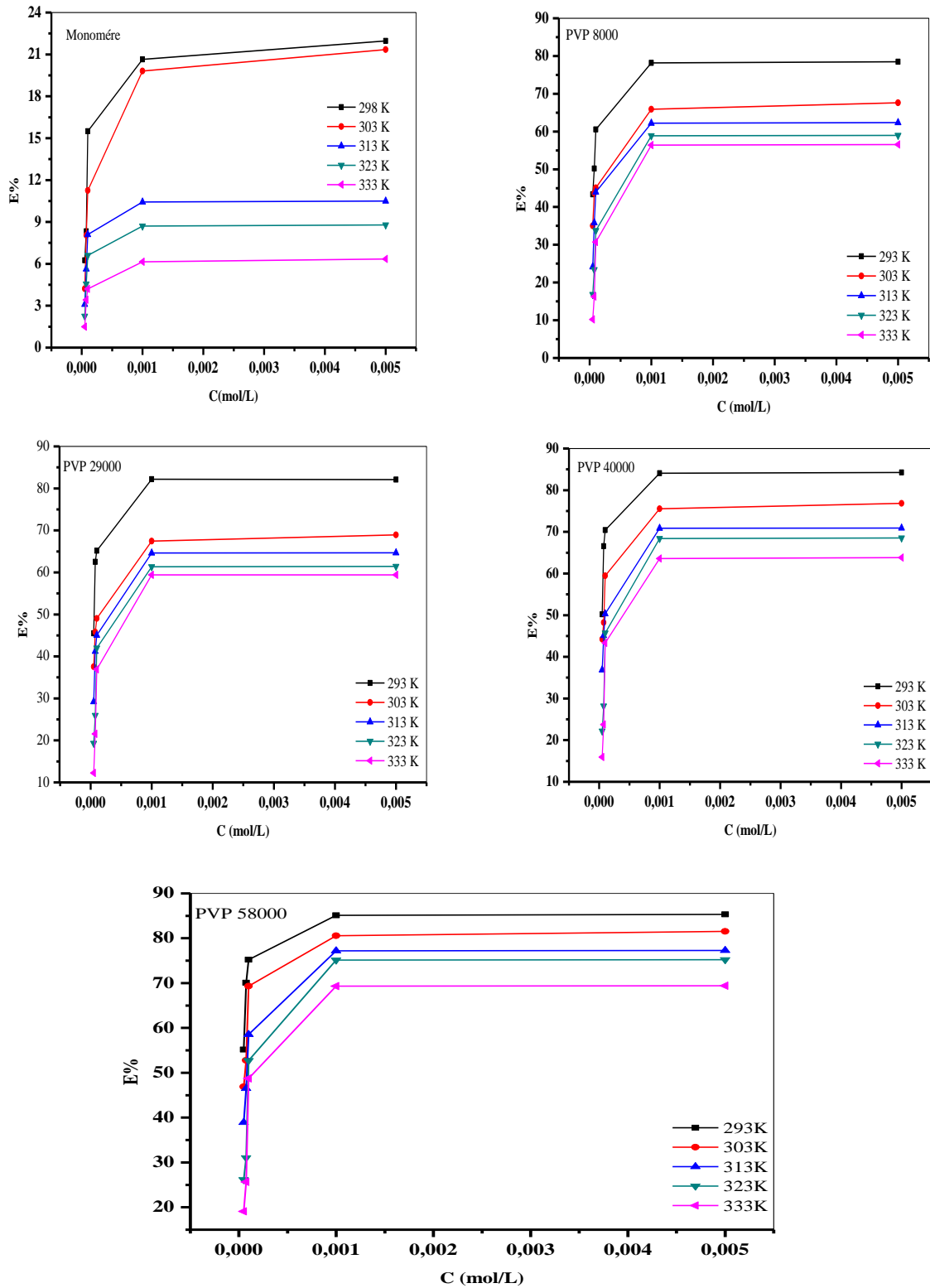


Figure III.A.2: Évolution de l'efficacité de l'inhibiteur PVP en fonction de sa concentration. HClO₄ 1 M après un temps d'immersion de 2 h.

L'efficacité d'inhibition élevée a été obtenue à 10⁻³ M pour la PVP58000, la PVP40000, la PVP29000, la PVP8000 et le monomère atteignant 80,55%, 75,3%, 67,44%, 65,90%

et 19,81% respectivement (Figure III.A.2). Les résultats montrent que plus la chaîne est longue de la PVP et plus la protection est meilleure, en d'autres termes, la surface en acier est couverte.

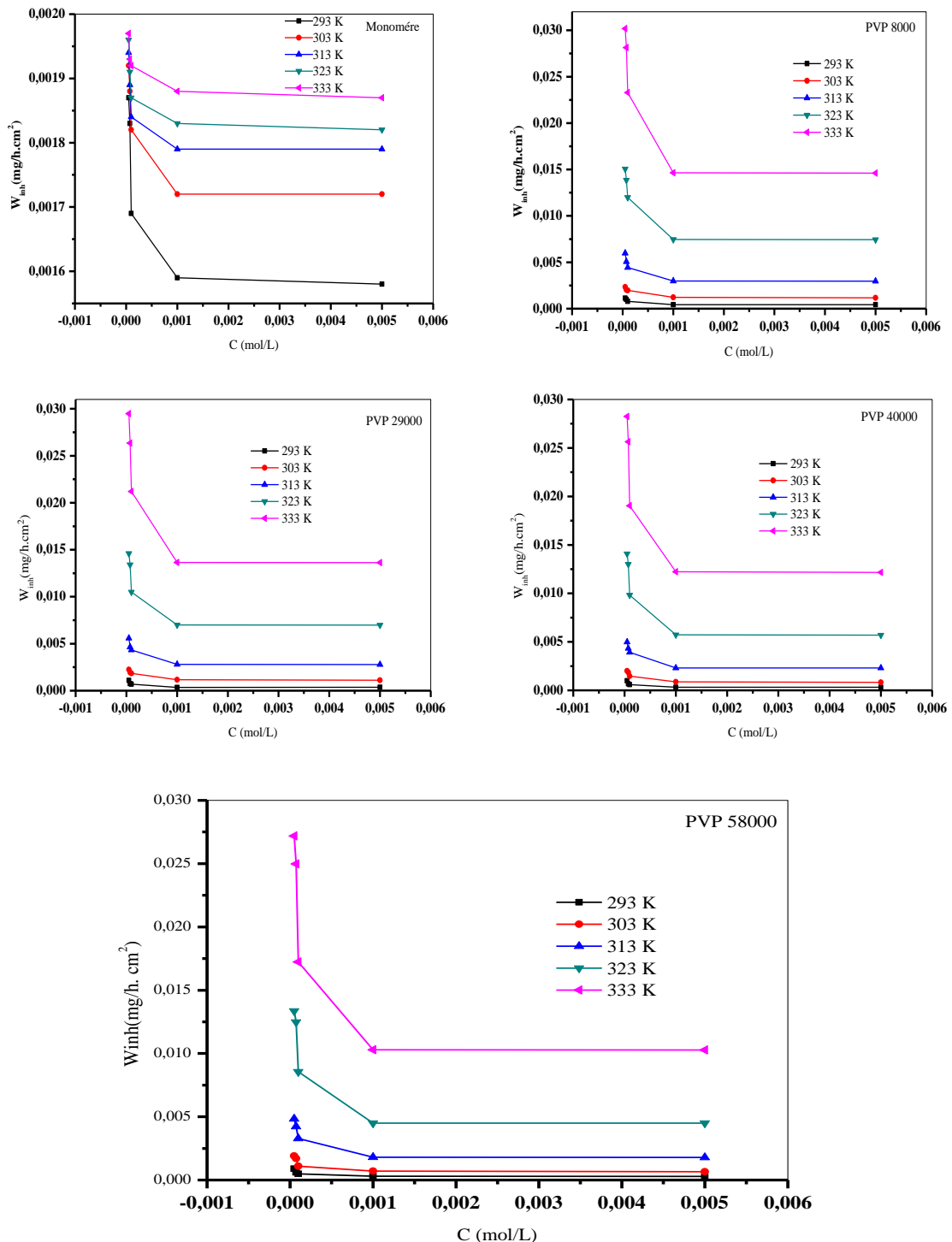


Figure III.A.3: Evolution de la vitesse d'inhibiteur de la corrosion de PVP de différentes tailles en fonction de sa concentration. HClO₄ 1 M après un temps d'immersion de 2 h.

La figure III.A.3 illustre la vitesse de corrosion du PVP de différentes tailles en fonction de la concentration. Une relation inversement proportionnelle entre la vitesse et la

concentration a été remarquée [3, 4]. Il semble que la vitesse de corrosion soit réduite, ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité inhibitrice de la concentration en inhibiteur. Selon Obot et al [4], la diminution de la vitesse de corrosion peut être due à l'adsorption de molécules inhibitrices sur la surface métallique et la couche barrière ou film moléculaire formé entre le métal et le milieu corrosif.

Le tableau III.A.2 rassemble l'efficacité d'inhibition, milieu corrosif, concentration et type du métal pour les PVP.

Tableau III.A.2: L'efficacité d'inhibition, milieu corrosif, concentration et type du métal pour les PVP étudiés.

Inhibiteur	Milieu	$C_{inh}(M)$	Électrodes	E %	Réfs
PVP8000	2 M HCl	$1,0 \times 10^{-3}$	Acier au carbone	86,5-89,5	[5]
PVP10000	7 M H_3PO_4	$5,0 \times 10^{-5}$	Acier au carbone	89	[6]
PVP44000	0,5 M H_2SO_4	$1,0 \times 10^{-4}$	Acier au carbone	67	[7]
PVP40000	0,5 M HCl	$1,0 \times 10^{-7}$	Acier au carbone	89-90	[8]
Monomère	1.M $HClO_4$	$1,0 \times 10^{-3}$	Acier au carbone	19,81	**
PVP8000	1.M $HClO_4$	$1,0 \times 10^{-3}$	Acier au carbone	65,90	**
PVP29000	1.M $HClO_4$	$1,0 \times 10^{-3}$	Acier au carbone	67,44	**
PVP40000	1.M $HClO_4$	$1,0 \times 10^{-3}$	Acier au carbone	75,30	**
PVP58000	1.M $HClO_4$	$1,0 \times 10^{-3}$	Acier au carbone	80,55	**

** présente étude

Le tableau III.A.2 montre que l'efficacité du PVP varie en fonction de la taille de polymère, du type du métal et du milieu agressif.

III.A.4. Effet du temps d'immersion

Afin de déterminer le temps d'immersion optimal, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier au carbone en milieu $HClO_4$ 1 M à différents temps d'immersion (0,5, 1,2, 4, 6 et 24 h) à $T=303$ K et 10^{-3} M en PVP.

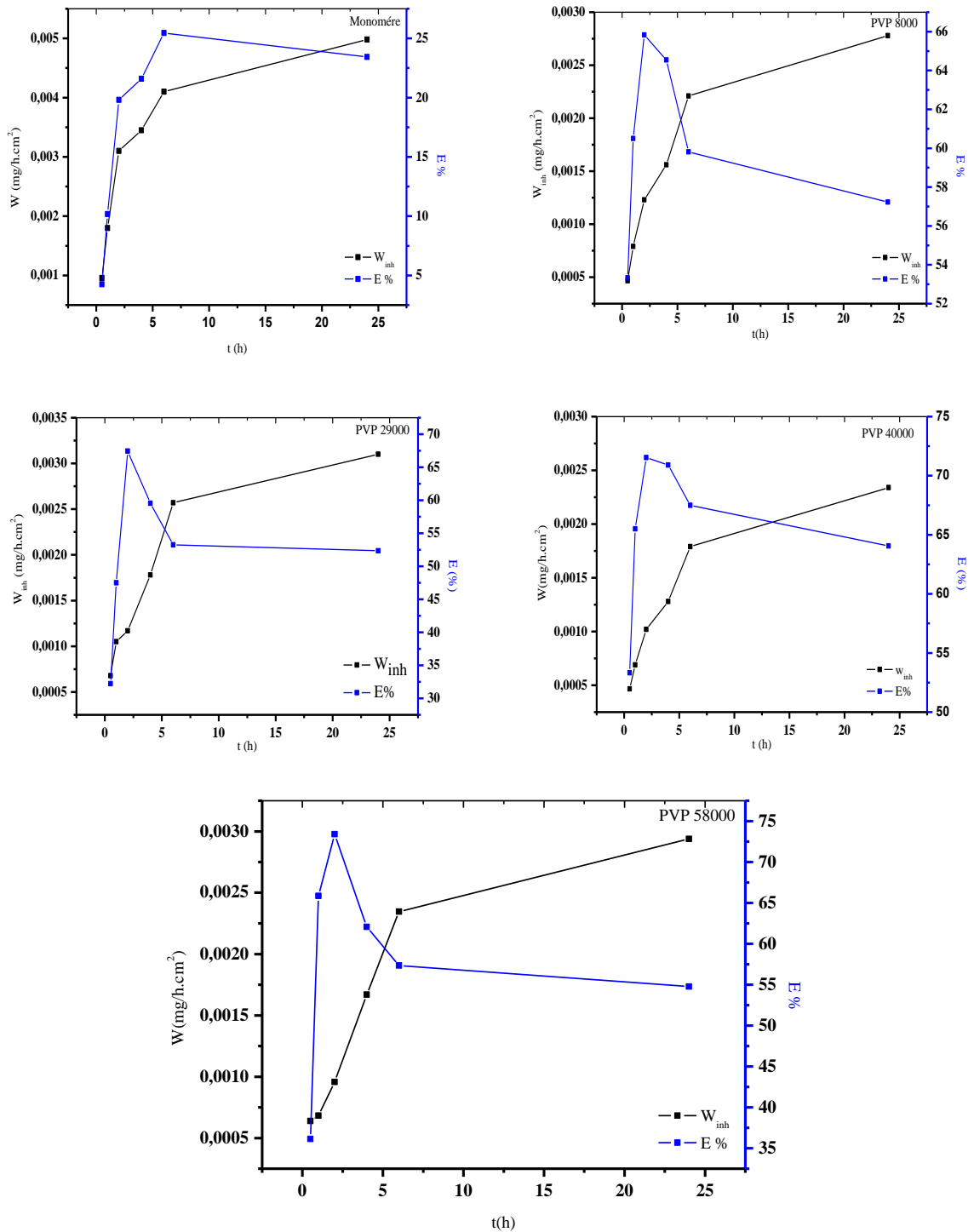


Figure III.A.4: Evolution de l'efficacité de l'inhibition et vitesse d'inhibition en fonction du temps. HClO₄ 1 M à 303 K.

La figure III.A.4 montre que l'efficacité de l'inhibition maximale est de 80,55% a été atteinte à la concentration optimale 10⁻³ M en PVP. L'efficacité d'inhibition est stable jusqu'à la période d'étude de 2 h. Ceci indique que la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable et adhérente. Ceci a été confirmé par le chercheur Vathy [9].

Le facteur influençant sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone est le temps d'immersion, pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier à savoir 0,5 h; 1 h; 2 h; 4 h; 6 h et 24 h dans le milieu HClO_4 1 M et en présence de différentes tailles de PVP à 303 K.

Les résultats obtenus des efficacités inhibitrices de l'acier au carbone dans HClO_4 1 M pour différentes tailles en PVP à une concentration de 10^{-3} M à différents temps d'immersion et à 30 °C sont regroupés dans le tableau III.A.3.

Tableau III.A.3: Efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion en présence des différentes tailles de PVP et monomère dans le HClO_4 1 M.

t (h)	E (%)				
	Monomère	PVP 8000	PVP 29000	PVP 40000	PVP 58000
0,5	04,25	13,33	19,22	25,33	32,50
1	10,17	47,50	60,50	65,50	70,00
2	19,81	65,90	67,44	71,53	80,55
4	21,60	56,54	59,54	68,18	70,90
6	25,45	51,81	53,27	63,63	67,50
24	23,43	50,23	52,34	60,25	64,06

Le tableau III.A. 3 montre que l'efficacité inhibitrice du PVP augmente avec le temps d'immersion jusqu'à atteindre une valeur maximale de 2 heures puis elle se diminue. L'augmentation de l'inhibition du PVP se traduit par la forte adsorption des molécules du PVP sur la surface de l'acier, résultant en une couche plus protectrice. Shriver et Ishtiaque [9, 10] ont expliqué que la diminution de l'inhibition après une longue période d'immersion peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la forme chélaté entre le fer et l'inhibiteur ligand [11, 12]. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que le PVP est un bon inhibiteur pour l'acier au carbone dans la solution acide perchlorique à 1 M.

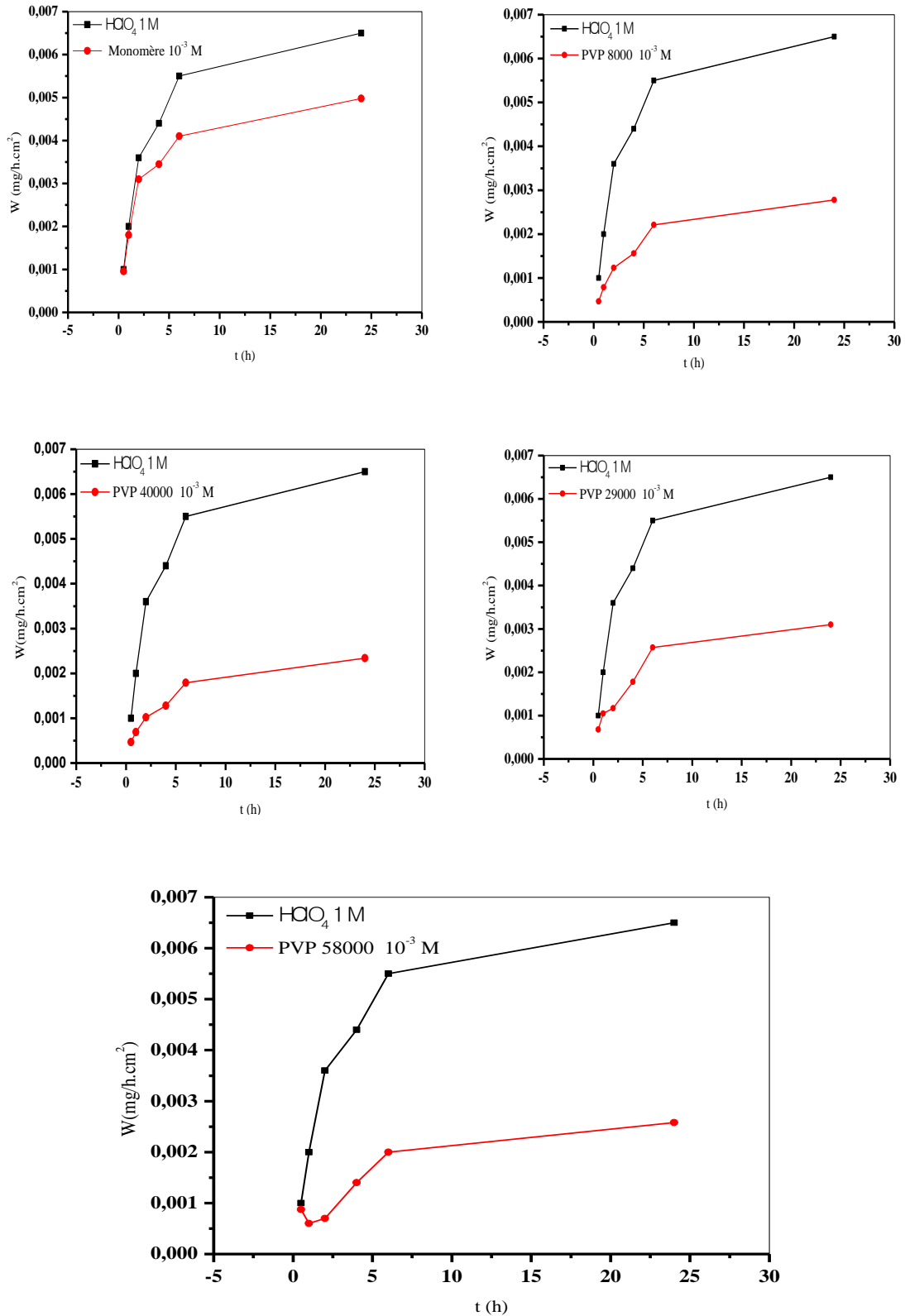


Figure III.A. 5: Variation de la vitesse de corrosion et la vitesse d'inhibition en fonction du temps d'immersion.

La figure III.A.5 montre que la vitesse de corrosion augmente avec le temps d'immersion.

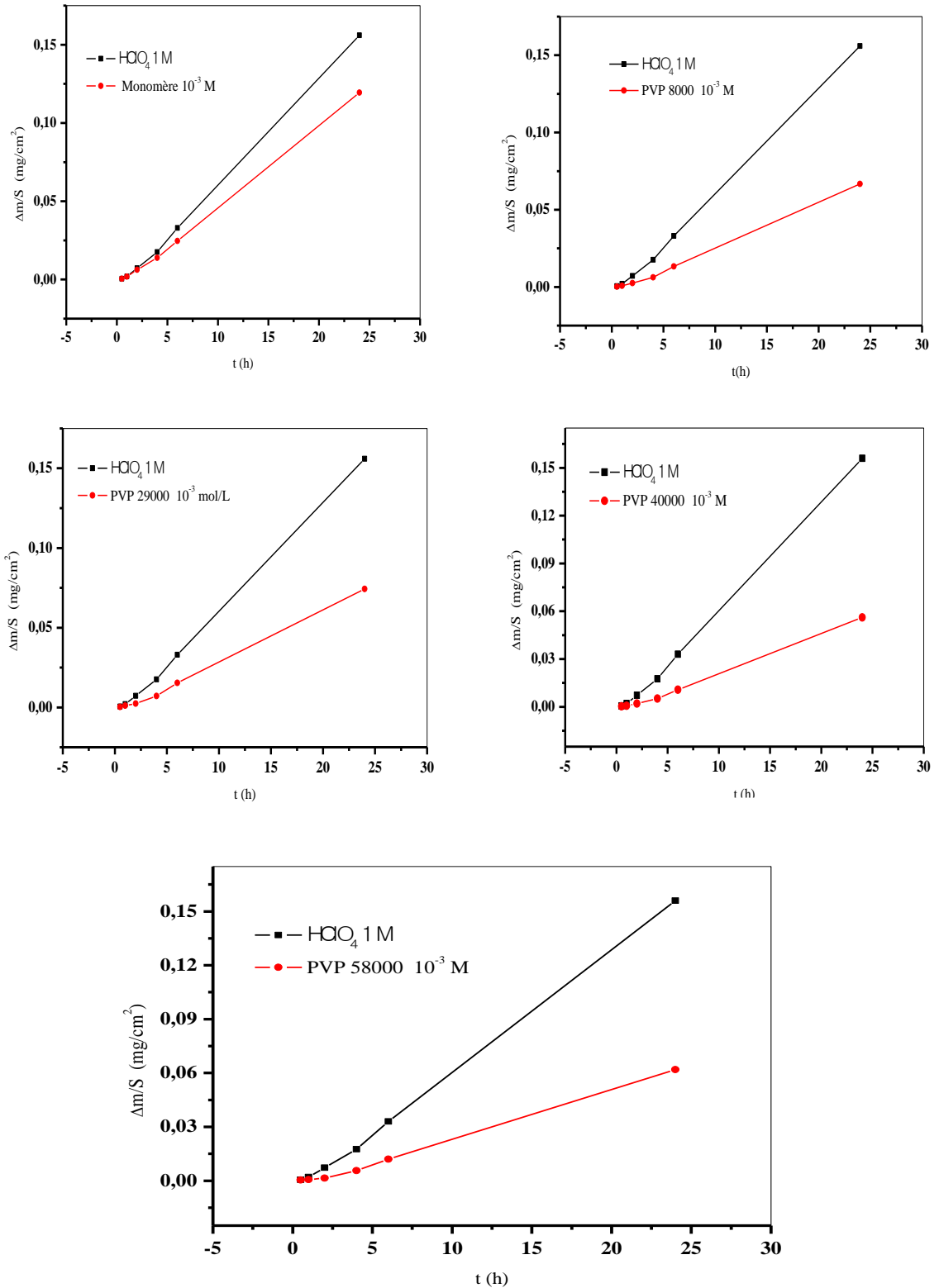


Figure III.A. 6: Perte de poids en fonction du temps d'immersion sans et avec inhibiteur dans HClO_4 1 M à $C = 10^{-3}$ M $T = 303$ K.

La figure III.A.6 représente la variation de la perte de masse de différentes tailles de PVP et du monomère avec le temps d'immersion, en absence et en présence d'inhibiteur de concentration 10^{-3} M. En absence d'inhibiteur, la perte de masse moyenne de l'acier au carbone dans le HClO_4 augmente rapidement avec le temps d'immersion, c'est-à-dire qu'il y a une dissolution continue du métal en milieu agressif. Par contre, on remarque que l'addition de l'inhibiteur diminue considérablement la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion. Ces résultats confirment ceux trouvés par G. Lewis [12].

III.A.5. Effet de la température

La température est l'un des facteurs qui peuvent modifier le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu corrosif donné. Lorsque la température augmente, le composé ou complexe organique formé peut être plus facilement dissout. Une augmentation de la température affaiblira la résistance à la corrosion de l'acier [13]. Pour examiner l'effet de ce paramètre sur l'effet d'inhibition du PVP, nous avons effectué une analyse gravimétrique sur des températures égales à 293, 303, 313, 323 et 333 K. Les résultats obtenus après 2 heures d'immersion sont résumés dans les figures III.A.7 et III.A.8.

La figure III.A.7 montre la variation de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en fonction de la variation de la température. Une relation inversement proportionnelle entre l'efficacité et la concentration a été remarquée.

Le Figure III.A.8 montre que W_{corr} dans HClO_4 1 M augmente avec la température. Pour toutes les concentrations en inhibiteur, W_{corr} croit également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à des concentrations élevés en inhibiteur. Ce qui nous permet de constater que l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la température diminue. Cependant, cette évolution est plus prononcée pour des concentrations plus élevées en inhibiteurs.

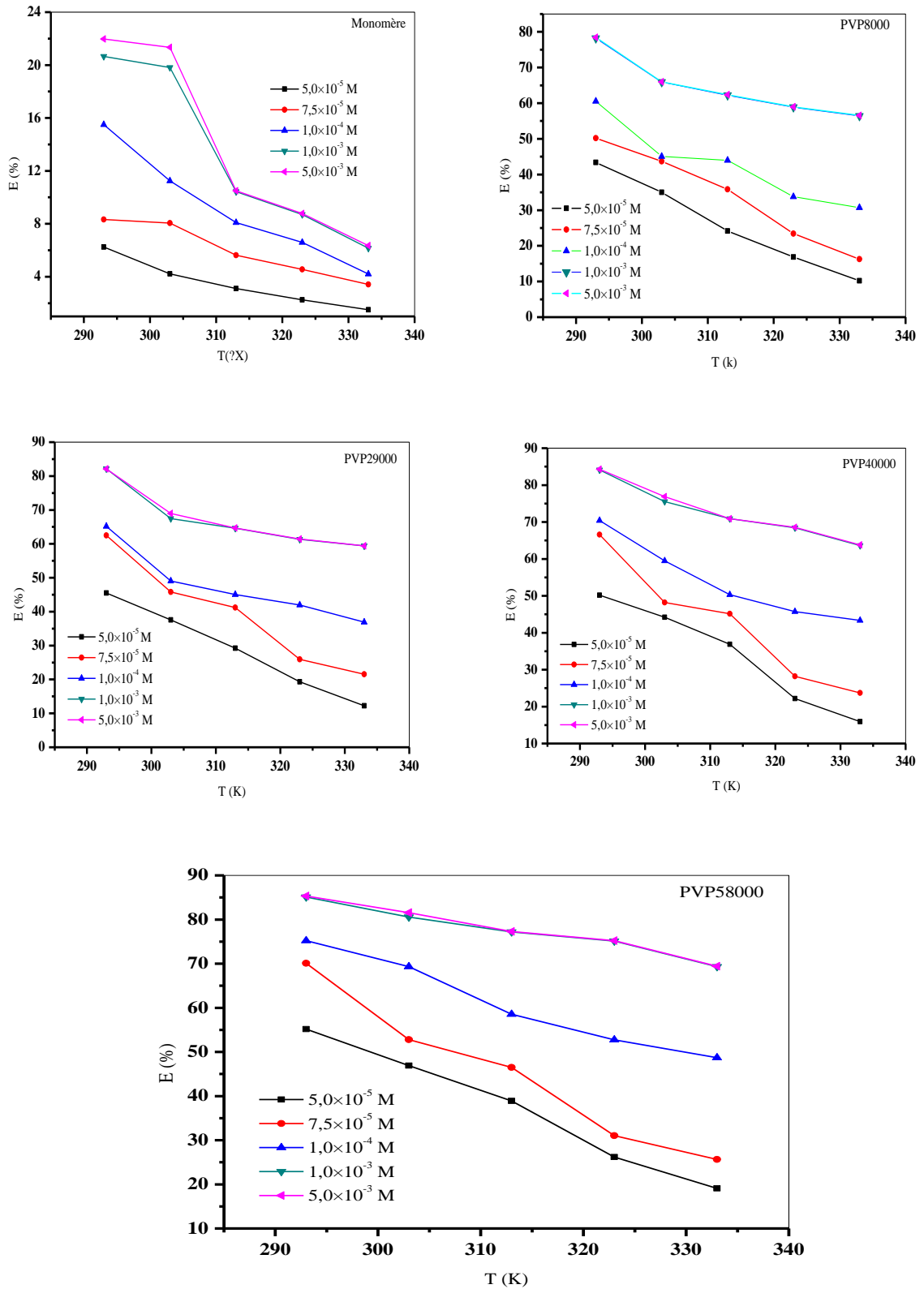


Figure III.A.7: Efficacité de l'inhibition en fonction de la température pour un temps d'immersion de 2 h dans le HClO_4 1 M.

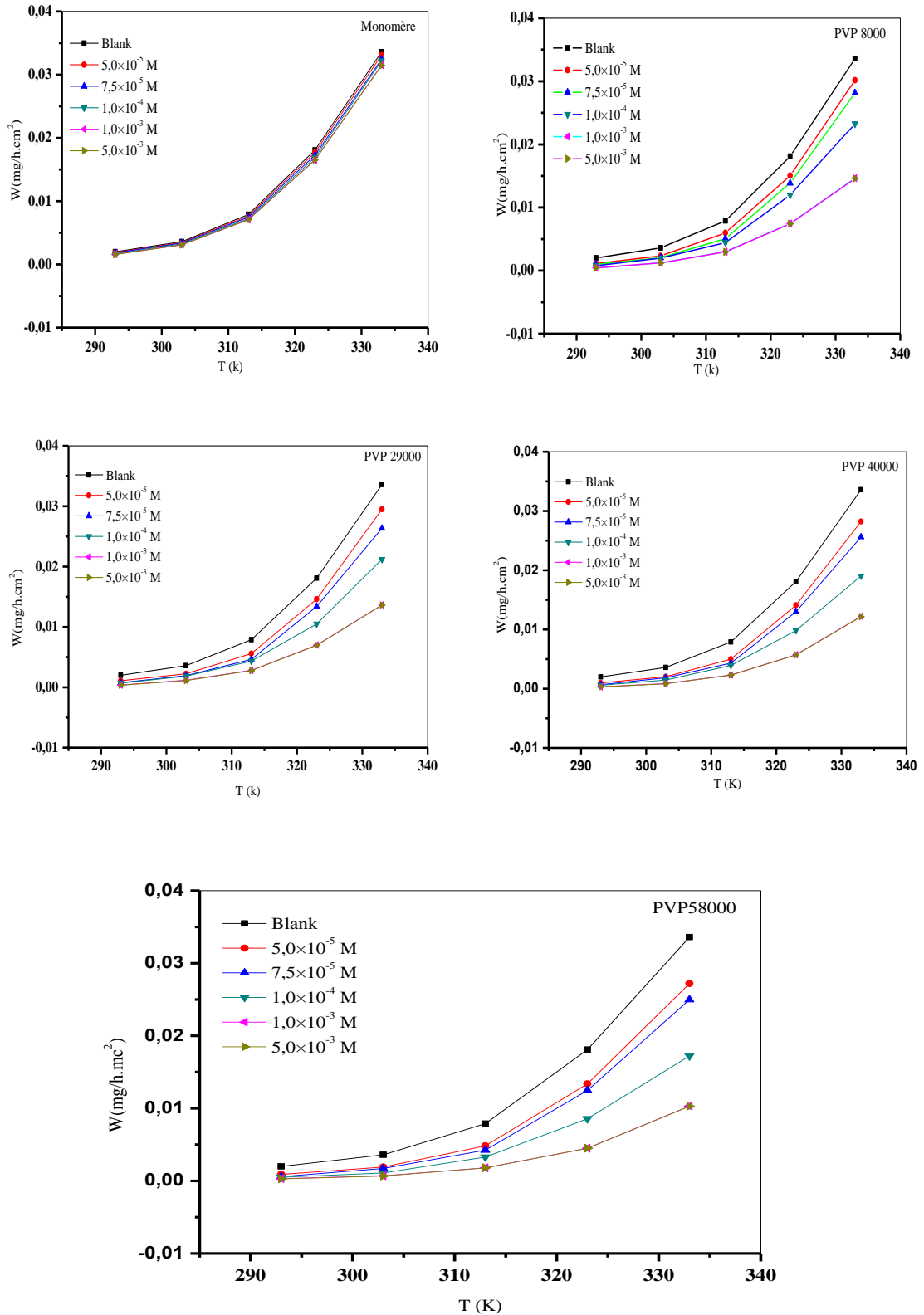


Figure III.A.8: Vitesse d'inhibition de corrosion en fonction de la température dans le HClO_4 1 M pour un temps d'immersion de 2 h.

De nombreux auteurs [14-16] utilisent l'équation d'Arrhenius pour rendre compte de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion et en considérant donc que le logarithme de la vitesse de corrosion qui est une fonction linéaire de $1/T$:

$$\ln W_{\text{corr}} = \ln A - (E_a/RT) \quad (\text{III.A-1})$$

$$\ln(W_{\text{corr}}/T) = \ln A - (\Delta H/RT) \quad (\text{III.A-2})$$

Dans cette relation, W_{corr} est le taux de corrosion (obtenu à partir de la mesure de perte de poids), A est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, (E_a) est l'énergie d'activation apparente pendant la corrosion, R est la constante du gaz idéal et T est la température.

La valeur (E_a) correspond à celle de l'activation des ions hydrogène, en fait peut être considérée comme une vérification du processus cathodique de corrosion [10, 17]. Les énergies d'activation apparentes (E_a) et le facteur pré-exponentiel (A) à des concentrations différentes de PVP sont déterminées par les tracés de la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température, toutes ces droites ont des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99 (Figure III.A.9).

La figure III.A.10 illustrent la variation du $\ln(W_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et pour les différentes concentrations. Les droites obtenues ont une pente égale à $\Delta H/RT$ et une ordonnée à l'origine égale à $\ln A$ grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH et ΔS .

Les résultats obtenus à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau III.A.4. Il est important de noter qu'en présence du PVP, l'énergie d'activation apparente est inférieure à celle dans l'acide seul, ceci peut être attribué à la chimisorption du PVP sur la surface de l'acier au carbone [18] en considérant que l'augmentation de la température produit une augmentation de la vitesse de corrosion autour des centres d'adsorption, ce qui explique donc la meilleure efficacité inhibitrice. Le $\Delta G_a > 0$ signifie une réaction non spontanée, augmente avec la concentration de l'inhibiteur [19]. Les valeurs de l'entropie étaient négatives en absence et en présence des inhibiteurs, ce qui implique qu'une diminution du désordre s'est produite en passant du réactif au produit. La valeur la plus élevée de l'énergie d'activation du processus en présence d'un inhibiteur par rapport à celle en son absence est attribuée à sa physisorption, tandis que l'inverse est le cas avec la chimisorption [20]. Les valeurs positives de l'enthalpie d'activation avec et sans inhibiteurs à différentes concentrations reflètent la nature endothermique de la dissolution de l'acier au carbone. Cela signifie simplement que le

processus de dissolution de l'acier est difficile [21]. Le Tableau III.A.4 décrit les paramètres d'activation thermodynamique de la dissolution de l'acier au carbone dans le HClO₄ 1 M en absence et en présence de différentes tailles et de concentrations en PVP, en appliquant la loi d'Arrhenius.

Tableau III.A.4: Paramètres d'activation de la dissolution de l'acier au carbone en absence et en présence de PVP dans HClO₄ 1 M.

	C (M)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	ΔH _a (kJ.mol ⁻¹)	ΔS _a (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG _a à 303K (kJ.mol ⁻¹)
HClO ₄	1.0	58,79	56,20	-105,43	88,21
Monomère	5,0×10 ⁻⁵	59,80	57,21	-102,48	88,26
	7,5×10 ⁻⁵	59,81	57,22	-102,66	88,31
	1,0×10 ⁻⁴	61,08	58,48	-98,88	88,44
	1,0×10 ⁻³	61,99	59,39	-96,27	88,55
	5,0×10 ⁻³	62,05	59,46	-96,08	88,57
PVP8000	5,0×10 ⁻⁵	68,35	65,75	-77,44	89,21
	7,5×10 ⁻⁵	69,69	67,10	-74,13	89,56
	1,0×10 ⁻⁴	69,53	66,94	-75,84	89,91
	1,0×10 ⁻³	71,74	69,14	-72,78	91,19
	5,0×10 ⁻³	72,28	69,69	-72,16	91,55
PVP29000	5,0×10 ⁻⁵	68,61	66,01	-76,95	89,32
	7,5×10 ⁻⁵	73,42	70,82	-63,04	89,92
	1,0×10 ⁻⁴	69,61	67,02	-76,33	90,14
	1,0×10 ⁻³	73,83	71,23	-66,83	91,48
	5,0×10 ⁻³	74,07	71,47	-67,14	91,81
PVP40000	5,0×10 ⁻⁵	69,96	67,37	-73,26	89,57
	7,5×10 ⁻⁵	74,95	72,38	-58,54	90,11
	1,0×10 ⁻⁴	71,86	69,27	-70,24	90,55
	1,0×10 ⁻³	74,45	71,86	-66,34	91,96
	5,0×10 ⁻³	74,95	72,36	-64,86	92,01
PVP58000	5,0×10 ⁻⁵	71,07	68,47	-70,18	89,73
	7,5×10 ⁻⁵	76,77	74,18	-53,27	90,32
	1,0×10 ⁻⁴	74,21	71,61	-64,18	91,05
	1,0×10 ⁻³	72,53	69,94	-74,07	92,38
	5,0×10 ⁻³	73,15	70,55	-72,22	92,43

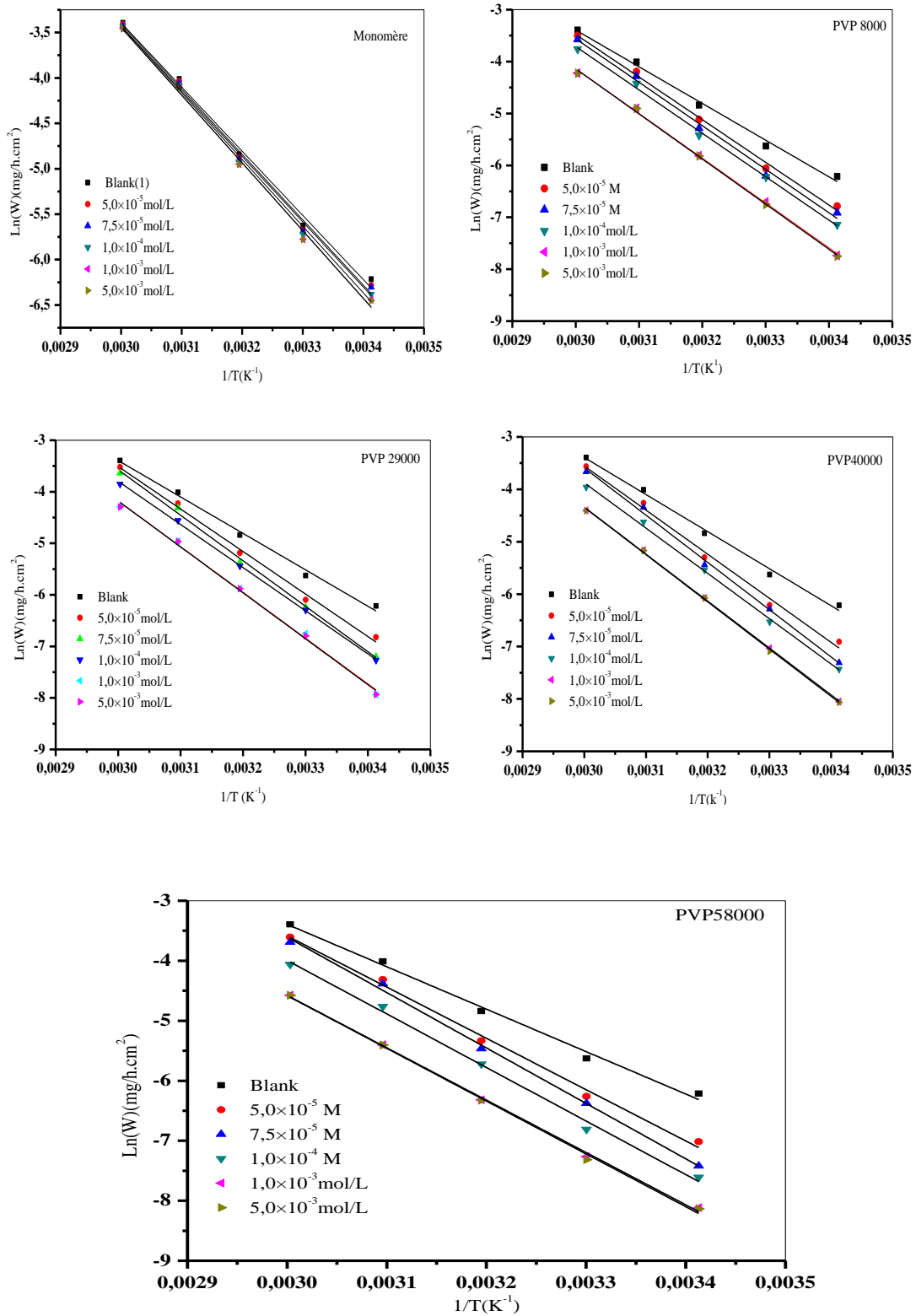


Figure III.A. 9: Droites d'Arrhenius de la dissolution de l'acier à différentes températures en absence et en présence d'inhibiteur dans le HClO₄ 1 M.

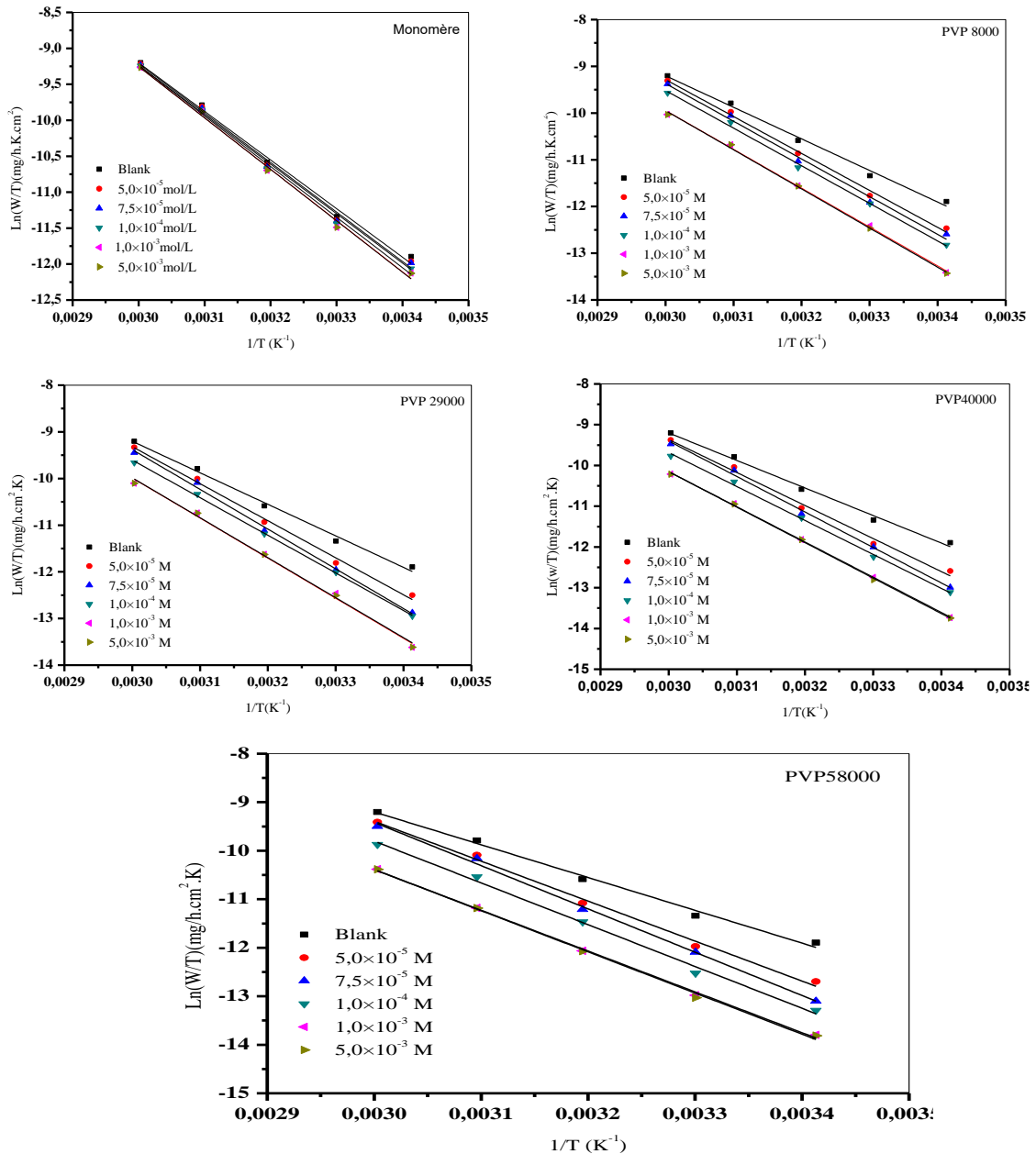


Figure III.A.10: Variation de $\ln(W_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence de l'inhibiteur PVP.

III.A.6. Isothermes d'adsorption

L'effet de l'inhibiteur des composés organiques sur la corrosion des métaux s'explique par leur adsorption sur les composés organiques. Ce dernier se présente sous trois formes très connues : l'adsorption physique, la chimisorption ou l'adsorption mixte, c'est-à-dire que nous avons une adsorption physique qui tend à la chimisorption ou vice versa. Cela dépend de plusieurs facteurs que nous pouvons énumérer : la charge du

métal, ses propriétés, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte. On pense généralement que le processus de chimisorption implique le transfert ou le partage d'électrons entre la molécule inhibitrice et l'orbitale "d" insaturée de la surface métallique, ce qui permet de former des liaisons dérivées séparément et les liaisons covalentes. Le transfert d'électrons peut avoir lieu via les électrons π des molécules possédant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques comme les cas du PVP. Cependant, en général, l'adsorption se produit à travers les orbitales de molécules organiques avec des électrons faiblement liés. La récupération (θ) des inhibiteurs à différentes concentrations dans le milieu acide a été estimée à partir de la formule suivante [22]:

$$\theta = 1 - (W_{\text{corr}}/W_{\text{inh}}) \quad (\text{III.A-3})$$

Où W_{corr} et W_{inh} sont les vitesses de corrosion après une immersion de 2 h en milieu acide sans et avec addition des inhibiteurs, respectivement.

La vitesse de corrosion apparente de l'inhibiteur est proportionnelle au rapport de la portion de surface (θ) couverte par l'inhibiteur et de la portion ($1-\theta$) non couverte par l'inhibiteur. En supposant que l'adsorption de l'inhibiteur PVP suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir, le taux de recouvrement de la surface métallique est donné par la relation :

$$\theta = KC/(KC+1) \quad (\text{III.A-4})$$

Où K est le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption

C est la concentration de l'inhibiteur. Le réaménagement de cette équation donne

$$C/\theta = C + 1/K \quad (\text{III.A-5})$$

La variation du rapport C/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire pour les températures 298, 303, 313, 323 et 333 K, comme décrit la figure III.A.11. Ceci indique que l'adsorption du PVP sur la surface de l'acier en milieu HClO_4 1 M suit l'isotherme de Langmuir et a une valeur de pente égale à 1.

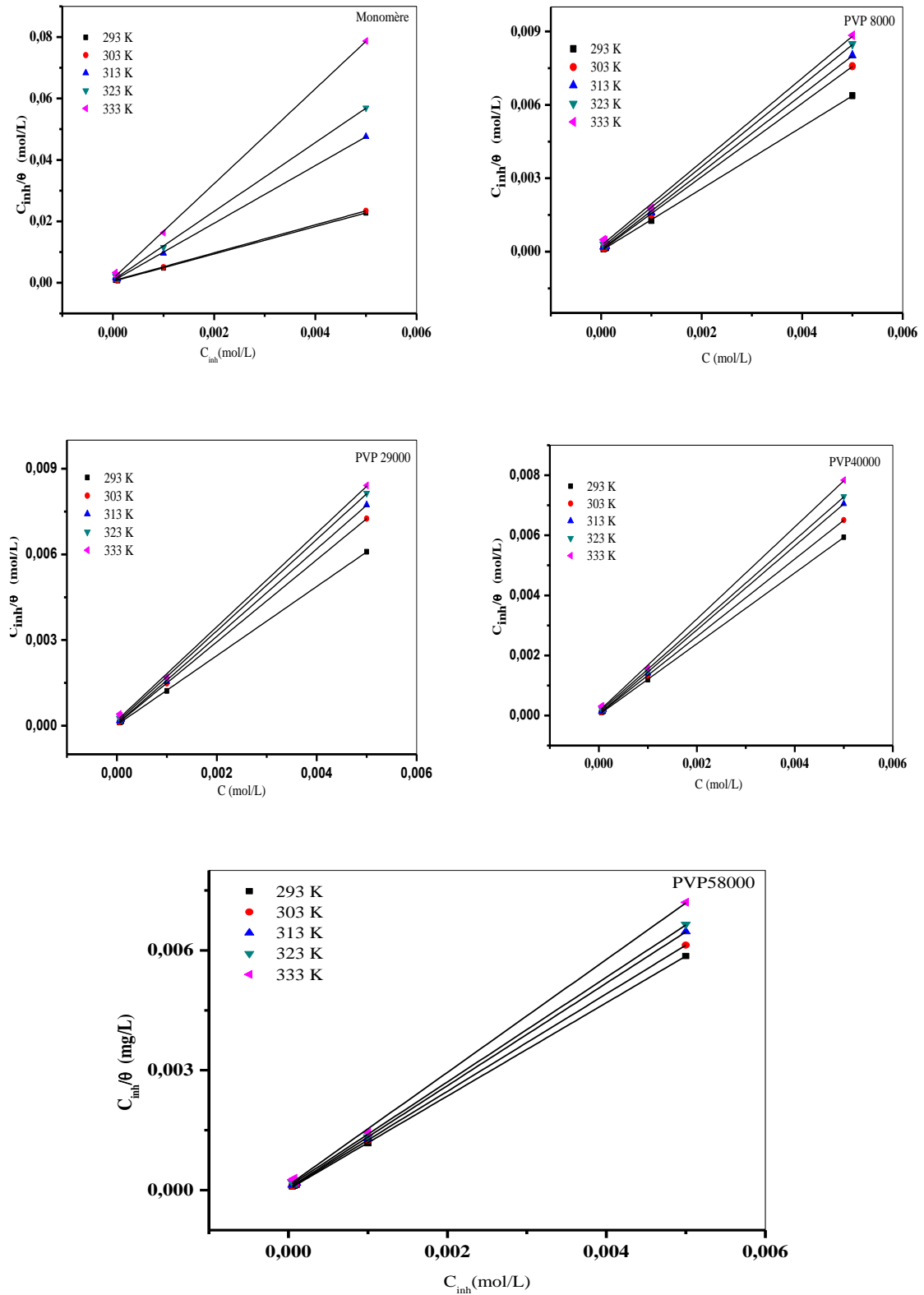


Figure III.A.11: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier en présence de PVP dans HClO₄ 1 M à T = 298, 303, 313, 323 et 333 K.

Il est connu que l'interaction entre les molécules organiques adsorbées sur les sites cathodiques ou anodique de la surface du métal et possédant des groupes ou atomes polaires joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption. Le coefficient de corrélation est utilisé pour sélectionner l'isotherme appropriée, comme il est montré dans le tableau III.A.5. On peut voir que le coefficient de corrélation linéaire est proche de 1 et toutes les valeurs de pente sont proches de 1. Les valeurs de K ont également été calculées et sont présentées dans le tableau III.A.5. La constante d'adsorption K est liée à l'énergie d'adsorption libre standard (ΔG_{ads}) par la formule suivante:

$$K=(1/55,5)\exp(\Delta G_{ads}/RT) \quad (III.A-6)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.L^{-1}) [23, 24]. La valeur de (ΔG_{ads}) calculée à partir de cette dernière est regroupée dans le tableau III.A. 5.

L'énergie libre standard d'adsorption peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température comme le montre la figure III.A.12. L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}) ainsi que l'entropie standard d'adsorption (ΔS_{ads}) sont calculés par l'équation bien connue de Gibbs Helmholtz [25]:

$$\Delta G_{ads}=\Delta H_{ads}-T\Delta S_{ads} \quad (III.A-7)$$

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption obtenues pour les différentes tailles de PVP en utilisant les différentes isothermes d'adsorption sont regroupées dans le tableau III.A.5.

L'évolution de ΔG_{ads} en fonction de la température est linéaire, indiquant la bonne corrélation entre les paramètres thermodynamiques.

Pour des valeurs de (ΔG_{ads}) supérieures à -20 kJ mol^{-1} , cette énergie montre que l'adsorption est physique entre la molécule chargée et la charge du métal. En revanche, lorsque (ΔG_{ads}) est inférieure à -40 kJ mol^{-1} , qui correspond au transfert de charge entre les molécules inhibitrices et les surfaces métalliques par la formation de liaisons covalentes ou de coordination qui est la chimiosorption [26, 27].

Tableau III.A.5: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption des cinq inhibiteurs sur l'acier au carbone à différentes températures dans HClO₄ 1 M.

	T(K)	R ²	K (L.mol ⁻¹)	ΔH_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ΔS_{ads} (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG_{ads} (kJ.mol ⁻¹)
Monomère	293	0,999	2307,62	-20,21	28,76	-28,64
	303	0,999	1599,71		28,00	-28,70
	313	0,999	1709,20		30,68	-29,82
	323	0,999	1227,60		29,93	-29,88
	333	0,999	0749,22		27,70	-29,44
PVP8000	293	0,999	24397,38	-37,15	-9,42	-34,39
	303	0,999	15348,51		-7,72	-34,81
	313	0,999	12494,06		-8,79	-34,40
	323	0,999	06690,02		-8,42	-34,43
	333	0,998	04045,52		-9,13	-34,11
PVP29000	293	0,999	32922,73	-36,42	-4,44	-35,12
	303	0,999	21232,69		-3,99	-35,21
	313	0,999	15621,02		-2,68	-35,58
	323	0,999	08467,63		-4,18	-35,07
	333	0,998	05486,29		-4,44	-34,95
PVP40000	293	0,999	3998540,01	-35,27	1,09	-35,59
	303	0,999	2208550,03		0,13	-35,31
	313	0,999	1947380,12		2,81	-36,15
	323	0,999	928967,46		0,15	-35,32
	333	0,999	697242,11		1,05	-35,62
PVP58000	293	0,999	51387,19	-38,29	-7,06	-36,20
	303	0,999	27769,90		-6,91	-36,18
	313	0,999	20940,91		-6,17	-36,34
	323	0,999	11015,08		-7,74	-35,77
	333	0,999	08170,46		-6,67	-36,05

En revanche, Metikos-Hukovic et al. [28, 29] ont attribué l'interaction entre la thiourée et le fer ($\Delta G_{ads} = -39 \text{ kJmol}^{-1}$) à l'adsorption chimique. Bayoumi et al. [30] ont considéré que l'adsorption d'acide naphthalène sulfonique sur l'acier à faible teneur en

carbone est une chimisorption ($\Delta G_{ads} = -28,47 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Dans notre cas, on peut remarquer que l'enthalpie libre de l'adsorption est d'environ -33 kJ.mol^{-1} .

De plus, la valeur négative de ΔG_{ads} indique que le PVP est fortement adsorbé sur la surface de l'acier sous forme de molécules neutres via un mécanisme de chimisorption et a une tendance d'adsorption physique impliquant un échange [31]. L'augmentation de l'énergie d'activation en présence de PVP suit un deuxième mode qui est l'adsorption physique. Cela indique que l'effet inhibiteur de la poly (vinylpyrrolidone) est dû à l'interaction électrostatique entre ses molécules chargées et les métaux chargés. Cette déduction est dû au fait que la capacité inhibitrice de ces composés diminue considérablement à des températures élevées. Puisqu'il y a plus de positions sur la surface métallique dans la solution de HClO_4 , l'adsorption du PVP peut également se produire par l'interaction électronique (π) entre la structure du cycle imidazole moléculaire et la surface métallique en raison de la faible adsorption des ions chlorure sur la surface de l'acier carbone [26]. Par conséquent, on peut considérer que l'adsorption peut se produire à travers la paire d'électrons libres (azote, soufre) de l'hétéroatome) de la molécule PVP dépassant la raison de l'adsorption.

Enfin, on peut conclure que deux types d'adsorption peuvent être envisagés: l'adsorption physique et l'adsorption chimique [32]. Le processus d'adsorption physique nécessite la présence de surfaces métalliques chargées et de substances chargées dans la solution. Le processus de chimisorption implique un transfert de charge entre l'inhibiteur et la surface métallique. Des charges positives peuvent être chargées négativement sur les surfaces métalliques. La présence de métaux de transition à orbitales vides, d'inhibiteurs à électrons " π " et d'hétéroatomes à électrons non liés facilite cette adsorption [32, 33]. De plus, le signe négatif de ΔH_{ads} indique que l'adsorption de molécules inhibitrices sur la surface métallique est un processus exothermique. On remarque également qu'en présence de PVP, ΔS_{ads} a une grande valeur négative. Cela signifie qu'avec la réaction complexe des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface métallique en solution, le trouble est réduit [31]. Nous pouvons conclure que pendant le processus d'adsorption, la force motrice des molécules vers la surface métallique dépend plus de l'augmentation de l'entropie que de la diminution de l'enthalpie dans des circonstances normales.

Tableau III.A.6: Les coefficients de corrélation pour les isothermes d'adsorption de poly(vinylpyrrolidone).

	Langmuir R ²	Temkin R ²	Frumkin R ²
Monomère	0,99965	0,75338	0,62849
PVP8000	0,99999	0,89081	0,84833
PVP29000	0,99999	0,87710	0,83076
PVP40000	0,99998	0,82868	0,78465
PVP58000	0,99997	0,69433	0,64047

D'après le tableau III.A.6, on remarque que le coefficient de corrélation de l'isotherme de Langmuir est très proche de 1. L'adsorption de PVP sur la surface de l'acier en milieu HClO₄ 1M est soumise aux isothermes d'adsorption de Langmuir.

Le modèle d'adsorption suppose qu'il existe un certain nombre de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce d'adsorption. De plus, le modèle suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées [27, 34] et que l'énergie d'adsorption est constante. L'énergie libre standard calculée à partir de la constante d'adsorption K est d'environ -29,61 kJ mol⁻¹. Cette valeur révèle la spontanéité du processus d'adsorption physique de l'acier au carbone [35, 36].

III.A.7. Paramètre de synergie

Selon la relation proposée par Aramaki et al. [37], les paramètres synergiques S_{θ} de différentes concentrations de PVP dans 1 M HClO₄ ont été déterminés.

$$S_{\theta} = (I - \theta_{1+2}) / (1 - \theta'_{1+2}) \quad (\text{III.A-8})$$

Où

$$\theta_{1+2} = (\theta_1 + \theta_2) - (\theta_1 \times \theta_2)$$

θ_1 : efficacité d'inhibition des ions iodures

θ_2 : efficacité d'inhibition de PVP

θ'_{1+2} : efficacité pour le PVP en combinaison avec des ions iodure.

L'effet de synergie a été étudié sur la taille du PVP qui a donné la meilleure efficacité qui est la PVP58000.

Tableau III.A.7: Paramètres de synergie pour différentes concentrations en PVP58000 à différentes températures.

C(M)	$5,0 \times 10^{-5}$			$1,0 \times 10^{-4}$			$5,0 \times 10^{-3}$		
$T (K)$	$IE_{(PVP)}$	$IE_{(PVP+KI)}$	S_θ	$IE_{(PVP)}$	$IE_{(PVP+KI)}$	S_θ	$IE_{(PVP)}$	$IE_{(PVP+KI)}$	S_θ
298	55,19	91,29	1,25	75,23	94,57	1,11	85,34	97,18	1,26
303	46,89	88,86	2,00	69,33	91,51	1,51	81,53	93,79	1,25
313	38,91	55,53	1,12	58,53	73,32	1,27	77,29	83,68	1,14
323	26,17	45,71	1,14	52,72	68,15	1,24	75,20	80,92	1,09
333	19,07	32,89	1,05	48,71	62,62	1,20	69,41	74,92	1,07

Le tableau III.A.7 montre que toutes les valeurs de S_θ sont supérieures à l'unité. Ce résultat montre que l'inhibition élevée de la corrosion de l'acier par le mélange (PVP+KI) est due uniquement à l'effet de synergie. Notons ici que pour calculer S_θ , on doit utiliser les valeurs des efficacités tirées à partir des courbes d'efficacités d'inhibition de corrosion. A titre indicatif, la valeur de θ_1 est égale à 0,7554 ; 0,4405; 0,1802; 0,1595 et 0,1211 à différentes températures 293, 303, 313, 323 et 333 K pour une concentration de KI égale à 5×10^{-6} M. Par ailleurs, il est important de souligner qu'Aramaki [38] a expliqué l'effet de synergie soit par une adsorption compétitive, soit par une adsorption coopérative entre les deux composés. Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le second cas, un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorbé sur celui-ci.

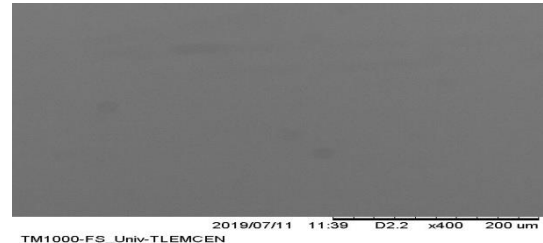
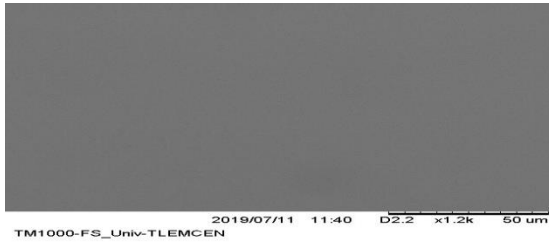
- Si $S_\theta < 1$: La présence d'une adsorption compétitive.
- Si $S_\theta = 1$: Pas d'interaction entre les inhibiteurs (KI+PVP).
- Si $S_\theta > 1$: Un effet de synergie.

Les valeurs obtenues dans cette étude sont bien supérieures à l'unité ce qui montre une adsorption coopérative entre le PVP et le KI.

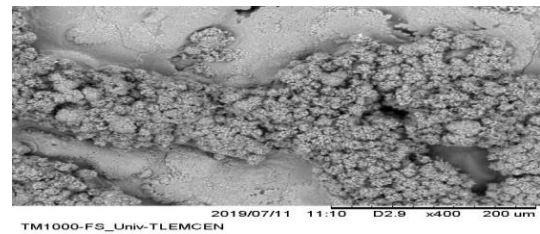
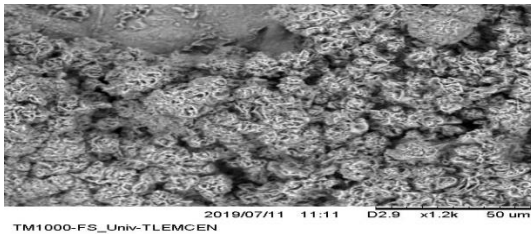
III.A.8. Analyse de surface par MEB

La figure III.A.12 représente la morphologie de nos pièces métalliques immergées dans l'acide $HClO_4$ 1 M en absence et en présence d'une concentration optimale des

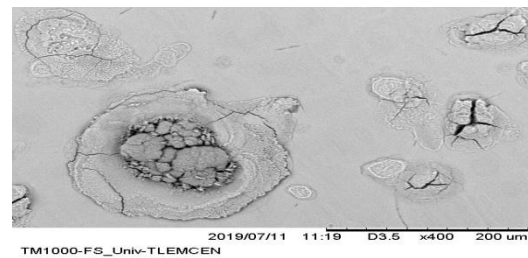
inhibiteurs étudiés PVP de différentes tailles pendant un temps d'immersion de 24 h, à 30°C. Ceci va établir l'interaction des molécules inhibitrices avec la surface de l'acier carbone qui semblait lisse avant l'immersion.



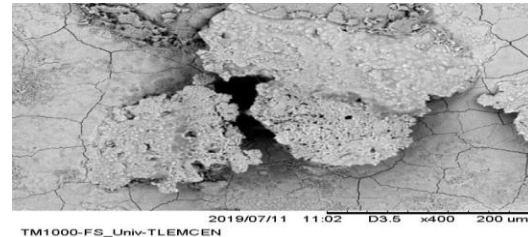
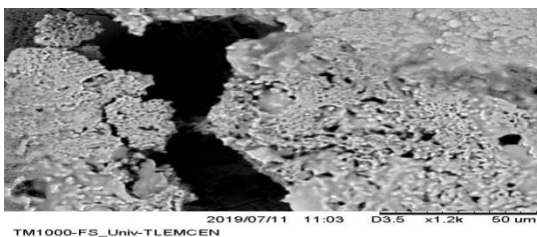
Acier au carbone



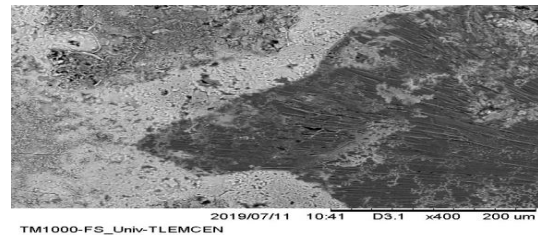
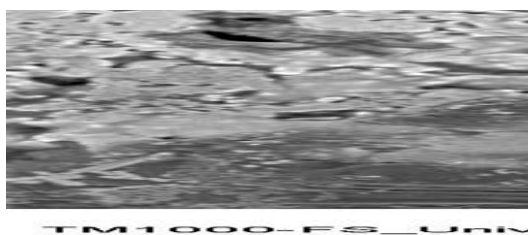
Acide HClO₄



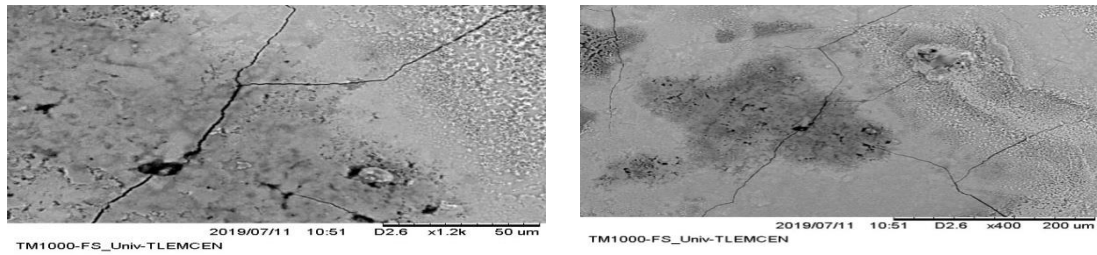
PVP+KI



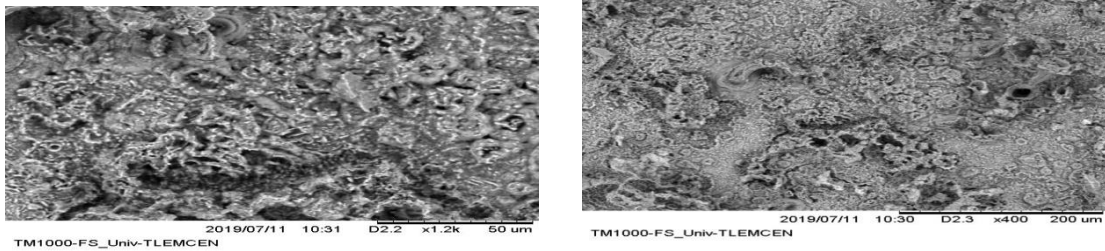
PVP58000



PVP40000



PVP29000



PVP8000

Figure III.A.12: Micrographie de la surface de l'acier

avant immersion d'acide; après 24 h d'immersion dans l'acide HClO_4 1 M à 30°C; avec addition de différentes tailles de PVP après 24 h d'immersion.

L'image de la surface de l'acier après 24 h d'immersion dans le HClO_4 1 M seul est fortement endommagée par l'apparition d'amas gris, de quelques piqûres et des fosses, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion en absence des inhibiteurs. Les zones grises correspondent aux pellicules d'oxyde de fer. Cependant, les micrographies de l'échantillon d'acier au carbone inhibé pour la même période d'intervalle de temps étaient relativement recouvertes d'un produit traduisant la présence d'un produit organique, couvrant ainsi les rayures formées lors du polissage des métaux. On peut conclure que la morphologie de la surface de l'acier carbone est remarquablement améliorée en présence de PVP. Cette découverte suggère en outre la formation d'un film protecteur sur une surface d'acier au carbone.

Partie B: Inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu acide par PVP-I

III.B.1. Introduction

Le PVP est un excellent inhibiteur et l'effet synergie a augmenté l'efficacité. Pour voir l'effet d'iode dans la chaîne polymérique de PVP, la povidone iodée a été testée pour la corrosion. L'objectif de cette partie est d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par la povidone iodée (PVP-I) dans un milieu perchlorique une fois molaire. Les paramètres thermodynamiques ont été évalués et un mécanisme est proposé pour expliquer l'action inhibitrice de cet inhibiteur de corrosion. Des analyses de surface ont été effectuées sur les surfaces corrodées à l'aide de la microscopie électronique à balayage.

III.B.2. Effet de la concentration

Des mesures gravimétriques de l'acier au carbone en absence et en présence de diverses concentrations de PVP-I dans l'acide perchlorique 1 M ont été prises à 303 K pendant une période d'immersion de 2 h. L'effet de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité de l'inhibition et les taux de corrosion ont été examinés. Les résultats expérimentaux détaillés ont été représentés graphiquement sur la figure III.B.1. Une tendance générale est observée en présence d'inhibiteur étudié, une diminution de la perte de poids d'acier au carbone en présence de povidone iodée même à faible concentration (50 mg L^{-1}) par rapport au blanc. Une diminution de la perte de poids de l'acier au carbone avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. L'efficacité maximale d'inhibition (96,5 %) a été observée à concentration de 250 mg/L de polyaminophénol, et de 90 % pour 1 g de polypropylène glycol [39, 40]. Dans cette étude, l'inhibiteur a montré l'efficacité maximale d'inhibition de 97,09 % à la concentration optimale de 130 mg/L.

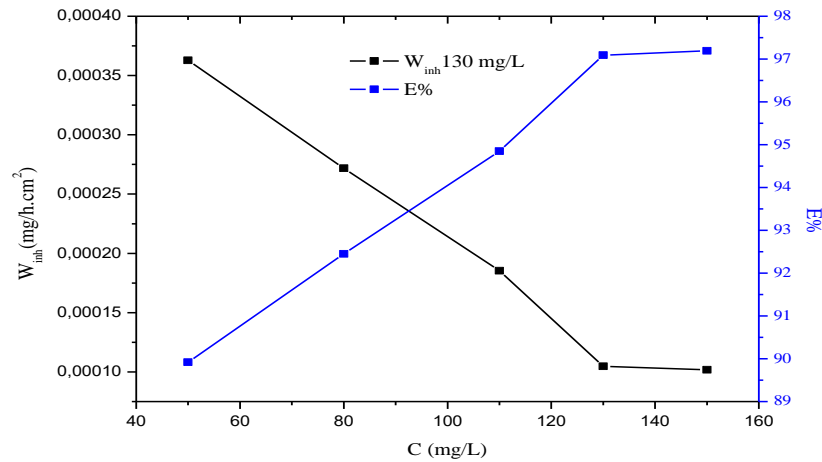


Figure III.B.1: Variation de l'efficacité d'inhibition et du taux de corrosion pour la PVP-I. HClO₄ 1 M, 2 h temps d'immersion

Le tableau. III.B.1 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie pour différentes concentrations du PVP-I en milieu HClO₄ à T= 30, 40, 50 et 60°C.

On remarque que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 94% en présence d'une concentration de 130 mg/L en PVP-I à la température 30°C [41]. D'autre part la vitesse de corrosion croît également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à des concentrations élevées en inhibiteur. Ce qui nous permet de constater que l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la température diminue. Cette évolution est, cependant, plus marquée pour les plus fortes concentrations en inhibiteur.

Tableau III.B.1: Efficacité d'inhibition du PVP-I en fonction de la température HClO₄ 1M, t= 2h.

T(K)	C(mg/L)	E (%)				
		50	80	110	130	150
293		95,36	96,55	97,46	99,22	99,33
303		89,92	92,45	94,85	97,09	97,17
313		83,20	88,35	90,45	92,35	92,41
323		80,20	86,25	89,70	90,15	90,23
333		77,35	84,90	87,45	89,6	89,69

III.B.3. Effet du temps d'immersion

Les mesures de perte de poids ont été effectuées dans HClO_4 1 M en absence et en présence de 130 mg/L en PVP-I pendant 30 min à 24 h de temps d'immersion à une température de 303 K. La perte de poids de l'inhibiteur est représentée par rapport au temps d'immersion, comme le montre la figure III.B.2. L'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur est plus de 45,13 % pour un temps de 30 minutes. L'efficacité augmente avec le temps d'immersion à 97,09 % en 2 heures et se stabilise entre 70,50 % et 78,20 % pour un temps d'immersion entre 4 à 24 heures. La diminution de l'efficacité d'inhibition après 2 h peut être liée à la désorption, ou à la dissolution de molécules inhibitrices adsorbées [34]. L'augmentation de l'efficacité d'inhibition et la diminution du taux de corrosion avec l'accroissement du temps d'immersion implique que l'inhibiteur a un effet à long terme comme un inhibiteur puissant. Ceci peut être dû à la bonne qualité de la compacte et intacte couche de protection formée sur la surface en acier et la formation du film protecteur nécessaire.

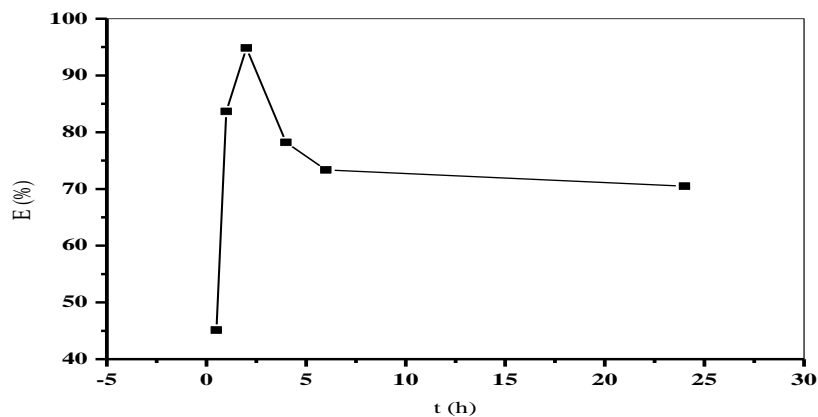


Figure III.B.2: Variation de l'efficacité d'inhibition du PVP-I en fonction du temps d'immersion, milieu HClO_4 1 M et concentration en PVP-I: 130 mg/L.

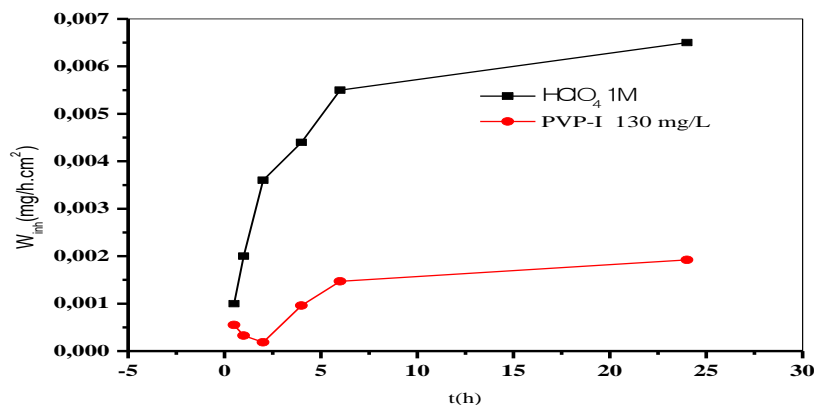


Figure III.B.3: Vitesse de corrosion et vitesse inhibitrice pour différents temps d'immersion, PVP-I 130 mg/L dans HClO_4 1 M à 30°C.

La figure III.B.4 représente la variation de la perte de masse en fonction du temps d'immersion, pour une concentration de 130 mg/L en inhibiteur. En absence d'inhibiteur, la perte de masse moyenne de l'acier dans le HClO_4 augmente rapidement avec le temps d'immersion, c'est-à-dire qu'il y a une dissolution continue du métal en milieu agressif. Par contre, l'addition de l'inhibiteur diminue considérablement la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par El-Haddad et al [40].

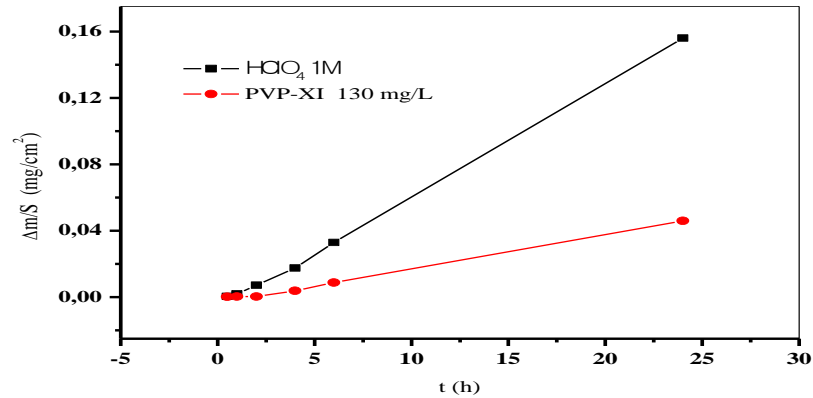


Figure III.B.4: Perte de poids en fonction du temps d'immersion de l'acier au carbone pour PVP-I, HClO_4 1 M sans et avec 130 mg/L de PVP-I à 303 K.

III.B.4. Effet de la température

L'effet de la température sur la corrosion de l'acier au carbone en solution de HClO_4 en absence et en présence de 50 à 150 mg/L du PVP-I ont été étudiés en utilisant des mesures de perte de poids dans la plage 293-333 K pendant deux heures d'immersion. La Figure III.B.5 montre la diminution de l'efficacité avec l'élévation de la température de la solution. Ceci pourrait être en raison de nombreux changements survenant sur la surface métallique, tels que la gravure rapide et la désorption de l'inhibiteur.

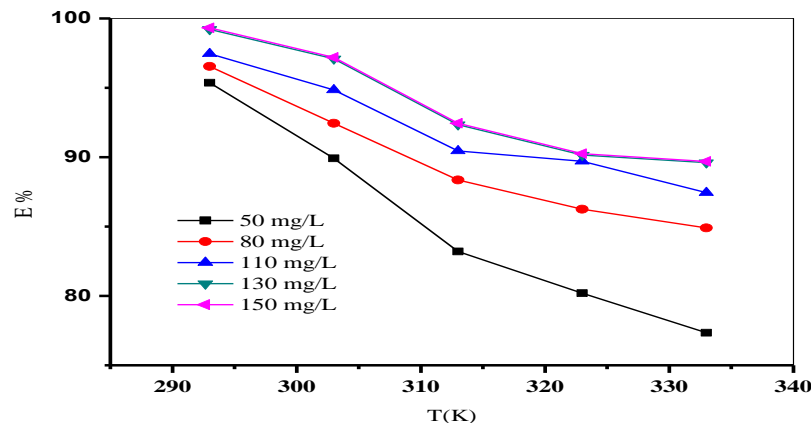


Figure III.B. 5: L'efficacité de l'inhibition en fonction de la température.

La figure III.B.5 montre la variation de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en fonction de la variation de la température. Une relation inversement proportionnelle entre l'efficacité et la concentration a été remarquée.

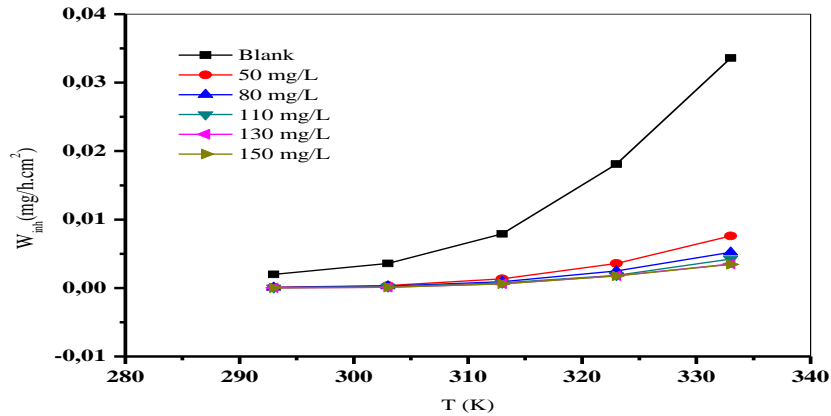


Figure III.B.6: Variation de la vitesse de l'inhibition en fonction de la température.

La Figure III.B.6 montre que W_{corr} dans le HClO_4 1 M augmente avec l'accroissement de la température. Pour toutes les concentrations en inhibiteur, W_{corr} croît également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à des concentrations élevées en inhibiteur. Ce qui nous permet de constater que l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la température diminue. Cependant, cette évolution est plus prononcée pour des concentrations plus élevées d'inhibiteur. Les tracés de la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température sont toutes des droites dont les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,99. Les figures III.B.7 et 8 illustrent la variation de $\text{Ln}W_{\text{corr}}$ et $\text{Ln}(W_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et pour les différentes concentrations.

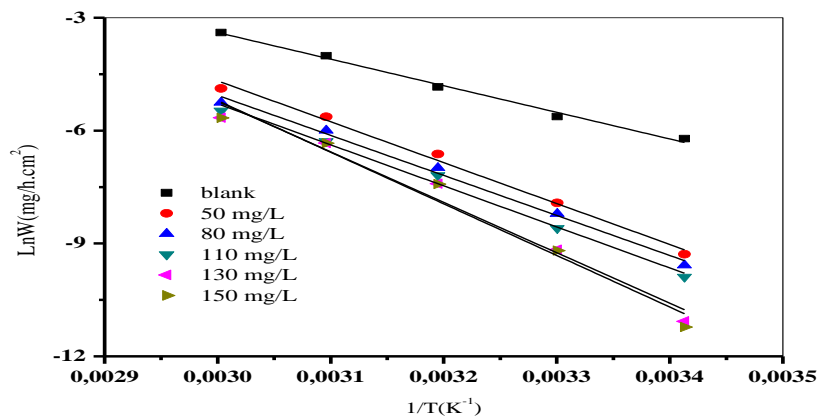


Figure III.B.7: Droites d'Arrhenius de la dissolution de l'acier dans HClO_4 1 M à différentes températures en absence et en présence d'inhibiteur PVP-I.

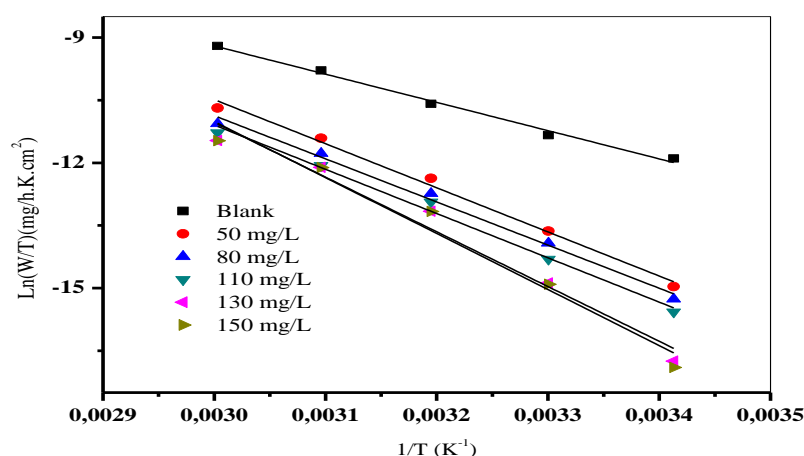


Figure III.B.8: Variation de $\text{Ln}(W_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température en absence et en présence d'inhibiteur PVP-I.

Ainsi les résultats obtenus à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau III.B.2. Il est important de noter qu'en présence du PVP-I, l'énergie d'activation apparente est inférieure à celle dans l'acide seul, ceci peut être attribué à la chimisorption du PVP-I sur la surface de l'acier [39, 42]. Singh et al [43] considèrent que l'augmentation de la température produit une augmentation de la vitesse de corrosion autour des centres d'adsorption, ce qui explique donc la meilleure efficacité inhibitrice. De plus, il s'avère d'après le tableau III.B.2 que la diminution du courant de corrosion en présence de l'inhibiteur est gouvernée par la diminution du facteur pré-exponentiel.

Tableau III.B.2: Valeurs de E_a et de ΔH_a de la dissolution d'acier au carbone dans le HClO_4 1 M en absence et en présence du PVP-I.

C_{inh} (mg l^{-1})	E_a (kJ mol^{-1})	ΔH_a (kJ mol^{-1})	ΔS_a ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	ΔG_a (kJ mol^{-1})
Blank	58,79	56,20	-105,43	88,21
50	90,39	87,78	-21,35	94,33
80	88,46	85,87	-30,31	95,12
110	90,71	88,11	-25,44	95,89
130	111,50	108,88	-37,36	120,30
150	114,06	111,21	-44,49	125,02

Tous les coefficients de régression linéaire sont proches de l'unité. Les valeurs des énergies d'activation obtenues à partir de ces droites sont 58,79; 90,39; 88,46; 90,71;

111,50 et 114,06 kJ.mol⁻¹ respectivement pour des températures T=298, 303, 313, 323 et 333 K. Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature [19]. Il est clair qu'en présence de l'inhibiteur, les valeurs de l' E_a sont supérieures à celles en son absence. Ce comportement est caractéristique du phénomène d'adsorption physique des inhibiteurs sur les surfaces métalliques. Le taux de recouvrement, très faible aux températures plus élevées, suggère qu'à ces températures, la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation. Ce phénomène peut être expliqué également par le fait que le processus de corrosion de l'acier en présence de l'inhibiteur ne dépend pas seulement de la réaction qui a lieu à la surface du métal nu, mais aussi de la diffusion des ions Fe²⁺ à travers la couche d'inhibiteur adsorbée. A la concentration de 130 mg/L, lorsque le taux de recouvrement est maximal, la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est de 111,50 kJ.mol⁻¹, alors qu'elle est supérieure pour les autres concentrations en inhibiteur. Ceci confirme que l'inhibiteur qui a des concentrations élevées participe à une adsorption physique plus forte par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace [44]. La valeur positive de l'énergie libre d'activation signifie une réaction de corrosion non spontanée, qui augmente avec la concentration de l'inhibiteur. L'énergie libre de Gibbs d'activation est l'excès énergie nécessaire pour transformer les atomes métalliques à la surface du métal en ions métalliques solvatés [22]. Les valeurs négatives de ΔS_a impliquent que le désordre a augmenté lors du réactif au produit. Les valeurs positives de ΔH_a reflètent la nature endothermique de la dissolution de l'acier au carbone.

III.B.5. Isothermes d'adsorption

Les valeurs du taux de recouvrement θ sont représentées graphiquement. La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration est linéaire pour l'inhibiteur PVP-I, ainsi les coefficients de corrélation linéaire R^2 sont égales à 1, cela montre que l'adsorption sur la surface de l'acier au carbone obéit à l'isotherme de Langmuir.

Le tracé de la variation C_{inh}/θ en fonction de la concentration pour l'inhibiteur à une différence de température de 298-333 K est illustré sur la figure suivante.

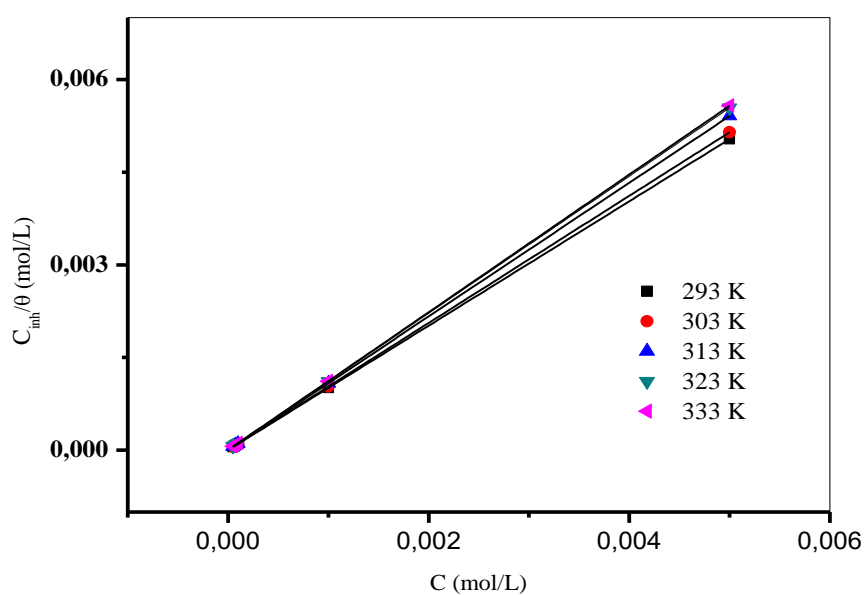


Figure III.B.9: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HClO_4 1 M en présence de PVP-I.

Le coefficient de corrélation permet de sélectionner l'isotherme appropriée (tableau III.B.3). On peut voir que le coefficient de corrélation linéaire est proche de 1. Les calculs des énergies libres et des valeurs de la constante d'équilibre (K) sont déjà expliqués en détails dans le chapitre III.A.

Tableau III.B.3: Paramètres d'adsorption de l'acier au carbone a différentes températures.

T	R	$10^5 \times K_{\text{ads}}$	ΔH_{ads}	ΔS_{ads}	ΔG_{ads}
(K)		(M^{-1})	(kJ mol^{-1})	($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	(kJ mol^{-1})
293	1	5,13		90,24	-41,81
303	1	3,11	-15,37	87,82	-41,98
313	1	2,73		88,34	-43,02
323	1	2,86		90,27	-44,53
333	1	2,05		88,95	-44,99

Les valeurs obtenues de ΔG_{ads} , sont négatives, ce qui indique la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Par ailleurs, les données de la littérature [45-47]

montrent que des valeurs de ΔG_{ads} voisines ou supérieures à -20 kJ/mol sont généralement liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption). En revanche, des valeurs de ΔG_{ads} voisines ou inférieures à -40 kJ/mol correspondent à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal (chimisorption) avec formation de liaisons covalentes ou de coordination.

Dans notre cas, les valeurs de ΔG_{ads} calculées respectivement des deux composés en milieu acide sont au voisinage de -40 kJ/mol. Cela implique un partage ou un transfert d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal pour former une liaison, il s'agit d'une chimisorption.

Toutefois, la confrontation des résultats thermodynamiques d'adsorption à ceux cinétiques d'activation du processus de la corrosion de l'acier au carbone a une combinaison de l'adsorption physique et celle chimique pour les inhibiteurs étudiés.

A partir des courbes des figures III.B.10, III.B.11 et III.B.12, nous avons identifié l'isotherme d'adsorption la plus convenable. Les valeurs du coefficient de corrélation linéaire pour les isothermes d'adsorption de PVP-I égale 1 pour Langmuir, 0,69 pour Temkin et 1 pour Frumkin. La courbe C_{inh}/θ en fonction de la concentration, présente le meilleur coefficient de corrélation linéaire qui est proche de 1 (figure III.B.10 et III.B.11). Ceci montre que, l'adsorption pour l'inhibiteur PVP-I sur la surface de l'acier au carbone dans le HClO_4 1 M, obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et Frumkin. Ce mode d'adsorption est souvent rencontré dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide [5].

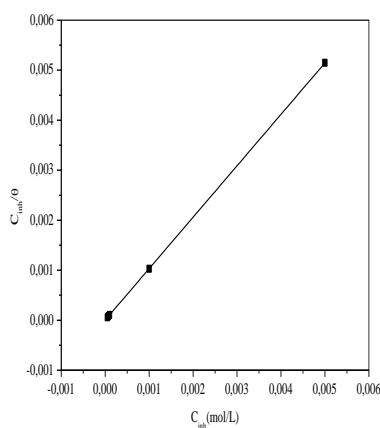


Figure III.B.10. Isotherme d'adsorption de Langmuir

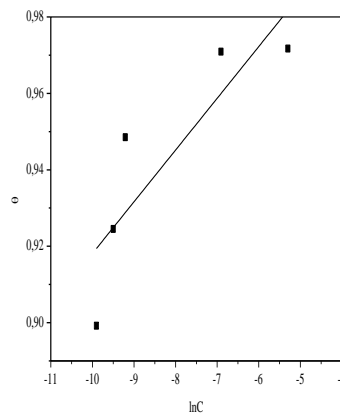


Figure III.B.11. Isotherme d'adsorption de Temkin

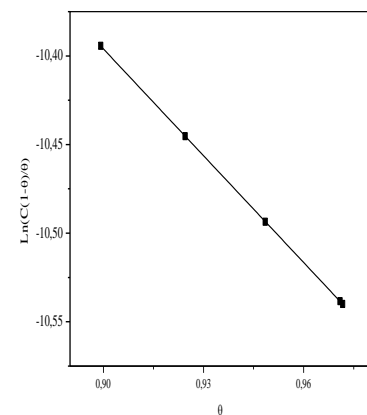


Figure III.B.12. Isotherme d'adsorption de Frumkin

Le modèle d'adsorption suppose qu'il existe un certain nombre de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce d'adsorption. De plus, le modèle suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées [34, 48] et que l'énergie d'adsorption est constante. L'énergie libre standard calculée à partir de la constante d'adsorption est de: -41,81; -41,98; -43,02; -44,53 et -44,99 kJ.mol⁻¹. Cette valeur révèle la spontanéité du processus d'adsorption chimique de l'acier au carbone [27, 49].

III.B.6. Etude de la surface du métal

Dans le but d'évaluer la morphologie de la surface de l'acier, afin de montrer si l'inhibition est due à la formation d'un film de molécules organiques à sa surface, la microscopie électronique à balayage est nécessaire. L'image de la surface de l'acier au carbone après 24 h d'immersion à 30°C dans HClO₄ 1 M seul est représentée sur la figure III.B. 1.

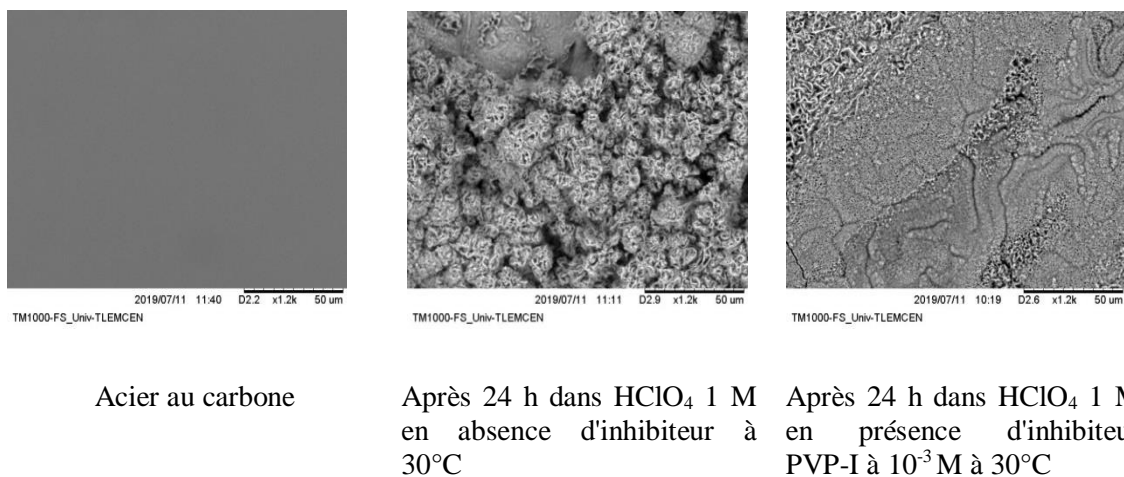


Figure III.B.13: Micrographie (MEB) de la surface de l'acier au carbone. avant immersion d'acide; après 24 h d'immersion dans l'acide HClO₄ 1 M à 30°C; avec addition du PVP-I après 24 h d'immersion.

La figure III.B.13 montre clairement que cette dernière est attaquée et que l'acier a subi une corrosion en absence des inhibiteurs. Par contre, en présence des inhibiteurs PVP-I, nous constatons sur les images de la surface de l'acier au carbone après 24 h d'immersion en milieu HClO₄ 1 M à 30°C en présence de 130 mg/L en PVP-I comme s'est indiqué dans la figure III.B.13. Le MEB montre clairement que la surface est recouverte d'un produit en forme de plaquette traduisant la présence d'un produit

organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier au carbone.

Partie C: Inhibition de la corrosion de PVP-I dans différents milieux acides

III.C.1. Introduction

Les solutions acides, tels que le HCl, le HClO₄ et le H₂SO₄, sont les plus largement utilisées en raison de leur nature hautement corrosive pour la plupart des métaux et alliages, même à de faibles concentrations [50]. Dans cette partie du travail, nous allons comparer le pouvoir inhibiteur de PVP-I dans trois milieux acides différents une fois normale, à savoir l'acide sulfurique H₂SO₄, l'acide chlorhydrique HCl et le perchlorique HClO₄. Le but principal est de trouver un lien entre l'efficacité inhibitrice du PVP-I et la présence des ions sulfatés (SO₄⁻²) provenant de l'acide sulfurique et les ions chlorure (Cl⁻) provenant de l'acide chlorhydrique et ClO₄⁻ provenant de l'acide perchlorique.

III.C.2. Nature de l'acide

L'étude d'inhibitrice du PVP-I sur la corrosion de l'acier au carbone dans différents milieux acides par la méthode gravimétrique est effectuée entre 293 et 333 K pour une durée d'immersion de 2 h.

Tableau III.C.1: Efficacités inhibitrices du PVP-I pour différentes concentrations et à différentes températures dans différents milieux.

Milieu	Concentration (mg/L)	Température (K)				
		293	303	313	323	333
HCl	0,25	83,21	70,49	66,75	53,15	44,76
	0,5	85,30	80,84	77,69	71,19	67,68
	1	90,47	88,72	83,53	78,29	70,91
	5	90,73	88,97	83,88	79,16	73,37
	10	91,05	88,22	85,15	80,02	74,05
H ₂ SO ₄	1	16,34	12,69	6,69	3,39	1,68
	5	51,01	36,37	20,68	7,36	6,45
	20	65,95	46,20	44,41	25,84	19,86
	30	81,75	70,03	65,74	47,80	47,74
	50	80,41	66,66	64,40	47,81	45,01
HClO ₄	50	95,36	89,92	83,2	80,2	77,35
	80	96,55	92,45	88,35	86,25	84,90
	110	97,46	94,85	90,45	89,7	87,45
	130	99,22	97,09	92,35	90,15	89,6
	150	99,33	97,17	92,41	90,23	89,69

Le tableau III.C.1 regroupe les efficacités inhibitrices calculées par mesure de perte de poids pour différentes concentrations en povidone iodée dans les milieux HCl, H₂SO₄ et HClO₄. Nous remarquons que, dans les trois acides, l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 80,41 % dans le H₂SO₄ 0,5 M, 91,05% dans le HCl 1 M et 99,33% dans le HClO₄ 1 M. L'inhibiteur PVP-I est plus efficace en milieu HClO₄ 1 M que dans les deux milieux HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M. L'adsorption est bénéfique pour les ions perchlorate sur la surface de l'acier au carbone. En présence d'ions perchlorate, les molécules inhibitrices interagissent fortement avec la surface métallique, qui est généralement caractérisée par une faible adsorption. Cependant, les ions chlorure et les ions sulfate se coordonnent avec la surface du métal, ce qui rend leur capacité à adsorber les molécules inhibitrices faible. Par rapport au changement du milieu corrosif, le changement de l'effet inhibiteur montre que l'effet inhibiteur dépend également de la nature du milieu corrosif.

Les résultats obtenus montrent que le PVP-I est efficace dans les trois milieux: acide perchlorique, acide chlorhydrique et acide sulfurique, mais le milieu perchlorique reste le meilleur.

III.C.3. Influence du temps d'immersion

Afin de déterminer le temps d'immersion optimal, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier au carbone dans différents milieux pour une seule concentration optimale en PVP-I à différents temps d'immersion variant entre 0,5 h à 24 h, à une température de 303 K. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.C.2.

Tableau III.C.2: Efficacités d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier au carbone en présence du PVP-I.

t (h)	E%		
	HCl	H ₂ SO ₄	HClO ₄
0,5	52,15	77,68	45,13
1	67,65	76,22	83,65
2	88,97	70,03	94,85
3	87,49	---	80,21
4	72,74	55,16	78,20
6	64,65	49,29	73,35
24	34,69	---	70,54

L'efficacité inhibitrice du PVP-I augmente avec le temps d'immersion. Elle peut aller jusqu'à 2 h, ce qui indique la forte capacité d'adsorption du PVP-I sur la surface de

l'acier au carbone. Ceci est expliqué par la formation d'une couche protectrice. Après 2 h, elle diminue avec l'augmentation du temps d'immersion. Cela peut être expliqué par l'absence de la couche inactive sur la surface de l'acier au carbone avec l'augmentation du temps d'immersion. L'efficacité d'inhibition varie pour les trois solutions acides. Elle est significative dans l'acide perchlorique 94,85 %, moins apparente, dans l'acide hydrochlorique 88,97 % et dans l'acide sulfurique 70,03 % dans un temps d'immersion de 2 heures. La diminution de l'inhibition, après 3 h d'immersion peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation de la couche entre le métal et l'inhibiteur [48].

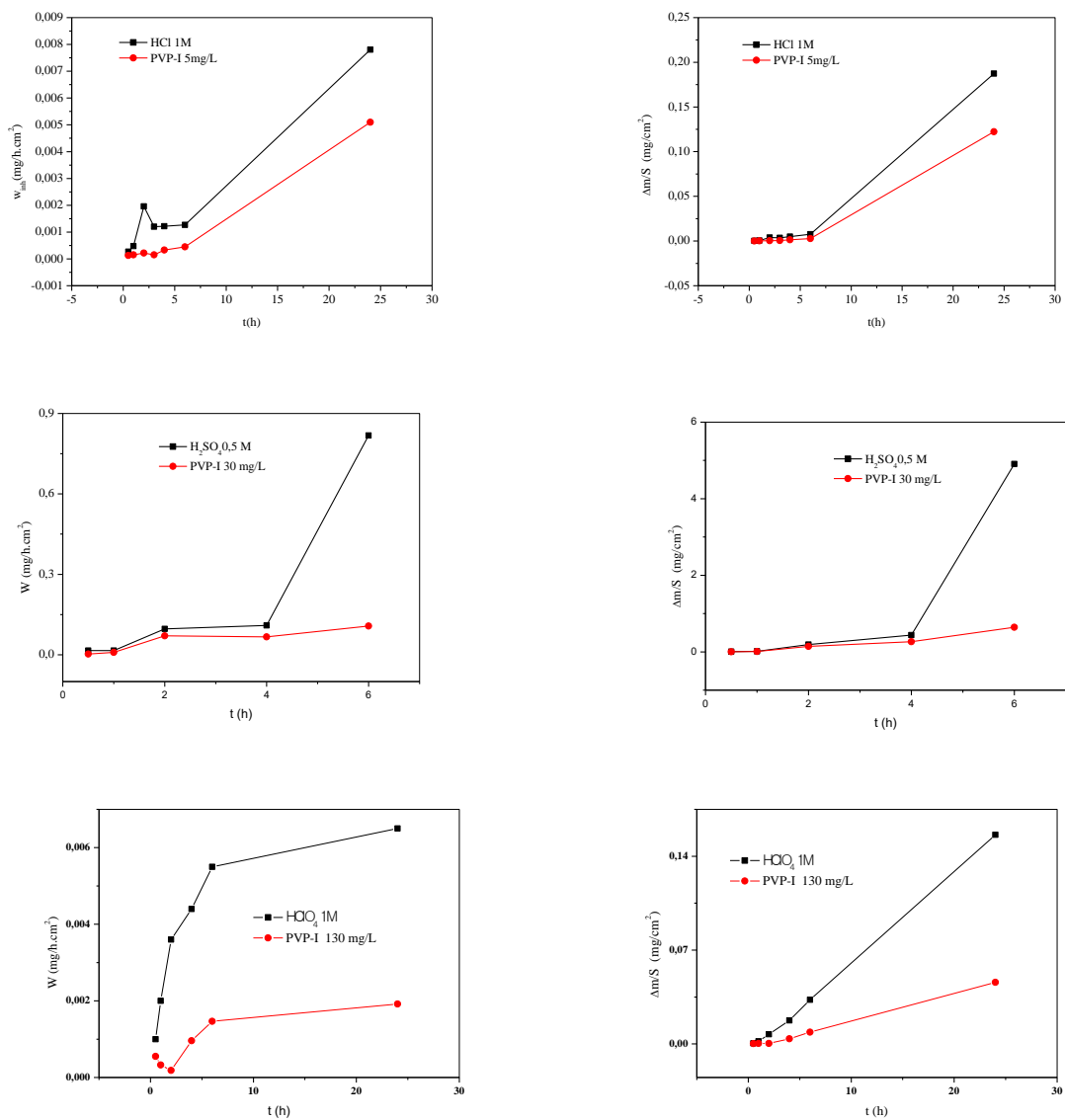


Figure III.C.1: Variation de perte de masse et la vitesse de corrosion en fonction de temps d'immersion, en présence et en absence d'inhibiteur PVP-I.

La figure III.C.1 montre que la vitesse de corrosion diminue en présence d'inhibiteur PVP-I dans différents milieux, ce qui montre que l'inhibiteur a un effet protecteur contre la corrosion. Une perte de masse importante avec le temps dans le cas de la solution acide seul, tandis qu'elle est très faible dans la solution inhibitrice de PVP-I, ce qui montre l'effet d'inhibiteur PVP-I et le recouvrement de l'acier au carbone et sa protection contre la corrosion (figure III.C.1).

III.C.3. Energie d'activation

Le tableau III.C.3 révèle que l'énergie d'activation apparente (E_a) pour la réaction de dissolution de l'acier au carbone sans inhibiteur est de 50,06; 53,59 et 58,79kJ/mol. L'ajout de l'inhibiteur PVP-I augmente l'énergie d'activation. Cette augmentation indique que le type de l'adsorption des molécules inhibitrices est physique (Physisorption) [51-55].

Tableau III.C.3: Les énergies d'activations pour la dissolution de l'acier au carbone dans différents milieux en présence et en absence d'inhibiteur.

Milieu	Concentration mg/L	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (J/mol.K)	ΔG_a (kJ/mol)
HCl	Blanc	50,06	47,47	-139,71	42,38
	0,25	73,26	70,67	-74,52	21,90
	0,5	66,18	63,59	-100,48	30,51
	1	73,42	70,82	-80,07	25,13
	5	72,31	69,72	-83,95	27,18
	10	71,59	69,00	-86,45	28,85
	H ₂ SO ₄	Blanc	53,59	50,99	-115,54
1		61,73	59,13	-90,66	85,70
5		68,35	65,76	-70,83	86,51
20		70,35	67,75	-66,52	87,25
30		73,12	70,53	-60,73	88,32
50		75,01	72,42	-55,19	88,59
HClO ₄	Blanc	58,79	56,20	-105,43	88,21
	50	90,39	87,78	-21,35	94,33
	80	88,46	85,87	-30,31	95,12
	110	90,71	88,11	-25,44	95,89
	130	111,50	108,88	-37,36	120,30
	150	114,06	111,21	-44,49	125,02

L'inhibiteur s'adsorbe sur la surface du métal par des liaisons électrostatiques faibles et sensibles à la température. Ces types de liaisons ne peuvent pas résister contre la corrosion à des températures élevées. D'autre part, plusieurs chercheurs attribuent la diminution de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteurs à la chimisorption des molécules organiques à la surface métallique [56-58].

III.C.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'obtenir des informations sur l'interaction de molécules avec la surface de l'électrode. D'autre part, l'adsorption des inhibiteurs sur l'interface métal/solution dépend de la nature chimique des inhibiteurs, du métal et de sa surface et du milieu agressif [59].

Tableau III.C.4: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du PVP-I dans différents milieux.

T(K)	HCl			H ₂ SO ₄			HClO ₄		
	ΔH_{ads} kJ/mol	ΔS_{ads} J/mol.K	ΔG_{ads} kJ/mol	ΔH_{ads} kJ/mol	ΔS_{ads} J/mol.K	ΔG_{ads} kJ/mol	ΔH_{ads} kJ/mol	ΔS_{ads} J/mol.K	ΔG_{ads} kJ/mol
293		-34,54	-33,04		-113,08	-20,25		90,24	-41,81
303		-36,96	-31,96		-111,19	-19,69		87,82	-41,98
313	-43,16	-31,59	-33,27	-53,39	-112,01	-18,32	-15,37	88,34	-43,02
323		-30,62	-33,27		-111,79	-17,27		90,27	-44,53
333		-37,92	-30,53		-112,85	-15,80		88,95	-44,99

La valeur élevée de la constante d'équilibre à basse température reflète la capacité d'adsorption élevée de PVP-I sur la surface de l'acier au carbone. $\Delta H_{ads} < 0$ reflète la nature exothermique de l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone dans les différentes solutions acides. Les valeurs négatives de ΔG_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique [48]. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads} voisines de -40 kJ/mol ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique. Cela indique que le mode d'adsorption est de type chimique (chimisorption) [19], alors que celles proches de -20 kJ/mol ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé, cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption) [61]. Dans notre étude, les

valeurs de ΔG_a calculées du PVP-I dans les trois milieux HCl, H₂SO₄ et HClO₄ sont respectivement égales à -31,96; -19,69 et -41,98 kJ.mol⁻¹ (Tableau III.C.4).

Ces résultats indiquent que l'adsorption du PVP-I sur la surface de l'acier au carbone est de type physique à différentes températures dans un milieu H₂SO₄ 0,5 M. Dans un milieu HCl, elles sont comprises entre -20 kJ. mol⁻¹ et inférieures à -40 kJ. mol⁻¹, ceci montre que l'inhibiteur est adsorbé physiquement et chimiquement dans le milieu HClO₄. Les valeurs de ΔG_{ads} calculées, sont supérieures à -40 kJ. mol⁻¹, ceci montre que l'inhibiteur est adsorbé d'une façon mixte se penchant vers chimiquement. Le signe négatif de l'entropie montre que le processus d'adsorption est accompagné par la diminution de cette dernière.

Conclusion

L'efficacité inhibitrice du PVP et du PVP-I sur l'acier au carbone en milieu HClO₄ 1 M a été étudiée en utilisant des méthodes de la perte de masse et le MEB.

Cette partie nous permet de conclure que :

- La polyvinylpyrrolidone (PVP) est plus efficace dans l'ordre Acide perchlorique > Acide chlorhydrique > Acide sulfurique > Acide phosphorique > Acide nitrique.
- Le PVP est un excellent inhibiteur pour la protection de l'acier au carbone contre la corrosion, en particulier en milieu acide perchlorique.
- La polyvinylpyrrolidone 58000 g.mol⁻¹ est un bon inhibiteur pour l'acier au carbone en milieu acide perchlorique par rapport aux différentes tailles de PVP.
- L'efficacité de la protection augmente avec la concentration de l'inhibiteur. La concentration optimale est de $1,0 \times 10^{-3}$ M.
- Le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans l'acide augmente de 80,55 % à 97%, due à la présence de l'iodure de potassium par l'effet de synergie.
- L'efficacité de l'inhibition de la corrosion de la povidone iodée à la surface de l'acier a été évaluée dans l'acide perchlorique avec une concentration optimale de 130 mg/L. L'efficacité d'inhibition pour le PVP-I augmente avec la concentration d'inhibiteur et diminue avec la température.
- La povidone iodée a une meilleure efficacité inhibitrice dans le HClO₄ par rapport au HCl et au H₂SO₄ respectivement.
- Les paramètres thermodynamiques d'adsorption (enthalpie, entropie et énergie libre) montrent que les inhibiteurs étudiés sont adsorbés sur la surface de l'acier par un processus exothermique et spontané.

- L'inhibition est obtenue par l'adsorption des molécules à la surface de l'acier de carbone et suit l'isotherme de Langmuir.
- Les valeurs de E_a et ΔH_a en présence d'inhibiteurs sont supérieures à celles de la solution acide non inhibée, ce qui indique que le processus d'adsorption est endothermique.
- L'efficacité de l'inhibiteur obtenue à partir de la méthode de perte de poids et l'analyse de surface sont en bon accord.

Références

1. Umoren, S., *Corrosion inhibition of aluminum alloy 3SR in HCl by polyvinylpyrrolidone and polyacrylamide: effect of molecular structure on inhibition efficiency*. Surface Review and Letters, 2009. **16**(06): p. 831-844.
2. Singh, P. and M. Quraishi, *Corrosion inhibition of mild steel using Novel Bis Schiff's Bases as corrosion inhibitors: electrochemical and surface measurement*. Measurement, 2016. **86**: p. 114-124.
3. Jianguo, Y., et al., *Polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as inhibitors for the corrosion of a low carbon steel in phosphoric acid*. Corrosion Science, 1995. **37**(6): p. 975-985.
4. Nwanonenyi, S., et al., *Inhibition of Carbon Steel Corrosion in 1 M H₂SO₄ Using Soy Polymer and Polyvinylpyrrolidone*. Chemistry Africa, 2019. **2**(2): p. 277-289.
5. Benabdellah, M., et al., *Inhibitive action of some bipyrazolic compounds on the corrosion of steel in 1 M HCl: Part I: Electrochemical study*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **105**(2-3): p. 373-379.
6. Gašparac, R., C. Martin, and E. Stupnišek-Lisac, *In situ studies of imidazole and its derivatives as copper corrosion inhibitors. I. Activation energies and thermodynamics of adsorption*. Journal of the Electrochemical Society, 2000. **147**(2): p. 548.
7. Benali, O., L. Larabi, and Y. Harek, *Inhibiting effects of 2-mercapto-1-methylimidazole on copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid*. Journal of Saudi Chemical Society, 2010. **14**(2): p. 231-235.
8. Valbon, A., M.A. Neves, and A. Echevarria, *Anticorrosive Effect of PVP 40000 Against AISI 1020 Carbon Steel in HCl*. Materials Research, 2018. **21**(6).
9. Vathy, I. and A.M. Etgen, *Effects of prenatal morphine and adult estrogen administration on μ -opioid inhibition of norepinephrine release from hypothalamic slices*. Neuroendocrinology, 1996. **63**(1): p. 61-68.
10. Ahamad, I., R. Prasad, and M. Quraishi, *Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media*. Corrosion Science, 2010. **52**(4): p. 1472-1481.
11. Tadros, A.B. and B. Abd-el-Nabey, *Inhibition of the acid corrosion of steel by 4-amino-3-hydrazino-5-thio-1, 2, 4-triazoles*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1988. **246**(2): p. 433-439.
12. Lewis, G., *The corrosion inhibition of copper by benzimidazole*. Corrosion Science, 1982. **22**(6): p. 579-584.
13. Crousier, J., et al., *Effet du chrome sur la resistance a la corrosion d'alliages amorphes Fe-Ni-B-P dans H₂SO₄ 0, 1 N*. Materials Chemistry, 1982. **7**(5): p. 587-604.
14. Laidler, K.J., *The development of the Arrhenius equation*. Journal of chemical Education, 1984. **61**(6): p. 494.
15. De Waard, C. and D. Milliams, *Carbonic acid corrosion of steel*. Corrosion, 1975. **31**(5): p. 177-181.
16. Benchekroun, K., et al., *Inhibition de la corrosion du fer dans HCl 1 M. Part I. Étude de l'effet inhibiteur du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure*. New Journal of Chemistry, 2002. **26**(1): p. 153-159.
17. Omar, B. and O. Mokhtar, *Inhibition of cold rolled steel corrosion in sulphuric acid solution by 2-mercapto-1-methylimidazole: Time and temperature effects treatments*. Arabian Journal of Chemistry, 2011. **4**(4): p. 443-448.
18. Al Juhaiman, L.A., *Polyvinyl pyrrolidone as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl*. International Journal of Electrochemical Science, 2016. **11**(3): p. 2247-2262.
19. Attar, T., A. Benchadli, and E. Choukchou-Braham, *Corrosion inhibition of carbon steel in perchloric acid by potassium iodide*. Inter. J. Adv. Chem, 2019. **7**: p. 35-41.
20. Umoren, S., U. Eduok, and E. Oguzie, *Corrosion inhibition of mild steel in 1 MH₂so₄ by polyvinyl pyrrolidone and synergistic iodide additives*. Portugaliae Electrochimica Acta, 2008. **26**(6): p. 533-546.

21. Faustin, M., et al., *Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of Geissospermum laeve in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies*. Corrosion Science, 2015. **92**: p. 287-300.
22. Khamis, E., *The effect of temperature on the acidic dissolution of steel in the presence of inhibitors*. Corrosion, 1990. **46**(6): p. 476-484.
23. Aljourani, J., K. Raeissi, and M. Golozar, *Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution*. Corrosion Science, 2009. **51**(8): p. 1836-1843.
24. Kosari, A., et al., *Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow*. Corrosion Science, 2014. **78**: p. 138-150.
25. Duhem, P.M.M., *Le potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à l'étude des phénomènes électriques*. 1895: Hermann.
26. Benali, O., et al., *Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO₄*. Applied surface science, 2007. **253**(14): p. 6130-6139.
27. Abdallah, M., *Antibacterial drugs as corrosion inhibitors for corrosion of aluminium in hydrochloric solution*. Corrosion Science, 2004. **46**(8): p. 1981-1996.
28. Metikoš-Huković, M., R. Babić, and I. Paić, *Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor*. Journal of Applied Electrochemistry, 2000. **30**(5): p. 617-624.
29. Martinez, S. and M. Metikoš-Huković, *A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors*. Journal of Applied Electrochemistry, 2003. **33**(12): p. 1137-1142.
30. Bayoumi, F.M. and W.A. Ghanem, *Corrosion inhibition of mild steel using naphthalene disulfonic acid*. Materials Letters, 2005. **59**(29-30): p. 3806-3809.
31. Durnie, W., et al., *Development of a structure-activity relationship for oil field corrosion inhibitors*. Journal of the Electrochemical Society, 1999. **146**(5): p. 1751.
32. Liu, B.-Y., et al., *Corrosion inhibition and adsorption behavior of 2-((dehydroabietylamine) methyl)-6-methoxyphenol on mild steel surface in seawater*. Thin Solid Films, 2011. **519**(22): p. 7836-7844.
33. Donahue, F.M. and K. Nobe, *Theory of organic corrosion inhibitors: adsorption and linear free energy relationships*. Journal of the Electrochemical Society, 1965. **112**(9): p. 886.
34. El-Etre, A., M. Abdallah, and Z. El-Tantawy, *Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract*. Corrosion Science, 2005. **47**(2): p. 385-395.
35. Helal, N., et al., *Environmentally safe corrosion inhibition of Pb in aqueous solutions*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **456**(1-2): p. 372-378.
36. Ouchrif, A., et al., *1, 3-Bis (3-hydroxymethyl-5-methyl-1-pyrazole) propane as corrosion inhibitor for steel in 0.5 M H₂SO₄ solution*. Applied surface science, 2005. **252**(2): p. 339-344.
37. Aramaki, K., M. Hagiwara, and H. Nishihara, *Adsorption and corrosion inhibition effect of anions plus an organic cation on iron in 1M HClO₄ and the HSAB principle*. Journal of the Electrochemical Society, 1987. **134**(8): p. 1896.
38. Aramaki, K., M. Hagiwara, and H. Nishihara, *Impedance Study on Inhibition and Stimulation of Iron Corrosion in Acid Solution by Various Inorganic Anions and Tetra-alkylammonium Cation*. Journal of the Electrochemical Society, 1988. **135**(6): p. 1364.
39. Chakravarthy, M., K. Mohana, and C.P. Kumar, *Corrosion inhibition effect and adsorption behaviour of nicotinamide derivatives on mild steel in hydrochloric acid solution*. International Journal of Industrial Chemistry, 2014. **5**(2): p. 1-21.
40. El-Haddad, M.A., et al., *Highly efficient eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 5 M HCl at elevated temperatures: experimental & molecular dynamics study*. Scientific reports, 2019. **9**(1): p. 1-15.

41. Erna, M., H. Herdini, and D. Futra, *Corrosion inhibition mechanism of mild steel by amylose-acetate/carboxymethyl chitosan composites in acidic media*. International Journal of Chemical Engineering, 2019. **2019**.
42. Begum, A. and I. Khan, *Enhancement of the inhibitor efficiency of atropine methochloride in corrosion control of mild steel in sulphuric acid*. E-Journal of chemistry, 2008. **5(4)**: p. 774-781.
43. Singh, A.K. and M. Quraishi, *Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution*. Corrosion Science, 2010. **52(1)**: p. 152-160.
44. Biswas, A., S. Pal, and G. Udayabhanu., *Experimental and theoretical studies of xanthan gum and its graft co-polymer as corrosion inhibitor for mild steel in 15% HCl*. . . Applied surface science., 2015. **353**: p. **173-183**.
45. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. PPUR presses polytechniques. **Vol. 12. 2003**:
46. McCafferty, E., , , *Corrosion control by coating*. . Science Press, Princeton, NJ. **1979. 279**.
47. Achary, G., et al., , *The corrosion inhibition of mild steel by 3-formyl-8-hydroxy quinoline in hydrochloric acid medium*. Materials chemistry and physics, , 2008. . **107(1)**: p. **44-50**.
48. Attar, T., L. Larabi, and Y. Harek., , *Corrosion inhibition of cold rolled steel in 0.5 M H₂SO₄ by potassium iodide*. Der Pharma Chemica., 2014. **6**: p. **181-186**.
49. Amir, M.a.K.S., *Synthesis and anti-inflammatory, analgesic, ulcerogenic and lipid peroxidation activities of some new 2-[(2, 6-dichloroanilino) phenyl] acetic acid derivatives*. European Journal of Medicinal Chemistry, , 2004. . **39(6)**: p. **535-545**.
50. Abd-El-Naby, B., et al., , *Anionic Effect on the Acidic Corrosion of Aluminum and its Inhibition by Lupine Extract*. Portugaliae Electrochimica Acta., 2015. **33(5)**: p. **265-274**.
51. Zohdy, K., *Surface protection of carbon steel in acidic solution using ethylenediaminetetraacetic disodium salt*. International Journal of Electrochemical Science., 2015. **10(1)**: p. **414-431**.
52. Azooz, R.E., *EDTA as a corrosion inhibitor for Al in 0.5 M HCl: adsorption, thermodynamic and theoretical study*. Journal of Electrochemical Science and Engineering., 2016. **6(3)**: p. **235-251**.
53. Badiea, A.M., and K. N. Mohana. , *"Corrosion mechanism of low-carbon steel in industrial water and adsorption thermodynamics in the presence of some plant extracts."*. Journal of Materials Engineering and Performance 2009. **18.9 (2009)**: **1264-1271**..
54. Badiea, A.M., and Kikkeri Narasimhasetty Mohana. , *"Effect of fluid velocity and temperature on the corrosion mechanism of low carbon steel in industrial water in the absence and presence of 2-hydrazino benzothiazole."* Korean Journal of Chemical Engineering, (2008). **25.6 (2008)**: **1292-1299**..
55. Ating, E., et al., . *Leaves extract of Ananas sativum as green corrosion inhibitor for aluminium in hydrochloric acid solutions*. Green Chemistry Letters and Reviews., 2010.**2010. 3(2)**: p. **61-68**.
56. El Mehdi, B., et al. , *"Synthesis and comparative study of the inhibitive effect of some new triazole derivatives towards corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution."*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **77.2 (2003)**: **489-496**..
57. Hegazy, M.A., H. M. Ahmed, and A. S. El-Tabei. , *"Investigation of the inhibitive effect of p-substituted 4-(N, N, N-dimethyldodecylammonium bromide) benzylidene-benzene-2-yl-amine on corrosion of carbon steel pipelines in acidic medium."* Corrosion Science 53.2 (2011): 671-678.. Corrosion Science, 2011. **53.2 (2011)**: **671-678**..
58. Herrag, L., et al. " *Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: experimental and theoretical investigations."*. Corrosion Science, 2010. **52.9 (2010)**: **3042-3051**..

59. Christov, M., and A. Popova, "*Adsorption characteristics of corrosion inhibitors from corrosion rate measurements.*" *Corrosion science* 2004. **.46.7 (2004): 1613-1620.**

CHAPITRE : IV

Modélisation et optimisation par plan d'expériences

IV.1.Introduction

La corrosion est la cause principale de la dégradation des structures métalliques [1]. Les matériaux en acier au carbone sont largement utilisés en industrie en raison de leur disponibilité et leurs coûts relativement faibles par rapport aux métaux inoxydables [2]. La méthode la plus économique et la plus efficace consiste à utiliser des inhibiteurs [3]. Nous cherchons à obtenir une bonne efficacité des inhibiteurs étudiés. L'efficacité des inhibiteurs de corrosion dépend de divers paramètres tels que: le milieu corrosif, le pH, la température, le temps d'immersion, la composition du métal et les performances des inhibiteurs de corrosion [4]. Ces facteurs doivent être pris en compte afin de déterminer les conditions opératoires optimales pour avoir la meilleure efficacité inhibitrice.

Pour optimiser les conditions opératoires de l'efficacité inhibitrice de corrosion, en utilisant les polymères (les inhibiteurs étudiés dans cette partie est la PVP58000, la taille qui a donnée la meilleure efficacité et la PVP-I), nous utilisons l'approche des plans d'expériences. La méthode de conception de plan d'expériences sera présentée dans ce chapitre. Nous nous sommes très intéressés par cette méthode, car elle nous permet d'extraire le plus d'informations concernant les effets de chaque facteur, ainsi que leur interaction sur la réponse du phénomène étudié, avec un nombre des expériences très réduit.

Les plans d'expériences sont présentés dans cette partie pour donner une généralité sur les bases théoriques nécessaires, afin de faciliter le choix des plans d'expériences, ainsi que l'interprétation des résultats trouvés.

IV.2. Méthodologies des plans d'expériences

IV.2.1. Introduction

Une grande partie de la recherche en ingénierie, science et industrie est empirique et fait largement appel à l'expérimentation. Les plans d'expériences peuvent augmenter considérablement l'efficacité de ces expériences et renforcent souvent les conclusions ainsi obtenues. Les plans d'expériences constituent essentiellement une technique de planification d'expériences pour atteindre des informations solides et adéquates de manière efficace et économique. La méthodologie des plans d'expériences se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, mènera fréquemment à des analyses et à des interprétations statistique et des résultats relativement simple [5]. Les plans

d'expériences sont des outils utilisés pour examiner systématiquement différents types de problèmes qui se posent à la recherche, à l'industrie, etc. Il est évident que si les expériences sont effectuées de manière aléatoire, le résultat obtenu sera également aléatoire. Par conséquent, il est nécessaire de planifier les expériences de telle manière à obtenir des conclusions intéressantes.

Une difficulté importante de la méthodologie réside dans la méthode pour choisir les points expérimentaux d'une manière optimale [6]. Dans l'industrie, l'application de la méthode des plans d'expériences apparaît maintenant comme un préalable d'une part à l'amélioration de la qualité des produits et des systèmes de différents procédés et d'autre part, à la remise des temps de développement. La théorie des plans d'expériences assure les conditions pour lesquelles nous obtenons la meilleure précision possible avec le minimum d'expériences. Nous avons donc le maximum d'efficacité avec le minimum d'essais et par conséquent le coût minimum. Les principaux avantages de cette méthode par rapport aux méthodes traditionnelles d'expérimentation sont [7]:

- Diminution du nombre d'expériences ;
- Possibilité d'étudier un très grand nombre de facteurs ;
- Détection des éventuelles interactions entre les facteurs ;
- Modélisation très efficace et très aisée des résultats ;
- Détermination des résultats avec grande précision possible.

Un plan d'expériences consiste à mettre en évidence et à quantifier la relation existant entre deux types de variables : les facteurs et la réponse du système [5]. Plus précisément, cette méthodologie vise à établir des relations entre les facteurs et la réponse, qu'avec les facteurs entre eux [6]. Modéliser l'expérimentation, c'est être capable de prévoir la réponse du phénomène en fonction des facteurs étudiés lors de l'expérimentation et variant dans le domaine expérimental choisi, c'est-à-dire la réponse du modèle de l'expérimentation est extrapolée uniquement pour les valeurs de facteurs situées dans le domaine d'expérimentation [6]. La modélisation de l'expérimentation permet d'appréhender localement le phénomène étudié par les connaissances des surfaces de réponses générées dans les domaines d'études.

Les applications de la méthode peuvent aller du traitement et de la résolution des problèmes qualité à l'optimisation d'un processus ou d'un produit. En outre, les plans d'expériences peuvent être considérés comme un ensemble de méthodes, d'outils qui

peuvent être choisis en fonction des objectifs de l'étude à effectuer. Les principales méthodes des plans d'expériences, pour les différentes applications et besoins sont [6]:

La méthode comparative : elle permet de trouver la relation entre les facteurs de l'étude, et de déterminer le facteur important à priori. La question est de savoir si un facteur a une influence significative sur la réponse.

La technique de criblage : elle est utilisée pour explorer un domaine d'étude inconnu. Les plans sont donc conçus d'une façon à isoler les facteurs influents et examiner les effets principaux des facteurs.

La méthode de la surface de réponse : elle est exécutée pour construire des modèles descriptifs ou prévisionnels des réponses étudiés. Son utilisation est intéressante dès lors qu'il faut réaliser des optimisations, mettre au point des formulations permettant d'estimer des interactions entre facteurs ainsi que des effets quadratiques. La méthode de la surface de réponse permet d'améliorer la qualité des résultats (la fiabilité et la robustesse).

La modélisation par régression : elle est faite pour estimer les coefficients d'un modèle, en mesurant la dépendance de la ou des réponse(s) à l'égard des entrées du processus.

Alors, les plans d'expériences correspondent à une suite d'expériences organisées à l'avance de manière à déterminer, avec un maximum de précision et en un minimum d'essais, l'influence de multiples facteurs sur une (des) réponse (s). Les plans d'expériences permettent de répondre à ces questions [6]:

- Comment estimer et comparer les effets des facteurs d'un processus ?
- Comment affiner les facteurs d'un processus pour atteindre un optimum ?

Les étapes de la méthodologie des plans d'expériences à suivre pour atteindre un objectif :

- Définition du problème à étudier.
- Application de la technique de criblage : étude qualitative et quantitative du processus.
- Application de la méthodologie des surfaces de réponse,
- Optimisation, conclusions et recommandations.

IV.3. Principes de base de méthodologie et de terminologie

Les termes et les éléments importants utilisés dans la méthode des plans d'expériences sont définis. D'autres seront définis quand ils sont nécessaires.

IV.3.1. Facteur

Un facteur est un caractère susceptible de prendre plusieurs valeurs d'un ensemble auquel une mesure numérique peut être appliquée [8], aussi appelé variable indépendante, il peut être modifié indépendamment l'un de l'autre. Les facteurs sont les causes, supposés ou certains, qui provoquent le changement du phénomène. Tous les facteurs susceptibles d'avoir de l'influence sur le phénomène doivent être pris en compte. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif [6]:

Les valeurs d'un facteur quantitatif peuvent être modifiées en continu exprimant une quantité et sur lesquels les opérations mathématiques ont un sens (somme, multiplication...). Un facteur quantitatif peut être discret ou continu et dépend du caractère de l'ensemble des valeurs qu'il est susceptible de prendre (valeurs isolées ou intervalle continu).

Les valeurs d'un facteur qualitatif sont dans ce cas des modalités, ou catégories modifiées par étapes, exprimées sous forme littérale ou au moyen d'un codage numérique et sur lesquels les opérations mathématiques n'ont pas de sens. Un facteur qualitatif peut être ordinal ou nominal, selon que les modalités peuvent être naturellement ordonnées ou pas, par exemple, type : de solvant, d'inhibiteur, etc.

Un facteur continu : variable numérique qui peut prendre un nombre infini de valeurs réelles. La masse, le temps et la température par exemple sont des facteurs quantitatifs continus.

Un facteur discret : variable numérique qui prend uniquement un nombre limité de valeurs réelles.

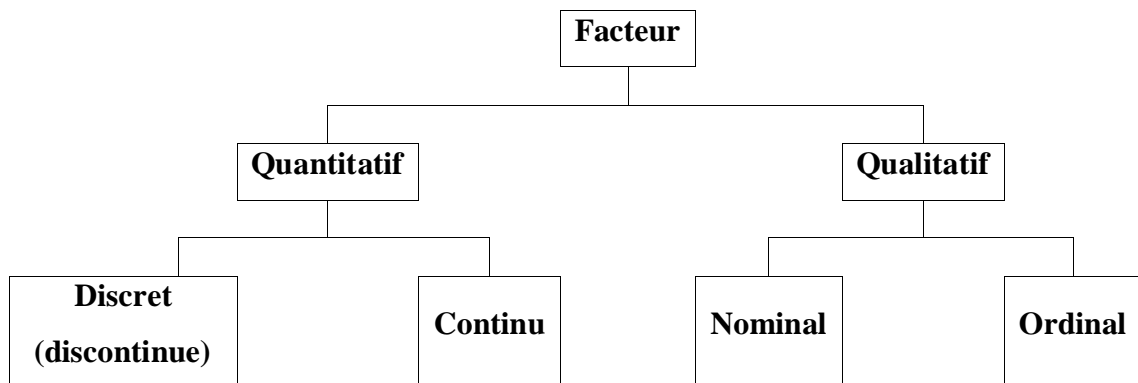


Figure IV.1: Organigramme illustrant les différents types de facteurs.

L'intervalle de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le domaine d'expériences de la variation du facteur. Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine d'expériences. Les différents éléments individuels qui constituent un même facteur sont appelés niveaux ou modalités, que ce soit pour les facteurs qualitatifs ou quantitatifs. Un facteur varie entre deux bornes : une borne inférieure (niveau bas, noté -1) et une borne supérieure (niveau haut, noté +1).

IV.3.2. Réponse

Une réponse expérimentale, appelée aussi variable dépendante, est la valeur mesurée du résultat des expériences, elle est une caractéristique mesurable d'un processus et dont la variation est analysée en fonction des variations des facteurs [6].

IV.3.3. Domaine expérimental

Le domaine expérimental est la zone expérimentale étudiée, c'est-à-dire l'ensemble de tous les points de la surface définie par les niveaux -1 et +1 de chaque facteur, un espace de k dimensionnel, dans lequel chaque point représente une combinaison des valeurs possibles pour les k facteurs [6, 9, 10]. Pour deux facteurs, le domaine expérimental est un carré, les points expérimentaux sont localisés aux quatre sommets de ce carré (figure IV.2) et pour trois facteurs, le domaine d'étude est un cube, les points expérimentaux sont placés aux huit sommets de ce cube (figure IV.3).

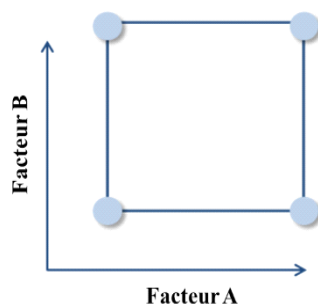


Figure IV.2: Domaine d'étude pour deux facteurs A et B.

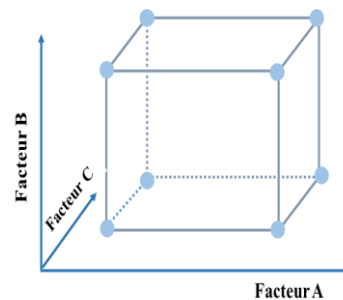


Figure IV.3: Domaine d'étude pour trois facteurs A, B et C.

Le domaine d'étude peut être :

- Domaine continu : les facteurs peuvent prendre n'importe quelle valeur dans le domaine expérimental.

- Domaine discret : les réponses sont mesurées relativement à des facteurs discrets ou qualitatifs.
- Domaine mixte comme étant relatif à une étude faisant intervenir des facteurs continus (non discrétisés) et des facteurs discrets ou qualitatifs.

IV.3.4. Autres définitions

Analyse de régression : elle utilise les méthodes statistiques par lesquelles les données sont ajustées à un modèle mathématique, on l'appelle aussi la méthode des moindres carrés.

Erreur pure : erreur expérimentale, ou erreur pure, est la variation normale de la réponse, qui apparaît quand une expérience est répétée, des expériences répétées produisent rarement exactement les mêmes résultats. L'erreur pure est la variation minimale attendue dans une série d'expériences. Elle peut être estimée en reproduisant des points dans le plan. Plus les points sont répliqués, meilleure sera l'estimation de l'erreur pure.

Les interactions : les synergies existantes entre les différents facteurs étudiés sont identifiées et mieux comprises.

Lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur, ceci se traduit par une interaction entre les deux facteurs. Une interaction d'ordre n c'est-à-dire une interaction entre n facteurs.

L'interaction I_{AiBj} est estimée à partir des résultats moyens des expériences réalisées lorsque les facteurs A et B se trouvent aux niveaux i et j respectivement. Dans toutes ces expériences, l'effet E_{Ai} joue sur la réponse, de même que l'effet E_{Bj} . Si M est la moyenne générale des expériences, nous pouvons écrire [6]:

$$I_{AiBj} = \text{Moyenne des réponses lorsque } (A=i \text{ et } B=j) - M - E_{Ai} - E_{Bj}$$

Nous pouvons montrer les interactions sur des graphes pour faciliter l'interprétation des résultats comme présentés sur la figure IV.4, la présence d'une interaction apparaît lorsque les deux lignes ne sont pas parallèles [6, 11].

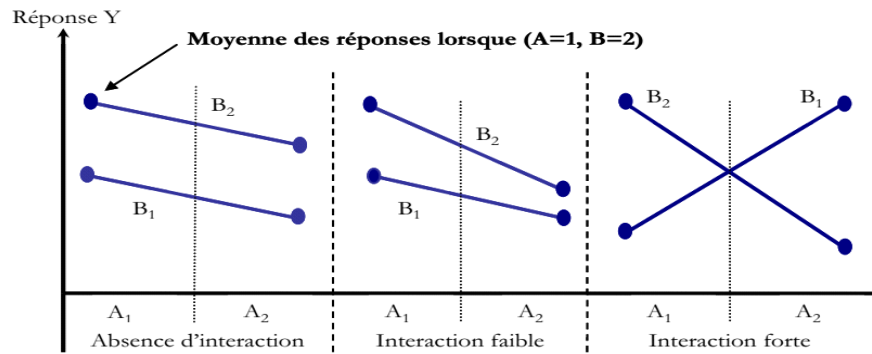


Figure IV.4: Les interactions possibles entre deux facteurs.

Dans la figure IV.4 (1^{ère} configuration), le changement de niveau A_1 par le niveau A_2 produit une diminution de la réponse observée, ceci indépendamment de niveau retenu pour le facteur B. Du point de vue graphique, les effets sont matérialisés par des lignes parallèles, donc il n'y a pas de couplage ou d'interaction [6, 11].

Dans la figure IV.4 (2^{ème} configuration), le changement de niveau A_1 par le niveau A_2 produit une diminution de la réponse observée, mais l'amplitude des effets dépend de la modalité retenue pour le facteur B. La présence d'une interaction faible se traduit graphiquement par des lignes non parallèles. Cependant, la présence de couplages faibles perturbe peu l'additivité des effets moyens [12].

Dans la figure IV.4 (3^{ème} configuration), les lignes se croisent et confirment une interaction forte. Alors dans ce cas, les couplages forts perturbent de manière significative l'additivité des effets moyens [12].

Orthogonalité : propriété d'une matrice d'un plan d'expériences qui ne présente aucune corrélation entre ses facteurs, ce qui permet de les estimer indépendamment.

Résiduel : la différence entre le résultat calculé (prédit) et le résultat expérimental.

IV.4. Stratégies d'optimisation

Dans toute procédure expérimentale, plusieurs facteurs expérimentaux peuvent influencer le résultat, les plans de criblage sont réalisés afin de déterminer les facteurs expérimentaux et les interactions ayant une influence significative sur la réponse mesurée. L'approche méthodologique des plans d'expériences est décomposée en plusieurs phases [13, 14] :

- ***Définition des objectifs et des réponses***

Il faut spécifier et préciser le problème étudié et essayer d'avoir une vision globale du problème. Ainsi, il est nécessaire de citer les réponses expérimentales qui doivent être étudiées.

- ***Choix des facteurs, niveaux et domaines expérimentaux***

C'est l'étape la plus importante dans le choix du plan d'expériences, il faut donc :

- Sélectionner les facteurs expérimentaux à étudier avec leurs niveaux.
- Citer les facteurs qui n'interagissent probablement pas sur la réponse.

Cela donne une liste des réponses possibles, des facteurs expérimentaux et des effets des interactions potentiels. Etudier cette liste de manière critique à plusieurs reprises et le temps consacré à la planification au début d'un projet est toujours rattrapé à la fin.

Lorsque les facteurs à étudier sont sélectionnés, on décide également quels facteurs ne doivent pas être examinés et doivent être maintenus à un niveau fixe pour toutes les expériences incluses dans le plan d'expérimentation. Signalant au passage qu'il est toujours plus économique d'inclure des facteurs supplémentaires dans le premier criblage plutôt que d'ajouter un facteur plus tard.

- ***Choix du plan d'expériences***

Si les activités de planification pré-expérimentales ci-dessus sont effectuées correctement, cette étape est relativement facile, le choix de plan implique la prise en compte de nombre des essais. Lors de la sélection de plan, il est important de garder à l'esprit les objectifs expérimentaux, nous cherchons à identifier les facteurs qui causent des effets sur la réponse et à estimer l'ampleur du changement de la réponse [15].

- ***Expérimentation***

Lorsque les facteurs expérimentaux et les réponses ont été définis, les expériences peuvent être planifiées et effectuées de manière à obtenir un maximum d'informations à partir d'un minimum d'expériences. Lors de l'exécution des expériences, il est essentiel de surveiller attentivement le processus pour se garantir que tout se déroule comme prévu. Les erreurs de procédure expérimentale à ce stade détruisent généralement la validité expérimentale. Une vérification du système de mesure est très importante pour assurer la qualité des résultats (les instruments de mesure doivent être bien étalonnés).

- ***Analyse statistique des données***

Les méthodes statistiques doivent être utilisées pour analyser les données afin de trouver des résultats et des conclusions objectifs. Si les expériences ont été conçues

correctement et réalisées conformément au plan sélectionné, il existe de nombreux logiciels excellents conçus pour faciliter l'analyse de données. Les méthodes graphiques jouent un rôle important dans l'analyse et l'interprétation des données. Il est très utile de présenter les résultats de nombreuses expériences sous forme de modèle empirique, c'est-à-dire une équation dérivée des données qui expriment la relation entre la réponse et les facteurs de plan. L'analyse résiduelle et la vérification de l'adéquation du modèle sont également des techniques d'analyse importantes. Deux possibilités existent pour la validation d'un modèle [16]:

- Soit le modèle est validé, ce qui signifie qu'il représente suffisamment bien le phénomène étudié dans le domaine d'étude et dans ce cas, les objectifs sont atteints. Nous pouvons donc l'utiliser pour faire de la prévision en n'importe quel point du domaine d'étude.
- Soit le modèle n'est pas validé et alors son utilisation n'est pas possible pour la prévision. Il faut donc s'acheminer vers la proposition d'un modèle différent.

Le principal avantage des méthodes statistiques est qu'elles ajoutent de l'objectivité au processus de prise de décision. Des techniques statistiques associées à de bonnes connaissances en matière d'ingénierie ou de processus et au bon sens conduiront à des conclusions valables [15].

- ***Conclusions et recommandations***

Une fois les données analysées, nous pouvons tirer des conclusions pratiques sur les résultats et recommander un plan d'action. Les méthodes graphiques sont souvent utiles pour faciliter l'interprétation des résultats. Des analyses de suivi et des tests de confirmation doivent également être effectués pour valider les conclusions de l'expérience. Le calcul des réponses est possible en tout point du domaine expérimental. A partir du modèle calculé, donc nous pouvons prédire les résultats correspondants.

Pour réussir un plan d'expériences, il faut connaître les facteurs importants, les domaines dans lesquels ces facteurs doivent être modifiés et le nombre approprié de niveaux à utiliser. De manière générale, nous ne connaissons pas parfaitement les réponses à ces questions, mais nous apprenons au fur et à mesure. Au fur et à mesure que le programme expérimental progresse, on abandonne souvent des facteurs, et on peut ajouter d'autres, ou bien changer la région d'exploration de certains facteurs ou ajouter une nouvelle réponse.

Il est important de reconnaître que toutes les expériences sont des expériences conçues. La question importante est de savoir si elles sont bien conçues ou non. Une bonne planification pré-expérimentale mènera généralement à une bonne expérience réussie. En cas d'échec, une telle planification entraîne généralement une perte de temps, d'argent et d'autres ressources.

IV.5. Modélisation

En absence de modèle mathématique validé, la prédiction du comportement des systèmes complexes nécessite une étude multiparamétrique expérimentale. Les problèmes expérimentaux peuvent être résumés selon le schéma de la figure IV.5 où interviennent en entrée des facteurs susceptibles d'influer les réponses, jouant le rôle de causes potentielles, et en sortie une certaine réponse assimilable à des conséquences [13].

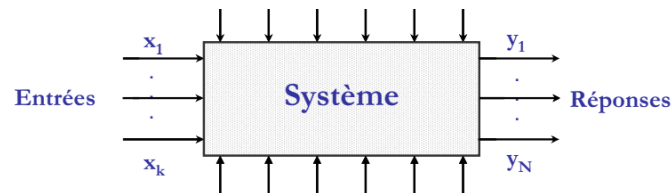


Figure IV.5: Schéma représentant l'environnement d'un système donné.

La théorie des plans d'expériences présente souvent un intérêt majeur dans la mise au point d'une technologie complexe, telle que celle d'une réaction chimique. Le but consiste à modéliser le comportement des procédés pour mieux prévoir et accroître leurs performances. La modélisation expérimentale permet de déterminer les conditions d'utilisation optimale et de définir les facteurs à contrôler pour maîtriser le procédé. L'optimisation du fonctionnement d'un système nécessite la construction d'un modèle expérimental [16].

L'objectif est d'établir un modèle décrivant les facteurs en fonction de la réponse y prenant les valeurs y_1, y_2, \dots, y_N relativement aux valeurs de k facteurs x_1, x_2, \dots, x_k .

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (\text{IV.1})$$

Où : N : est le nombre des expériences ; p : est le nombre de coefficients du modèle postulé ; y : est le vecteur colonne des réponses expérimentales y_i et y^t est la matrice transposée de y .

$$y^t = [y_1, y_2, \dots, y_N] \quad (\text{IV.2})$$

La méthode de la régression multilinéaire est la moyenne statistique la plus habituellement mise en œuvre pour l'étude des données multidimensionnelles. Soit X est la matrice $N \times p$, appelée matrice du modèle ou matrice des effets :

Le modèle matriciel, s'écrit sous la forme classique suivante :

$$y = X \cdot \beta + e \quad (\text{IV.3})$$

Où : β est le vecteur colonne des paramètres à estimer β_i : $\beta^t = [\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{p-1}]$ et e est le vecteur colonne des erreurs expérimentales (aléatoires) e_i : $e^t = [e_1, e_2, \dots, e_N]$.

Les réponses calculées par les modèles proposés ne sont pas exactement égales aux réponses mesurées expérimentalement. Alors, pour chaque essai, il existe un écart dit de modélisation. Les écarts sont figurés avec le vecteur ε .

Mathématiquement, le vecteur ε des résidus se définit par la relation suivante :

$$\varepsilon = y - \hat{y} \quad (\text{IV.4})$$

L'objectif est de calculer le vecteur (valeur estimée du vecteur β).

IV.5.1. Hypothèses et critères de la régression multilinéaire

Le calcul des coefficients des facteurs n'est possible qu'à la condition de faire les hypothèses suivantes :

- La réponse est la somme d'une quantité aléatoire et d'une quantité non aléatoire.
- Les coefficients inconnus $\beta_0, \dots, \beta_{p-1}$ sont supposés constants.
- Les écarts dits de modélisation (ε) sont purement aléatoires et ne contiennent pas d'erreurs systématiques.
- Les écarts ne sont pas corrélés entre eux et ils sont normalement distribués.
- Les écarts (ou résidus) ont une moyenne nulle : $\text{Esp}(\varepsilon_i) = 0$, où Esp représente l'espérance ou la fonction moyenne arithmétique.
- Les écarts sont issus d'une seule et même population et sont identiquement distribués. Ceci peut se traduire par l'équation : $\text{Var}(\varepsilon) = \sigma^2 I$, où Var représente la fonction variance, σ l'écart type et I la matrice identité. La variance d'une variable est une mesure de la dispersion de ses valeurs autour de sa valeur moyenne.
- La distribution des écarts ne dépend pas des niveaux des facteurs.

IV.5.2. Modèles empiriques

Le résultat d'une expérience dépend des conditions expérimentales, cela signifie que le résultat peut être décrit comme une fonction basée sur les facteurs expérimentaux [17]. La fonction $y=f(x)$ est approximée par une fonction polynomiale et représente une bonne description de la relation entre les facteurs expérimentaux et les réponses dans un domaine expérimental bien défini. Trois types de modèles polynomiaux seront discutés et illustrés [16, 18]:

- **Modèle additif sans couplage du premier degré**

Le modèle polynomial le plus simple ne contient que des termes linéaires et décrit uniquement la relation linéaire entre les facteurs expérimentaux et les réponses (plans de Koshal, plan Taguchi L_9 , etc.). Dans un modèle linéaire, le modèle est exprimé comme suit :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^N \beta_i \cdot x_i + e \quad (\text{IV.5})$$

Le coefficient β_0 représente la moyenne arithmétique des réponses mesurées y_i à partir de nombre des expériences N du plan d'expériences.

e est le vecteur écart entre la réponse mesurée et celle estimée. $e = y - \hat{y}$

- **Modèle additif avec couplage du premier degré**

Ce modèle polynomial contient des termes supplémentaires décrivant l'interaction entre les facteurs expérimentaux, ce modèle est exprimé par la relation suivante :

- **Modèle polynomial du second degré**

Les deux modèles ci-dessus sont principalement utilisés pour des études de criblage. Pour pouvoir déterminer les termes quadratiques optimaux, en introduisant ces termes dans le modèle, il est possible de déterminer des relations non linéaires entre les facteurs expérimentaux et les réponses. La fonction polynomiale suivante décrit un modèle quadratique :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + e \quad (\text{IV.6})$$

Les fonctions polynomiales décrites ci-dessus contiennent un certain nombre de coefficients inconnus à déterminer ($\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}$: représentent respectivement les effets moyens des facteurs x_i et les interactions entre les effets des facteurs x_i et x_j).

IV.6. Différents types de plans d'expériences

Il existe trois séries principales de plans expérimentaux, plans mixtes, plans de dépistage et plans de modélisation ou surfaces d'intervention.

Il existe aussi, les plans de mélanges, les plans de criblage, les plans factoriels complets à 2 niveaux, les plans fractionnaires à deux niveaux ainsi que les plans de Plackett-Burman.

IV.6.1. Plans de modélisation

Le but de ce plan est de trouver une relation mathématique du deuxième degré qui relie la réponse mesurée à son type de facteurs :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + e \quad (\text{IV.7})$$

La conception factorielle complète peut également être utilisée pour la modélisation, mais comme chaque facteur n'a que deux niveaux, seul un modèle de premier niveau peut être utilisé. L'avantage de ces plans est qu'ils peuvent faciliter le développement séquentiel de la recherche.

Nous pouvons commencer avec le plan factoriel, puis de poursuivre l'expérience avec le plan en étoile. Ensuite, nous décrivons le plan composé qui peut être expliqué en utilisant le modèle du deuxième degré [19]. Il existe plusieurs types de programmes d'études secondaires, les plus couramment utilisés sont :

- * Les plans complets
- * Plan de Box-Behnken

IV.6.2. Les plans de Doehlert

Les points expérimentaux du plan proposé par David H. Doehlert [20] en 1970, remplissent l'espace expérimental uniformément. Pour deux facteurs, les points principaux sont situés au sommet d'un hexagone régulier et possède un point au centre du domaine (Figure IV.6). Le programme présente sept points expérimentaux, donc au moins sept valeurs inconnues peuvent être calculés. Il existe donc sept coefficients, car les points expérimentaux sont régulièrement répartis dans l'espace expérimental. Il sera facile d'étendre le plan vers n'importe quelle direction de l'espace en ajoutant des points qui seront, eux aussi, régulièrement répartis. Ces plans permettent également d'introduire facilement de nouveaux facteurs. Les nouvelles expériences viendront compléter les premières et aucune expérience ne sera perdue. Seulement l'inconvénient est de maintenir les facteurs non étudiés à une valeur constante (niveau 0) des facteurs d'activité.

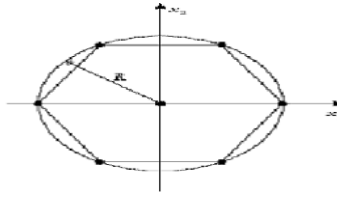


Figure IV.6: Plan de Doehlert pour 2 facteurs

IV.6.3. Les plans composites centrés

Le plan complet comprend trois parties :

- * Deux niveaux (-1, +1) du plan factoriel complet, 2^f expériences f (f, nombre de facteurs).
- * Deux niveaux $(-\alpha, +\alpha)$ du plan étoile, 2^f expérience.
- * Le point est au centre du domaine de recherche.

Le nombre total de N tests à effectuer par le facteur f est donné par la relation: $N=2^f+2^f+1$ [21].

L'avantage de ces plans est qu'ils sont adaptés au processus séquentiel de recherche et nécessitent relativement peu d'expériences [22]. Le plan global à trois facteurs compte 15 expériences. L'emplacement géométrique du point expérimental est illustré sur la figure IV.7 [23, 24].

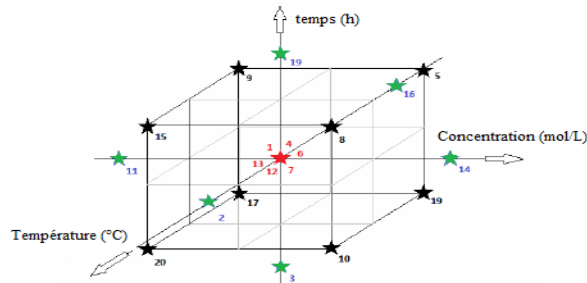


Figure IV.7: Lieu géométrique des points expérimentaux d'un plan composite centré à 3 facteurs.

IV.6.4. Les plans de Box-Behnken

Le plan Box-Behnken est facile à mettre en œuvre, car tous les facteurs n'impliquent que trois niveaux: -1, 0 et +1 [25] dans les variables de codage. Le point expérimental est situé au milieu du bord de chaque côté du cube (figure IV.8). Le plan comprend douze tests auxquels un point central peut être ajouté. La matrice du tableau 1 indique ces douze tests avec un point central. En pratique, 3 ou 4 points sont généralement proposés au centre [26].

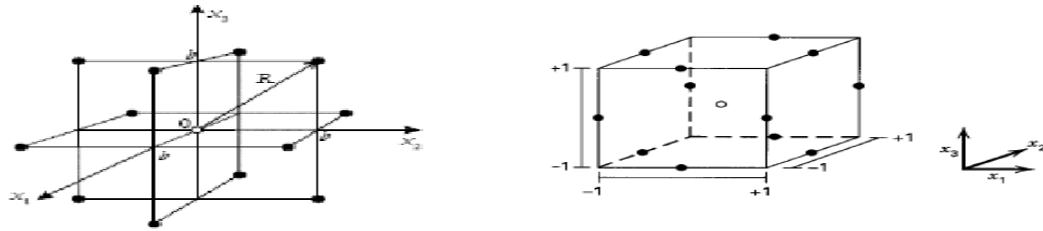


Figure IV.8: Lieu géométrique des points expérimentaux d'un plan de Box-Behnken à trois facteurs.

IV.7. Etude de l'efficacité des inhibiteurs choisis par la méthodologie des plans d'expérience

La méthode de conception de plan d'expériences sera présentée dans ce chapitre. Le choix des inhibiteurs étudiés dans cette partie est la *PVP58000*, la taille qui a donné la meilleure efficacité et la *PVP-I*. Nous nous sommes très intéressés par cette méthode, car elle nous permet d'extraire le plus d'informations concernant les effets de chaque facteur, ainsi que leur interaction sur la réponse du phénomène étudié, avec un nombre des expériences très réduit.

Facteurs et domaine d'étude :

Les facteurs choisis et le domaine d'étude sont rassemblés dans le tableau IV.1

Tableau IV.1: Facteurs et domaine d'étude.

Facteur	Niveau bas (-)	Niveau haut (+)
Concentration d'inhibiteur (mol/L)	5×10^{-5}	5×10^{-3}
Température (°C)	20	60
Temps d'immersion (h)	1	3

L'optimum à étudier n'est valable que dans ce domaine. Extérieurement, nous pouvons essayer de prédire les résultats, mais en aucun cas ils ne doivent être considérés comme vrais et en tirer des conclusions.

IV.7.1. Matrice d'expérience

La matrice d'expérience est un modèle mathématique qui représente toutes les expériences à effectuer sous forme de valeurs codées ou non codées. L'analyse présentée dans cette partie a été menée à l'aide du logiciel MODDE 9.1. La matrice d'expérience retenue pour cette étude est une matrice factorielle à trois facteurs, la

concentration (X_1), la température (X_2) et le temps d'immersion (X_3) à trois niveaux de variation pour chaque facteur ; soit une série de 17 expériences (tableau IV.2).

Tableau IV.2: Niveaux des facteurs utilisés dans la conception factorielle

	-1	0	+1
C (mol/L)	5×10^{-5}	$2,5 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}
T (°C)	20	40	60
T (h)	1	2	3

La matrice d'expérience est construite comme suit : chaque facteur du plan dans une colonne d'où k colonnes, et chaque expérience sur une ligne d'où n lignes.

Tableau IV.3: Résultats des expériences réalisées pour les inhibiteurs de corrosion PVP et PVP-I

Exp	C (mol/L)	T (°C)	t (h)	PVP58000		PVP-I	
				W_{inh} (g/h.cm ²)	E%	W_{inh} (g/h.cm ²)	E %
1	5×10^{-5}	20	1	0,0001799	55,01	6,484e-005	83,79
2	5×10^{-3}	20	1	5,972e-005	85,07	4,528e-005	88,68
3	5×10^{-5}	60	1	0,02615	19,03	0,01016	68,53
4	5×10^{-3}	60	1	0,01008	68,79	0,0068	78,95
5	5×10^{-5}	20	3	0,00108	54,95	0,00023112	90,37
6	5×10^{-3}	20	3	0,0003597	85,01	0,00010296	95,71
7	5×10^{-5}	60	3	0,02681	19,00	0,00842	74,57
8	5×10^{-3}	60	3	0,01023	69,09	0,00484	85,37
9	5×10^{-5}	40	2	0,00483	38,91	0,00125	84,2
10	5×10^{-3}	40	2	0,00179	77,29	0,00059961	92,41
11	$2,5 \times 10^{-3}$	20	2	0,0008917	75,23	3,18e-005	98,41
12	$2,5 \times 10^{-3}$	60	2	0,01723	48,71	0,00466	86,13
13	$2,5 \times 10^{-3}$	40	1	0,00318	51,83	0,00134	79,63
14	$2,5 \times 10^{-3}$	40	3	0,00376	54,67	0,00118	85,74
15	$2,5 \times 10^{-3}$	40	2	0,00328	58,53	0,00075445	90,45
16	$2,5 \times 10^{-3}$	40	2	0,00323	59,15	0,00070863	91,03
17	$2,5 \times 10^{-3}$	40	2	0,00333	57,91	0,00080027	89,87

Le tableau IV.3 représente les résultats des expériences réalisées pour des inhibiteurs PVP-I et PVP.

IV.7.2. Modélisation et évaluation des effets des paramètres

Un modèle mathématique a été adopté, pour établir la relation entre l'efficacité des inhibitions de la corrosion et les paramètres étudiés tels que la concentration, la température et le temps d'immersion.

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit :

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + a_{123}x_1x_2x_3 \quad (\text{IV.8})$$

Avec :

a_0, a_1, a_2, a_3 : sont les coefficients à déterminer

a_{12}, a_{13}, a_{23} et a_{123} sont des termes d'interactions.

Les variables réduites x_1, x_2 et x_3 correspondent respectivement aux facteurs concentration, température et temps d'immersion.

Les interactions entre les paramètres d'ordre 3 (interaction entre 3 facteurs) ou d'un paramètre d'ordre plus élevé à deux sont considérées comme négligeables. La participation des monômes du degré distingué est faible dans la variation de la réponse. Donc, les termes au carré suffisent généralement pour décrire la relation entre la réponse (l'efficacité d'inhibition E) et les paramètres étudiés.

L'analyse mathématique consiste à estimer, grâce à la méthode des moindres carrés, les p coefficients du modèle mathématique et les N résidus, le $i^{\text{ème}}$ traitement du plan d'expériences. Le modèle est sous forme polynomial qui décrit le développement de la fonction en série de Taylor.

Le polynôme est du second degré, car on évite d'aller plus loin pour diminuer le nombre des coefficients du modèle, d'autant plus que la contribution des monômes du degré supérieur est faible dans la variation de la réponse.

Les termes d'ordre 2 suffisent généralement à traduire la courbure des surfaces. La forme générale de modèle polynomial s'écrit sous la forme :

$$y_i = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k a_{ij} x_i x_j + \varepsilon_i \quad (\text{IV.9})$$

IV.7.3. Codage de la matrice d'expérience

En présence de grandeurs exprimées dans des unités différentes ou bien présentant des étendues différentes, les résultats d'une analyse de données sont parfois influencés par l'ordre de grandeur des variables. La relation utilisée pour le codage est la suivante (Eq IV.10):

$$x_i = \frac{u_i - \left(\frac{u_i \min + u_i \max}{2}\right)}{\left(\frac{u_i \max - u_i \min}{2}\right)} \quad (\text{IV.10})$$

x_i : Valeur codée adimensionnelle ; u_i : Valeur sur laquelle on effectue le codage ;
 $u_i \min$: Borne inférieure des niveaux ; $u_i \max$: Borne supérieure des niveaux

IV.7.4. Réalisation du modèle mathématique

Les coefficients des différents facteurs représentés par (a_i) ainsi que ceux des interactions représentées par (a_{ij}) figurent dans le polynôme comme suit :

$$Y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + a_{123}x_1x_2x_3$$

le facteur d'ordre est toujours négligeable, donc :

$$a_{123}x_1x_2x_3 = 0$$

Les valeurs des coefficients sont reportées dans le tableau ci-après :

Tableau IV.4: Valeurs des coefficients de la PVP58000 et de la PVP-I

Facteur interaction	PVP58000		PVP-I	
	Réponse $W_{inh}(g/h.cm^2)$	Réponse E (%)	Réponse $W_{inh}(g/h.cm^2)$	Réponse E (%)
Constant	0,00326021	58,3647	0,00057164	90,2503
C	-0,00365305	19,835	-0,000773811	3,966
T	0,00879288	-13,065	0,0034404	-6,34101
T	0,00025901	0,298997	-0,000363603	3,218
C×C	6,46333e-005	-0,140642	0,000490273	-1,7955
T×T	0,00581549	3,72937	0,00191137	2,16952
t×t	0,000224634	-4,99064	0,000825468	-7,4155
C×T	-0,00397619	4,96625	-0,000849035	1,37375
C×t	-0,000138751	0,0412526	-4,10751e-005	0,103753
T×t	-4,87587e-005	0,0487472	-0,000490495	-0,143749

Notre modèle mathématique pour PVP s'écrit alors :

$$E = 58,3647 + 19,835x_1 - 13,065x_2 + 0,298997x_3 - 0,140642x_1^2 + 3,72937x_2^2 - 4,99064x_3^2 + 4,96625x_1x_2 + 0,0412526x_1x_3 + 0,0487472x_2x_3$$

$$\begin{aligned} Winh &= 0,00326021 - 0,00365305x_1 + 0,00879288x_2 + 0,00025901x_3 \\ &+ 6,46333e^{-5}x_1^2 + 0,00581549x_2^2 + 0,000224634x_3^2 \\ &- 0,00397619x_1x_2 - 0,000138751x_1x_3 - 4,87587e^{-5}x_2x_3 \end{aligned}$$

Notre modèle mathématique pour PVP-I s'écrit alors :

$$E = 90,2503 + 3,966x_1 - 6,34101x_2 + 3,218x_3 - 1,7955x_1^2 + 2,16952x_2^2 - 7,4155x_3^2 + 1,37375x_1x_2 + 0,103753x_1x_3 - 0,143749x_2x_3$$

$$\begin{aligned} Winh &= 0,00057164 - 0,000773811x_1 + 0,0034404x_2 - 0,000363603x_3 \\ &+ 0,000490273x_1^2 + 0,00191137x_2^2 + 0,000824568x_3^2 \\ &- 0,000849035x_1x_2 - 4,10751e^{-5}x_1x_3 - 0,000490495x_2x_3 \end{aligned}$$

D'après les coefficients du polynôme et dans le cas du PVP58000, c'est l'effet de la concentration (X_1) qui agit le plus et fait augmenter l'efficacité d'inhibition de la corrosion par rapport aux effets des coefficients de température (X_2) et du temps d'immersion (X_3).

Les signes négatifs des coefficients signifient que l'efficacité d'inhibition de la corrosion diminue avec l'accroissement de la variable ou des produits des variables concernés. Cela veut dire que l'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente avec la concentration et le temps d'immersion, et diminue quand la température augmente. Par ailleurs, on constate que l'effet du temps d'immersion (X_3) est très faible, même par rapport aux effets de toutes les interactions, ce qui permet de dire que ce paramètre n'influe en aucun cas sur l'efficacité d'inhibition. En outre, on remarque que les interactions (a_{22} , a_{33} et a_{12}) sont beaucoup plus importantes que celles des interactions (a_{11} , a_{13} et a_{23}). Dans le cas du temps d'immersion pour le même polymère, on constate que les effets des coefficients sont trop faibles par rapport à celles de l'efficacité d'inhibition. Cette réponse augmente avec l'augmentation de la température et la diminution de la concentration. Par contre, l'effet du temps d'immersion est négligeable comme le montre les valeurs des coefficients de PVP58000 mentionnés dans le tableau IV.4 en gras.

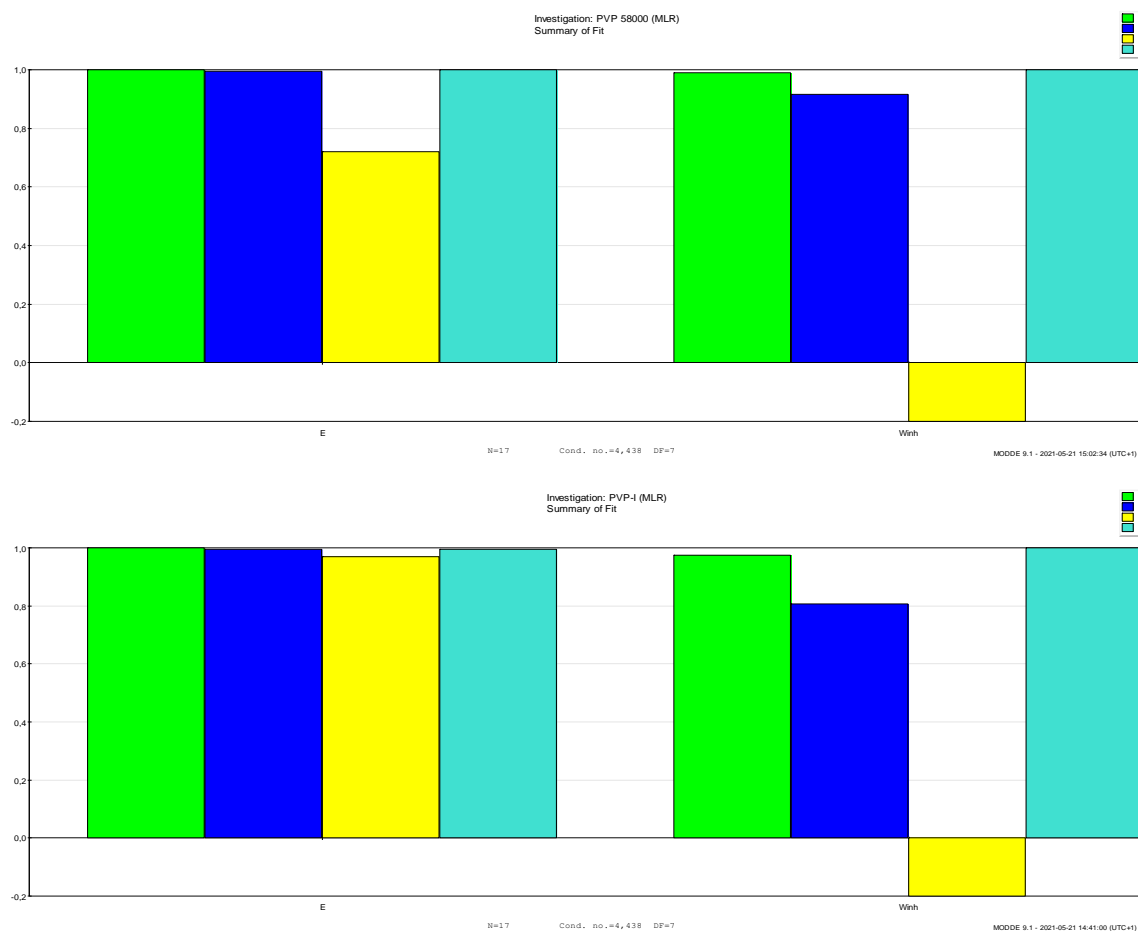
-Utilisation du logiciel

Pour optimiser nos résultats expérimentaux, nous avons choisi la méthode de surfaces de réponses. Les valeurs des niveaux bas et haut sont introduites directement dans le logiciel MODDE 9.1. La matrice d'expériences est donnée directement par ce logiciel, il suffit de compléter les deux colonnes des réponses.

Pour s'assurer de la validité du modèle avec les résultats expérimentaux, nous avons d'abord vérifié les diagrammes R_2 et Q_2 (figure IV.9). Le diagramme R_2 détermine la validité du modèle mathématique. Plus la valeur est proche de 1, plus le modèle est bon. Le diagramme Q_2 précise si les expériences suivent bien le modèle mathématique, c'est-à-dire, si les valeurs déterminées expérimentalement sont proches des valeurs prédites par le modèle. D'après les histogrammes mentionnés dans la figure IV.9, le modèle est compatible avec nos résultats expérimentaux.

Tableau IV.5: Matrices des expériences en variables naturelles du PVP et PVP-I

Exp No	Exp Name	RunOrder	Incl/Excl	Concentration	Température	Temps	Winh PVP	E PVP	Winh PVP-I	E PVP-I
1	N1	6	Incl	5e-005	20	1	0,00017996	55,01	6,484e-005	83,79
2	N2	3	Incl	0,005	20	1	5,972e-005	85,07	4,528e-005	88,68
3	N3	1	Incl	5e-005	60	1	0,02615	19,03	0,01016	68,53
4	N4	14	Incl	0,005	60	1	0,01008	68,79	0,0068	78,95
5	N5	9	Incl	5e-005	20	3	0,00108	54,95	0,00023112	90,37
6	N6	16	Incl	0,005	20	3	0,00035976	85,01	0,00010296	95,71
7	N7	15	Incl	5e-005	60	3	0,02681	19	0,00842	74,57
8	N8	13	Incl	0,005	60	3	0,01023	69,09	0,00484	85,37
9	N9	5	Incl	5e-005	40	2	0,00483	38,91	0,00125	84,2
10	N10	17	Incl	0,005	40	2	0,00179	77,29	0,00059961	92,41
11	N11	7	Incl	0,002525	20	2	0,00089172	75,23	3,18e-005	98,41
12	N12	10	Incl	0,002525	60	2	0,01723	48,71	0,00466	86,13
13	N13	12	Incl	0,002525	40	1	0,00318	51,83	0,00134	79,63
14	N14	8	Incl	0,002525	40	3	0,00376	54,67	0,00118	85,74
15	N15	2	Incl	0,002525	40	2	0,00328	58,53	0,00075445	90,45
16	N16	11	Incl	0,002525	40	2	0,00323	59,15	0,00070863	91,03
17	N17	4	Incl	0,002525	40	2	0,00333	57,91	0,00080027	89,87



Figures IV.9: Les histogrammes vérifiant la validité du modèle mathématique.

Les résultats de Q2 et R2 sont représenté dans le tableau IV.6

Tableaux IV.6: Les résultats de Q2 et R2

PVP 58000	R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Model Validity	Reproducibility
E (%)	0,999116	0,997979	0,993749	19,246	0,865292	17	0,72044	0,998962
Winh	0,98964	0,976321	0,915553	0,00863477	0,00132872	17	-0,2	0,999966
PVP-I								
E (%)	0,998731	0,997101	0,995825	7,54268	0,406139	17	0,97012	0,994087
Winh	0,975672	0,944393	0,807345	0,00324698	0,000765674	17	-0,2	0,999801
N=17	Cond. no.=4,438							
DF=7								

À travers les tableaux IV.6, nous constatons que R2 et Q2 sont proches de 1, ce qui signifie que ces résultats confirment la validité du modèle mathématique. L'analyse de

la figure IV.9 montre que le modèle mathématique est en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

IV.7.5. La régression linéaire

La droite de régression de Y par rapport à X introduit l'hypothèse suivante : la valeur de Y dépend de la valeur de X, c'est-à-dire en supposant que la valeur de X permet de prédire la valeur de Y. Il s'agit donc d'un modèle de prédiction. L'objectif est de minimiser la prédiction de l'erreur, c'est-à-dire la différence entre les valeurs Y_i observées et les valeurs Y_i^* estimées, tel que Y_i^* donnée par la relation $Y^* = aX + b$.

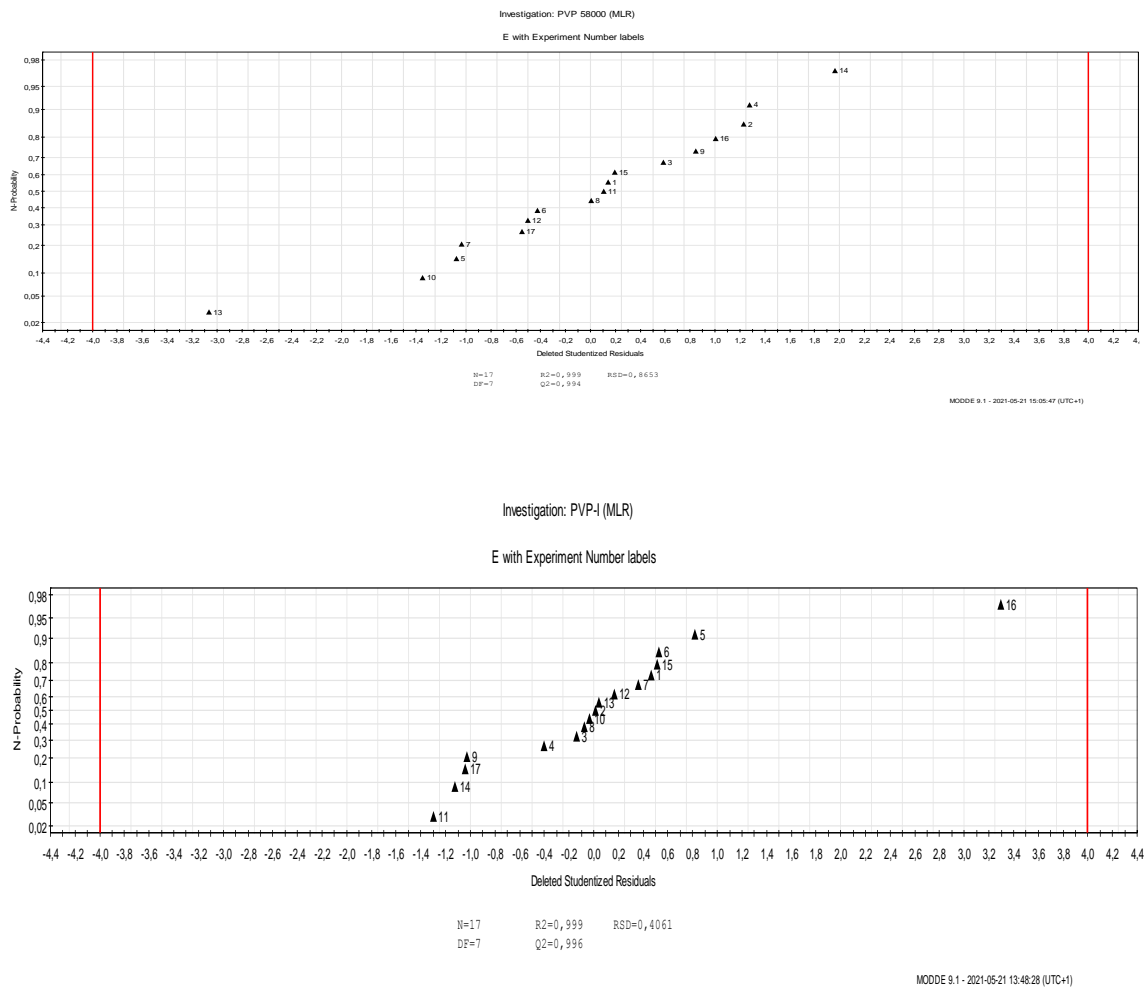


Figure IV.10: La probabilité en fonction de résidus.

Le graphe suivant représente la probabilité en fonction de résidus ce dernier est valable lorsque les résultats expérimentaux sont dans l'intervalle [-4 à 4].

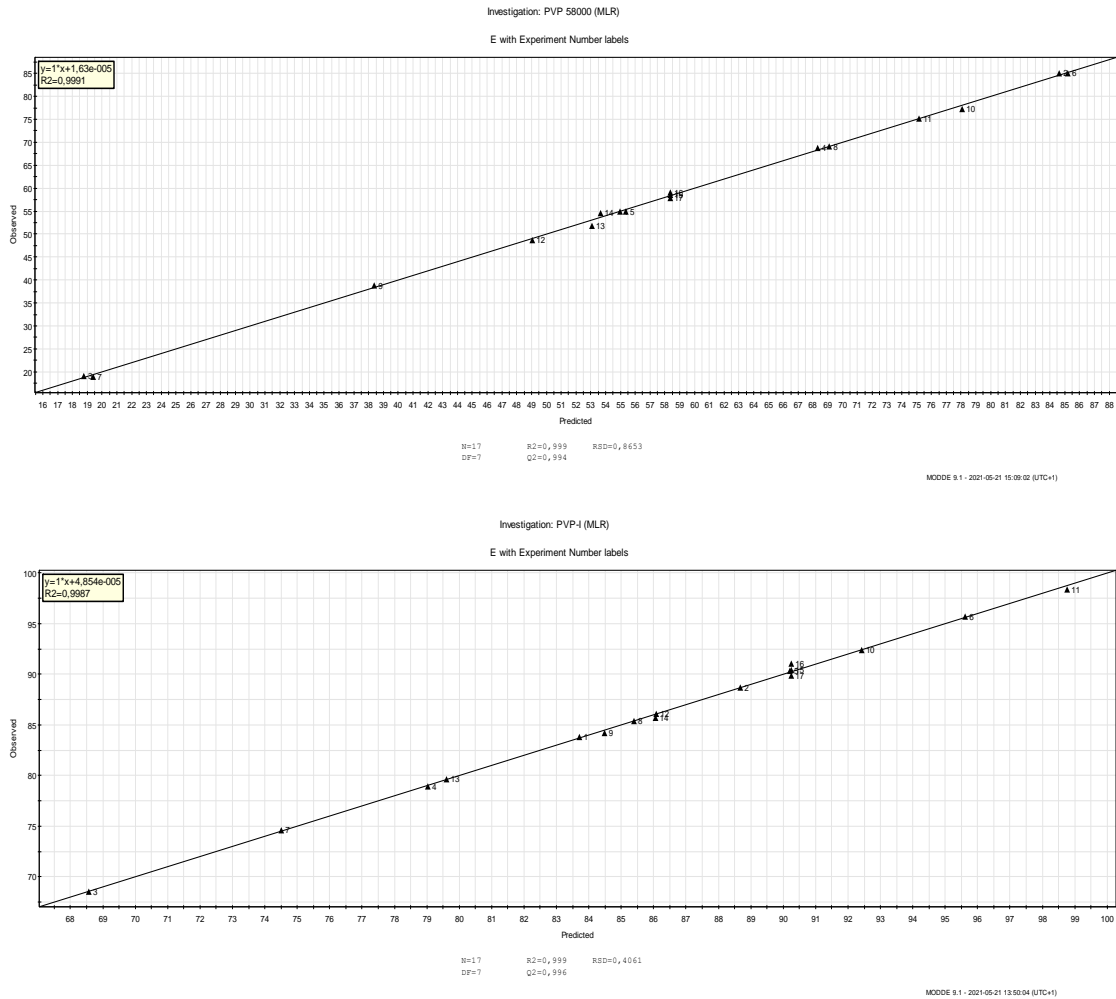


Figure IV.11: Courbes représentant les valeurs expérimentales des efficacités en fonction des valeurs prédites

Dans la figure IV.11, la plupart des points sont regroupés près de la ligne, tandis que quelques points sont quelque peu dispersés autour de la ligne. Ce graphique est très représentatif car il présente deux types de valeurs, l'une étant les valeurs expérimentales mesurées et représentées par le nuage de points, et l'autre les valeurs théoriques prédites tirées du modèle mathématique, et représentées par la ligne linéaire [27].

L'écart de ces points par rapport à la ligne droite représente l'écart calculé ou le résidu. L'estimateur descriptif de la qualité du modèle R2 est de 0,999116 pour l'efficacité et de 0,989645 pour la vitesse pour le PVP58000 est de 0,998731 pour l'efficacité et de 0,98964 pour la vitesse pour PVP-I. La valeur de l'estimateur descriptif ajusté de la qualité du modèle « R2 adj » est de l'ordre de 0,997979 pour l'efficacité, 0,976321 pour la vitesse pour PVP58000 et de l'ordre de 0,997101 pour l'efficacité, 0,944393 pour la vitesse pour le PVP-I.

Notre premier indicateur de généralisation est l'estimateur descriptif du modèle R2 ajusté, qui est ajusté pour le nombre de variables incluses dans l'équation de régression. Ce terme est utilisé pour estimer le retrait attendu en R2 :

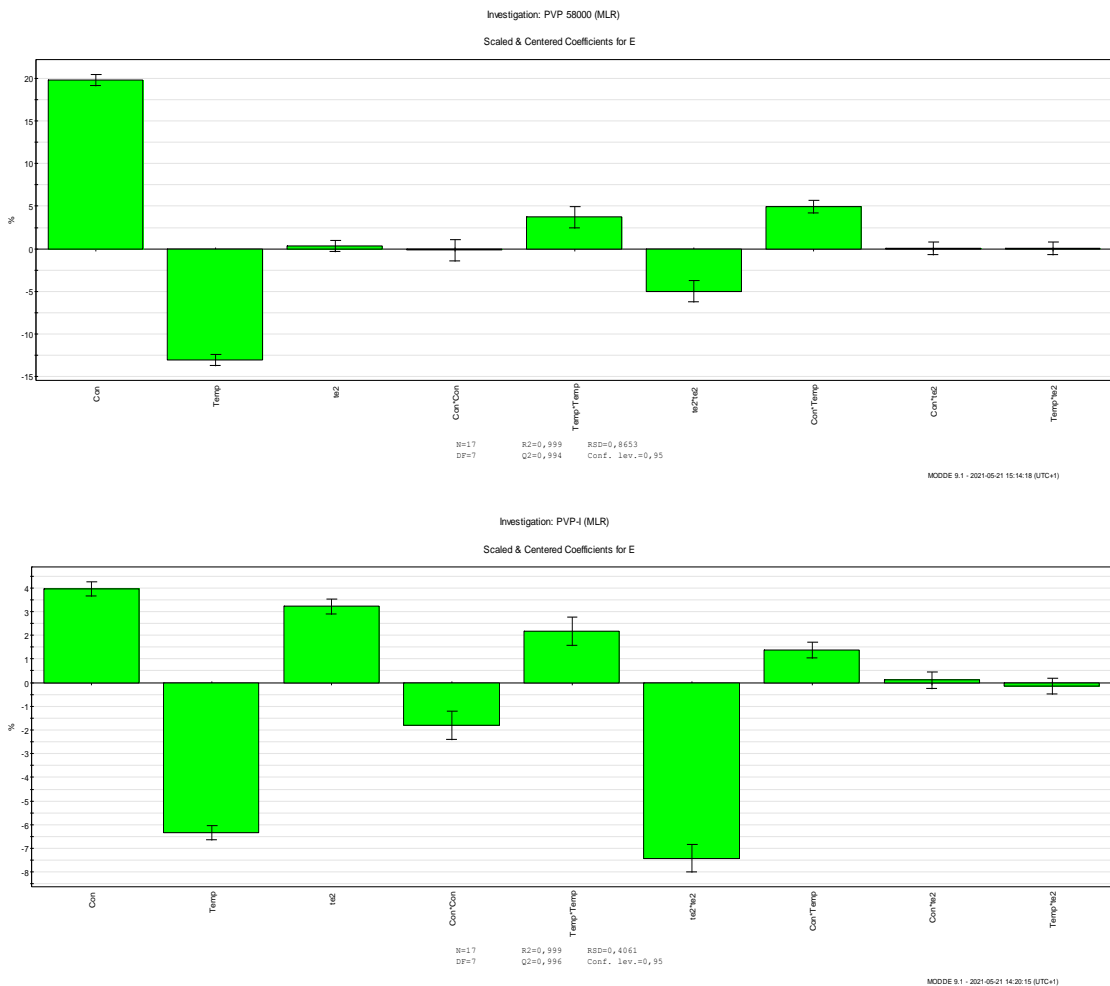
$$E\% \text{ PVP58000:R2- R2 adj} = 0,00113$$

$$E\% \text{ PVP-I: R2- R2 adj} = 0,00163$$

$$W_{inh} \text{ PVP58000:R2 - R2 adj} = 0,0133$$

$$W_{inh} \text{ PVP-I: R2 - R2 adj} = 0,0312$$

D'autre part, l'écart type résiduel (RSD) ou l'erreur standard de l'estimation est nécessaire pour évaluer l'écart type de la pente et le capturer. En outre, la déviation résiduelle standard (RSD) est essentielle pour évaluer l'intervalle de prédiction (l'écart de y) et l'incertitude du résultat (la déviation de x). Pour notre étude, la déviation résiduelle standard déviation (RSD) est égale à 0,7993 pour l'efficacité et 0,0013 pour vitesse pour PVP58000 et 0,262364 pour l'efficacité et 0,000769995 pour vitesse pour PVP-I.



Figures IV.12: Les valeurs des effets des facteurs et des interactions.

Après avoir vérifié la validité de notre modèle mathématique les valeurs de la déviation résiduelle standard (RSD), on représente les effets dans les figures IV.12 pour les deux polymères PVP-I et PVP58000. Pour le polymère PVP58000, l'effet le plus important est celui de la concentration avec une valeur de 19,835 suivi par le deuxième facteur la température avec une valeur de -13,065 ce qu'indique que l'efficacité de inhibition augmente avec la diminution de la température.

IV.8. Effet de l'un des paramètres sur la réponse

Les efficacités d'inhibition de la corrosion dépendent de trois paramètres étudiés, la température, le temps d'immersion et la concentration. L'action de l'un des paramètres sur la fonction de réponse peut être étudiée en fixant deux facteurs, alors que le troisième paramètre varie.

Afin de connaître l'influence de ces deux paramètres suppose constants à des valeurs initialement choisies, traçons les réponses (les efficacités d'inhibition de la corrosion E) en donnant trois nouvelles valeurs constantes, l'une minimale, la moyenne et l'autre maximale.

Cela nous permet de constater comment agissent ces facteurs en passant du minimum au maximum en combinaison avec le troisième, la réponse dépend directement de ce dernier facteur.

Il est bon de signaler que le modèle obtenu ne peut être utilisé qu'à l'intérieur du domaine d'étude (entre -1 et 1).

PVP s'écrit alors :

$$E = 58,3647 + 19,835x_1 - 13,065x_2 + 0,298997x_3 - 0,140642x_1^2 + 3,72937x_2^2 - 4,99064x_3^2 + 4,96625x_1x_2 + 0,0412526x_1x_3 + 0,0487472x_2x_3$$

PVP-I s'écrit alors :

$$E = 90,2503 + 3,966x_1 - 6,34101x_2 + 3,218x_3 - 1,7955x_1^2 + 2,16952x_2^2 - 7,4155x_3^2 + 1,37375x_1x_2 + 0,103753x_1x_3 - 0,143749x_2x_3$$

Remplacer les variables naturelles par les variables codées va permettre d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation (entre -1 et +1) et de pouvoir ainsi comparer entre deux l'effet des facteurs représentent les courbes suivantes:

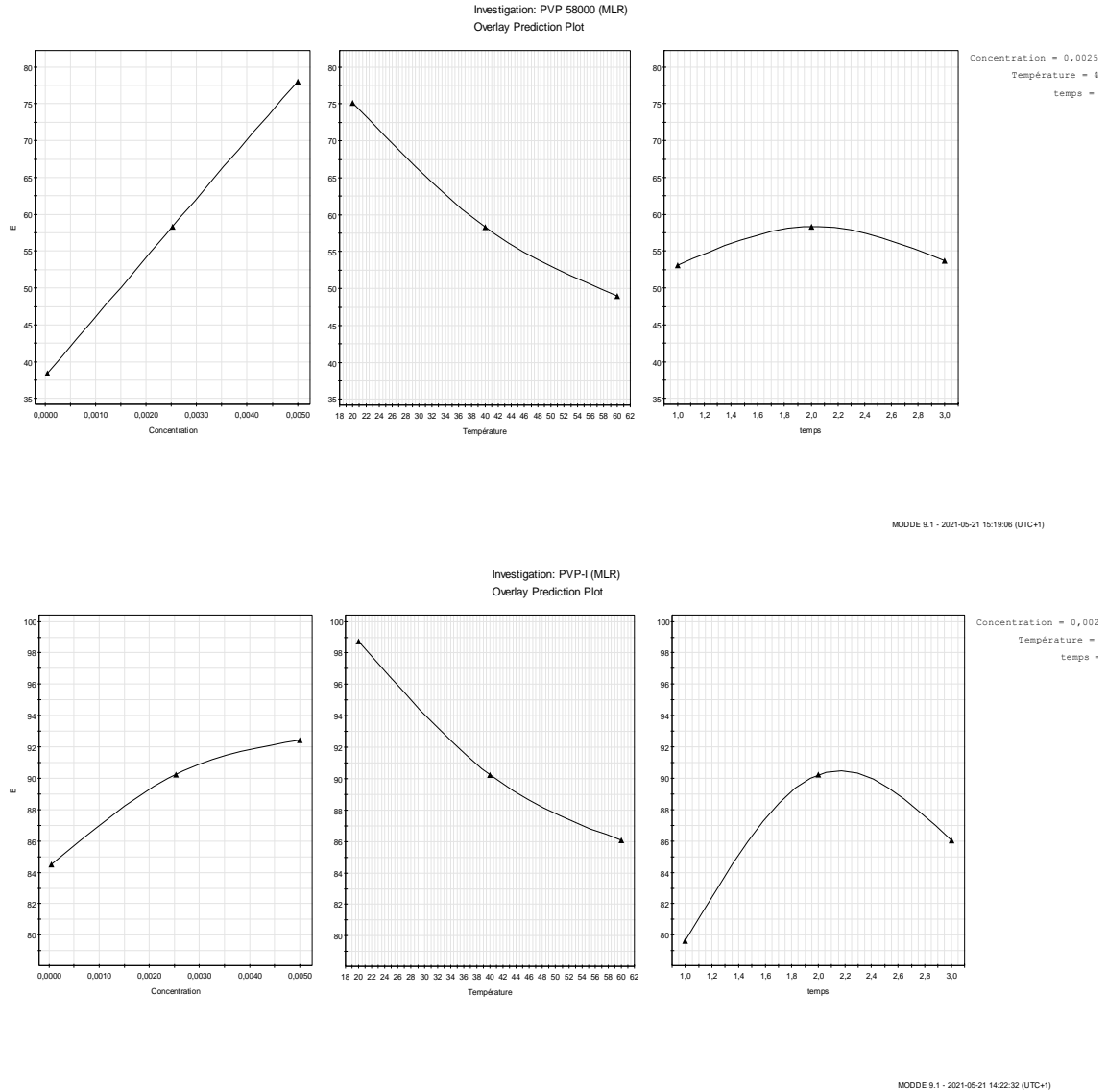


Figure IV.13: La production de l'efficacité en fonction de la concentration, la température et le temps.

La figure IV.13 montre qu'il y a une augmentation de l'efficacité d'inhibition de la corrosion avec la concentration. Ce phénomène peut être expliqué par le caractère inhibiteur qui est très sensible aux variations de la concentration, alors que l'efficacité d'inhibition de la corrosion décroît avec la température. La diminution de l'efficacité dans l'intervalle de température 20-60 °C, signifie que le processus de l'efficacité d'adsorption sur l'acier au carbone est exothermique. Cependant, quand la concentration et la température se situent dans leur niveau bas, on remarque que l'efficacité d'inhibition est influencée par le temps d'immersion, une augmentation de la valeur de ce facteur entraîne une augmentation de la réponse E autour deux heures.

IV.9. Surface de réponses

Les surfaces de réponses sont des graphiques à trois dimensions, le plan horizontal de la figure IV.14 matérialise le domaine de variation de deux facteurs; l'axe vertical matérialise de la réponse à partir du modèle.

Au-delà de 2 facteurs, il est nécessaire de maintenir à un niveau constant les facteurs dont les variations ne sont pas décrites dans le plan horizontal. Le domaine expérimental étant défini à partir de la variation de trois facteurs, l'analyse graphique du modèle consiste à restituer l'équation de ce dernier sous forme des surfaces de réponses dans un repère à trois axes, et de suivre l'effet de la variation de deux paramètres simultanément sur la réponse E, tout en gardant le troisième facteur au centre: deux heures. Il est possible de projeter la surface dans le plan horizontal afin d'obtenir des courbes iso-réponses, cela nous donne une autre vision d'analyse sous un autre angle qui permet de compléter les surfaces de réponse. Elles s'interprètent comme les courbes de niveaux, dessinées sur une carte topographique. Tout comme pour les surfaces de réponse, cette représentation ne fait intervenir que 2 facteurs à la fois, les autres devant être fixés à un niveau constant.

IV.10. Surface de réponse des deux inhibiteurs

La surface de réponses des deux inhibiteurs PVP58000 et PVP-I a été réalisée en fonction de la concentration et de la température pour deux heures. Les surfaces de réponses ainsi que les courbes d'iso-réponses montrées sur la figure IV.14 illustrent la variation de la réponse (efficacité inhibition E) en fonction de la concentration, la température et le temps d'immersion.

La surface de réponse montre que l'on obtient une efficacité maximum de 85 % et de 97,09 % pour une concentration autour du PVP et une température de 20 °C pour les deux polymères PVP et PVP-I respectivement. D'après la figure IV.14, on constate que la surface de réponse est courbée, avec un sommet, on remarque que plus la concentration augmente et plus les efficacités d'inhibitions augmentent, ils passent par la valeur de 58,17 % pour une concentration de 5×10^{-5} mol/L à une valeur de 89,83 % pour une concentration égale à 5×10^{-3} mol/L pour PVP et dans le cas de polymère PVP-I une valeur de 95,36 % d'efficacité correspond pour une valeur minimale de 5×10^{-5} mol/L, une efficacité de 99,33 % et pour une concentration de 5×10^{-3} mol/L avec une température basse. Alors que l'augmentation de la température diminue

considérablement les efficacités inhibitions jusqu'à 24,36 % pour PVP et 77,35 % pour PVP-I.

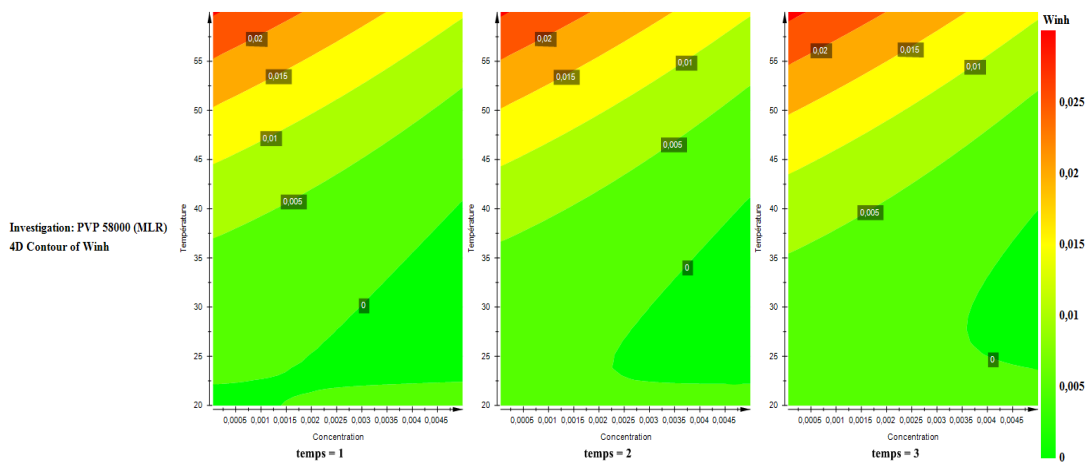
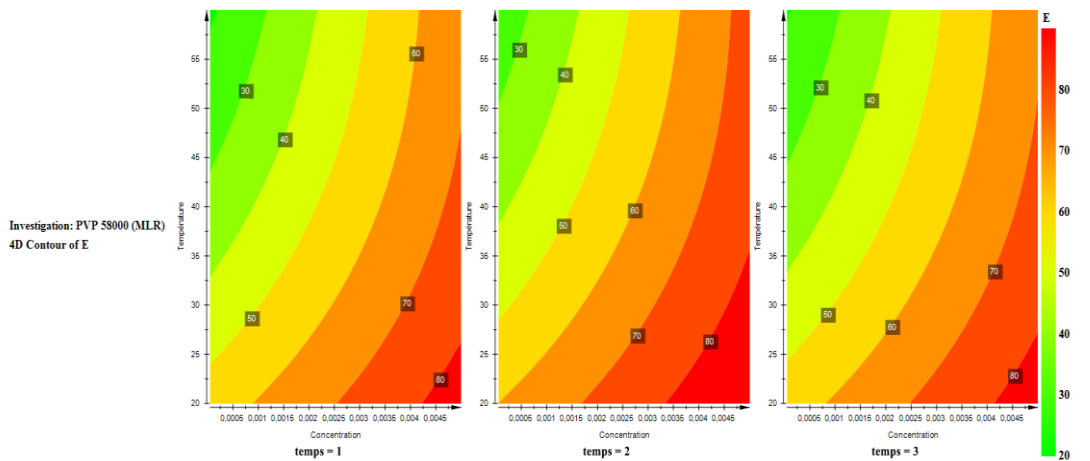
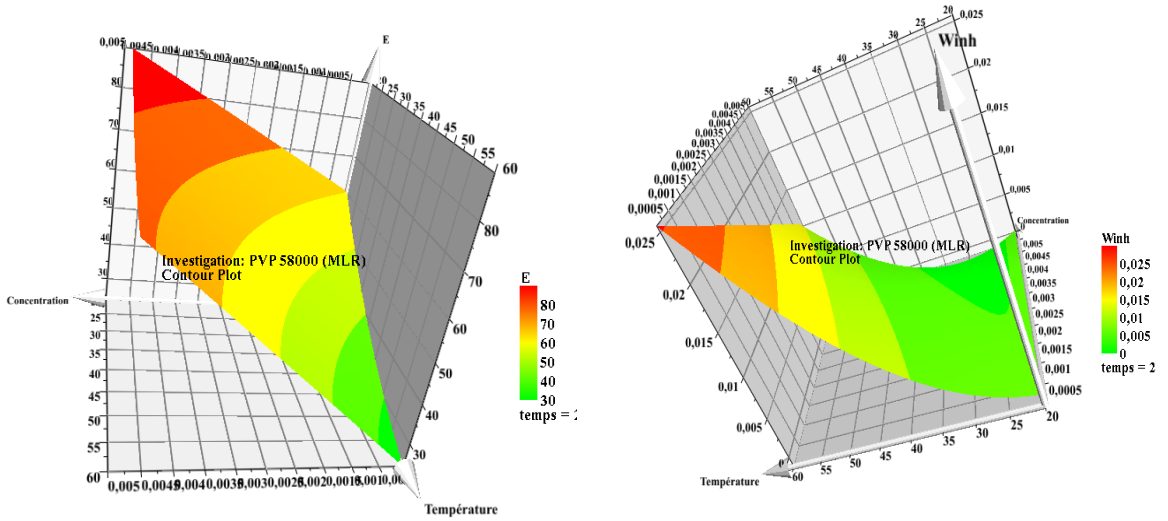


Figure IV. 14 : Surface de réponses fournie par le logiciel pour la PVP et PVP-I

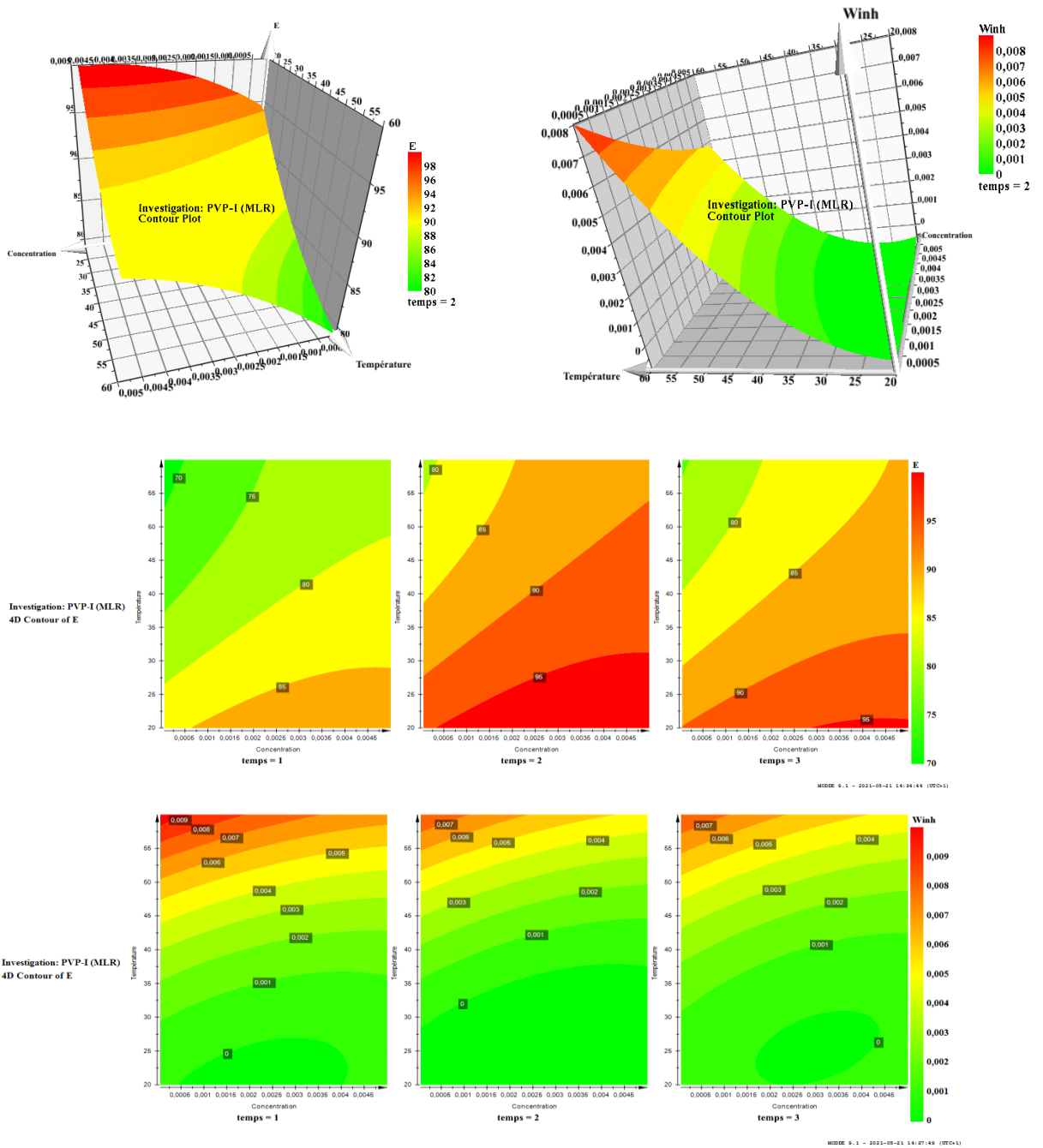


Figure IV. 14 (suite) : Surface de réponses fournies par le logiciel pour la PVP et PVP-I

D'autre part, l'analyse des iso-courbes, représentent la projection de la surface de réponses pour les deux polymères, l'analyse de ces figures montre que l'efficacité atteint un maximum autour de 90 % pendant deux heures (polymère PVP) et une valeur de 96% pour l'autre polymère PVP-I.

IV.11. Surface de réponse de PVP en fonction de différents paramètres

Le plan d'expérience a été établi pour l'inhibiteur PVP. Plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que les effets de concentration, du temps d'immersion, de la température, de la concentration du milieu et l'effet de la taille du PVP. La surface de réponse montre que l'on obtient une efficacité maximum 85 % et 21,97 % pour une concentration autour de 0,005 mol/L et une température de 20 °C pour les deux polymères PVP58000 et monomère respectivement.

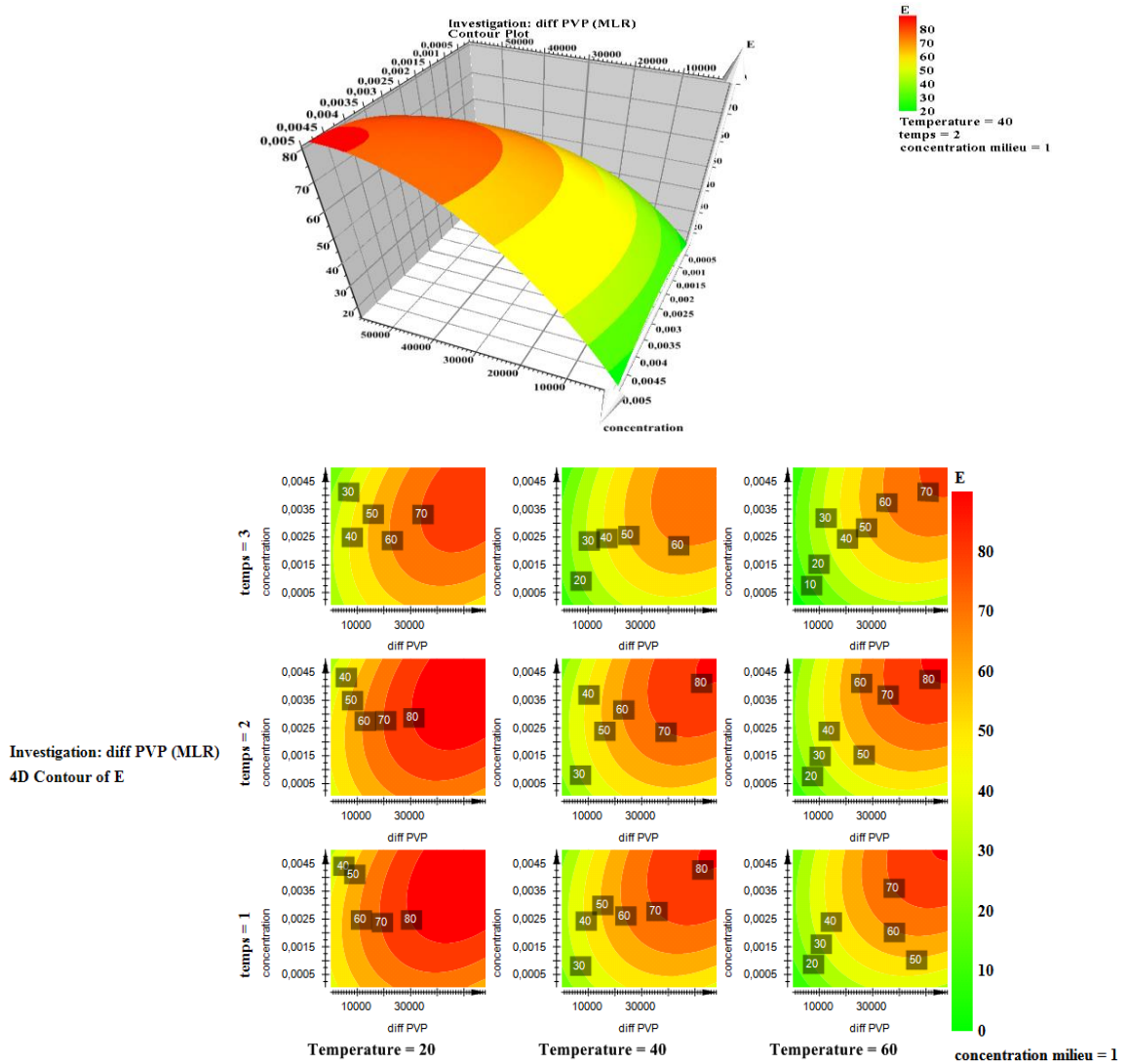


Figure IV.15. Surface de réponses et d'iso-réponses fournie par le logiciel

Pour les différentes tailles de PVP ainsi que le monomère.

D'après la figure IV.15 on constate que la surface de réponse est courbée, avec un sommet. On remarque que plus la concentration augmente et plus les efficacités d'inhibition augmentent. Elles passent par la valeur de 48,17 % pour une concentration de

5×10^{-5} mol/L à une valeur de 80,83 % pour une concentration égale à 5×10^{-3} mol/L pour la PVP58000 et dans le cas du monomère une valeur de 15,36 % d'efficacité correspond à une valeur minimale à 5×10^{-5} mol/L à 21,96 % pour une concentration égale à 5×10^{-3} mol/L. D'autre part, l'analyse des iso-courbes, représente la projection de la surface de réponses pour les deux polymères. L'analyse de ces figures montre que l'efficacité atteint un maximum autour de 88,05 % pendant deux heures (polymère PVP) et une valeur de 26,11 % pour le monomère, voire la figure IV.15.

IV.12. Conclusion

L'utilisation des plans d'expériences conduit à établir un plan, comportant le maximum de précision dans les résultats avec un minimum d'expériences. Dans ce chapitre, la méthode de la surface de réponse a été choisie afin d'étudier l'influence des différents paramètres, à savoir: la concentration d'inhibiteur, la température, le temps d'immersion, la concentration des milieux et la taille du polymère.

La méthodologie de la surface de réponse a été utilisée pour étudier l'inhibition PVP58000 et PVP-I de corrosion de l'acier au carbone. L'effet de la taille du polymère a été aussi étudié.

Les effets individuels et combinés de trois conditions de traitement : le temps d'immersion, la température et la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité d'inhibitrice ont été étudiées à l'aide du modèle CCF de RSM. Les facteurs optimaux ont été déterminés comme le temps d'immersion de 2 h, une température de 20 °C et une concentration 0,005 mol/L. Dans ces conditions, les efficacités d'inhibition maximum sont 89,83 % et 99,33 % des PVP 58000 et PVP-I respectivement.

Quelque soit le temps, la réponse augmente à forte concentration et diminue avec la température.

D'après l'étude statistique, on peut conclure que:

Le modèle obtenu est significatif $P \ll 0,05$.

Il existe une corrélation satisfaisante entre les valeurs mesurées et les valeurs ajustées, $R^2=99,9\%$ et $R^2_{ajus}=99,8\%$.

La région du point optimal pour une valeur élevée de la conversion est obtenue lorsque les trois facteurs sont fixés au niveau haut.

La valeur optimale pour l'étude de l'effet de taille de PVP est de 80,82 % correspondant à la température de 20°C, un temps de 2 heures, une concentration de 0,005 mol/L et une taille du PVP de 56912,5 g/mol.

Références

1. El-Meligi, A., *Corrosion Preventive Strategies as a Crucial Need for Decreasing Environmental Pollution and Saving Economics. Recent Patents on Corrosion Science*, 2010.
2. Dwivedi, D., K. Lepková, and T. Becker, *Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods. RSC advances*, 2017. **7**(8): p. 4580-4610.
3. Gece, G., *The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. Corrosion Science*, 2008. **50**(11): p. 2981-2992.
4. Attar, T., L. Larabi, and Y. Harek, *Inhibition effect of potassium iodide on the corrosion of carbon steel (XC 38) in acidic medium. Adsorption*, 2014. **323**(3.39625): p. 1.22182.
5. Karam, S., *Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. LIMOGES*, 2004.
6. Wahdame, B., *Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences*, 2006, Université de Franche-Comté; Université de Technologie de Belfort-Montbéliard.
7. M. Pillet, *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi*, Maurice Pillet, **2001**, p. 330.
8. Anderson, V.L. and R.A. McLean, *Design of experiments: a realistic approach*. Vol. 5. 1974: CRC Press.
9. Drosbeke, J.-J., J. Fine, and G. Saporta, *Plans d'expériences: applications à l'entreprise*1997: Editions technip.
10. VIGIER, M., *Pratique des plans d'expériences: méthodologie Taguchi et compléments: Paris. Éditions d'Organisation*. **189**.
11. Pillet, M., *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi*2001: Maurice Pillet.
12. Telford, J.K., *A brief introduction to design of experiments. Johns Hopkins apl technical digest*, 2007. **27**(3): p. 224-232.
13. P. Maurice, *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi*. 1997: p. p. 330.
14. Coleman, D.E. and D.C. Montgomery, *A systematic approach to planning for a designed industrial experiment. Technometrics*, 1993. **35**(1): p. 1-12.
15. Montgomery, D.C., *Montgomery Design and Analysis of Experiments Eighth Edition*. Arizona State University. Copyright, 2013. **2009**(2005): p. 2001.
16. B. Wahdame in *Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences*. 2007., Vol. Université de Franche-Comté; Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, . p. p. 239.
17. Bezerra, M.A., et al., *Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. Talanta*, 2008. **76**(5): p. 965-977.
18. H. J. Seltman, *Experimental design and analysis*., 2015,: p. p. 428.
19. Ferreira, S.L.C., et al., *Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry. Analytical and bioanalytical chemistry*, 2003. **375**(3): p. 443-449.
20. Doehlert, D.H., *Uniform shell designs. Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)*, 1970. **19**(3): p. 231-239.
21. Wu, C.J. and M.S. Hamada, *Experiments: planning, analysis, and optimization*. Vol. 552. 2011: John Wiley & Sons.
22. Lemos, V., et al., *Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal preconcentration—a review. Spectrochimica acta part B: Atomic spectroscopy*, 2007. **62**(1): p. 4-12.
23. Omari, T.I., et al., *Effect of bolus volume and viscosity on pharyngeal automated impedance manometry variables derived for broad dysphagia patients. Dysphagia*, 2013. **28**(2): p. 146-152.
24. Dejaeger, E.W., et al., *Effect of bolus Volume and Viscosity on Pharyngeal Automated Impedance Manometry Variables Derived for Broad Dysphagia Patients*. 2013.
25. Lewis, G.A., D. Mathieu, and R. Phan-Tan-Luu, *Pharmaceutical experimental design*1998: CRC press.
26. Plackett, R.L. and J.P. Burman, *The design of optimum multifactorial experiments. Biometrika*, 1946. **33**(4): p. 305-325.
27. Attar, T., et al, *Use of Experimental Designs to Evaluate the Influence of Methyl Green Dye as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Perchloric Acid, Malaysian Journal of Chemistry*, 2021, Vol. **23**(1), 60-69.

CHAPITRE : V

*Corrélation entre structure
moléculaire et pouvoir inhibiteur*

V.1. La chimie quantique et la corrosion

La matière organique peut inhiber efficacement la corrosion de plusieurs métaux et alliages dans des milieux aqueux. Cette connaissance est basée sur son expérience des propriétés physiques et chimiques macroscopiques. Certains efforts ont été faits pour prédire théoriquement l'efficacité des inhibiteurs de corrosion.

Le mécanisme de cette inhibition est généralement dû à la formation de liaisons métal-inhibiteur ou alliage-inhibiteur par le biais d'électrons uniques appartenant à l'inhibiteur. Cependant, il existe plusieurs tentatives pour corrélérer l'efficacité de l'inhibition de la corrosion avec de nombreuses caractéristiques de ces molécules, tels que: les dimensions géométriques [1, 2], la liaison π entre les atomes métalliques et les hétéroatomes [3], la densité électronique [4], le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique [5] et la structure moléculaire [6].

La chimie théorique ne peut à elle seule conduire une étude théorique du processus d'inhibition de la corrosion, car l'étude implique de nombreux types: atomes de surface métalliques, molécules inhibitrices et molécules de solvants. Les méthodes quantiques peuvent fournir des informations qualitatives et quantitatives et aider à mieux comprendre le processus d'inhibition. En fait, l'utilisation de paramètres théoriques présente deux avantages importants, à savoir la structure moléculaire et le mécanisme d'action. L'un des principaux défis de la chimie théorique est de comprendre pourquoi certaines molécules sont stables tandis que d'autres sont réactives, pourquoi le chemin de réaction est préféré et si la sélectivité des réactions chimiques peut être prédite, même dans un cadre plus général, à savoir comment dériver la relation entre la structure et l'activité et les caractéristiques des systèmes moléculaires.

Notre objectif, dans cette partie de travail, est de trouver une corrélation entre l'efficacité inhibitrice, la structure moléculaire et les indices quantiques.

Nous commençons notre étude par des méthodes qui prédisent principalement la réactivité moléculaire, à partir des observations expérimentales, puis nous nous concentrons principalement sur des indicateurs calculés par la théorie, comme la charge partielle ou encore les coefficients de Fukui.

Les paramètres de chimie quantique pour les molécules PVP et PVP-I sont tels que:

- L'énergie de la dernière orbitale moléculaire occupée (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO),
- L'énergie de la première orbitale moléculaire vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital : LUMO),

- Legap d'énergie ΔE ,
- L'énergie d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A),
- Les valeurs d'électronégativité absolue (χ),
- La dureté globale (η),
- La mollesse (σ),
- La fraction d'électrons transférés (ΔN) ainsi que des concepts chimiques locaux, tels que la fonction de Fukui ($f(r)$), et la mollesse locale ($s(r)$).

Afin d'explorer la cohérence théorique-expérimentale, le logiciel standard Gaussian-03 [7] a été utilisé pour effectuer des calculs de chimie quantique. Après avoir optimisé la géométrie, la théorie fonctionnelle de densité (DFT) a été appliquée. La B3LYP est une méthode hybride à trois paramètres (B3 de Becke) en combinaison avec les fonctions de Lee, Yang et Parr (LYP) [8]. La base utilisée est 6-31G (d, p) [9]. D'un point de vue informatique, cette méthode est devenue très populaire ces dernières années, car elle permet d'obtenir une précision similaire à d'autres méthodes en moins de temps et à moindre coût.

La chimie quantique, récemment utilisée dans le domaine de la corrosion, en particulier les calculs de chimie quantique, a prouvé son efficacité dans l'étude du mécanisme d'inhibition de la corrosion des composés organiques [10, 11].

Ce travail vise à étudier les structures moléculaires et électroniques de deux inhibiteurs (povidone iodée et N-vinylpyrrolidone) pour déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (E %).

L'indice quantique, c'est-à-dire l'énergie de l'orbitale moléculaire HOMO (orbital moléculaire occupée la plus élevée) et LUMO (orbital moléculaire inoccupée la plus basse), écart ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), le degré de la mollesse (σ) et la densité de charge, ainsi que la fraction d'électrons transférés des molécules inhibitrices aux atomes métalliques (ΔN), sont liés à l'efficacité d'inhibition E%.

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel GAUSSIAN 03 W [12], et la géométrie de la molécule étudiée a été entièrement optimisée en utilisant la DFT au niveau B3LYP (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr) en conjonction avec la base 6-31G (d, p).

V.2. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Kenichi Fukui a d'abord souligné le rôle des orbitales limites HOMO et LUMO dans le mécanisme de réaction chimique [13]. Il existe une bonne corrélation entre le taux de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée, qui est généralement liée à la capacité de donation d'électrons de la molécule. Une revue de la littérature montre que l'adsorption sur la surface métallique est due à l'interaction donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule inhibitrice et les orbitales d vides des atomes de surfaces métalliques [14].

Les molécules avec une E_{HOMO} plus grande sont des donneurs d'électrons aux molécules accepteurs d'électrons qui ont une E_{LUMO} basse et un orbital moléculaire vide. Par conséquent, la valeur élevée d' E_{HOMO} favorise l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique en affectant le processus de transfert d'électrons à travers la couche d'adsorption. Une relation similaire a été trouvée entre la vitesse de corrosion et la bande d'énergie (écart) ΔE ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) [10, 15].

L'énergie de l'orbitale inoccupée la plus basse (E_{LUMO}) dans une molécule est liée à son acceptabilité électronique: plus l'énergie est faible et plus la probabilité que la molécule accepte des électrons est élevée. Par conséquent, plus la différence d'énergie entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur est faible, plus l'énergie nécessaire pour éliminer les électrons de la dernière couche occupée est faible [16]. Les indices chimiques calculés de chaque inhibiteur, par exemple: E_{HOMO} , E_{LUMO} et ΔE sont énumérés dans le tableau V.1.

Tableau V.1: E_{HOMO} , E_{LUMO} , le gap (ΔE) et E (%)

<i>Inhibiteurs</i>	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	E (%)
PVP	-6,29	1,01	7,30	80,55
PVPI	3,02	8,49	5,47	97,09

Le tableau V.1 montre que:

- La valeur d' E_{HOMO} évolue dans le sens suivant : PVP-I > PVP. Généralement, une valeur énergétique HOMO plus élevée est propice à la tendance des molécules à générer des électrons pour accepter des espèces avec de faibles niveaux d'énergie électronique qui n'occupent pas les orbitales moléculaires, et ont donc

une capacité inhibitrice significative [17]. Par conséquent, ces inhibiteurs ont des capacités de don d'électrons similaires.

- La différence $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (bande interdite) est l'énergie minimale requise pour exciter les électrons dans une molécule. La valeur de ΔE est faible et l'effet d'inhibition est élevé. Lorsque ΔE diminue, la réactivité de l'inhibiteur à la surface du fer de l'acier augmente [18]. La molécule PVP-I a la plus faible ΔE (5,47 eV), ce qui facilite son adsorption sur la surface métallique, améliorant ainsi son efficacité d'inhibition (E).

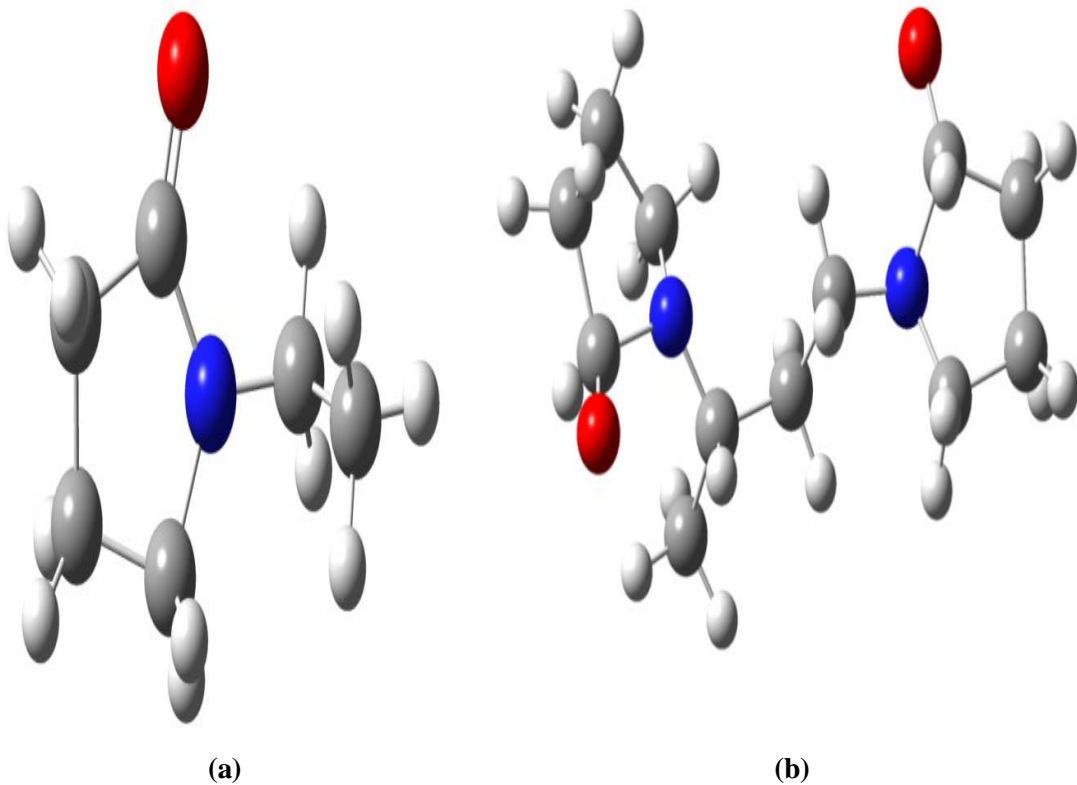


Figure V.1: Structure moléculaire du PVP (a) et du PVP-I (b).

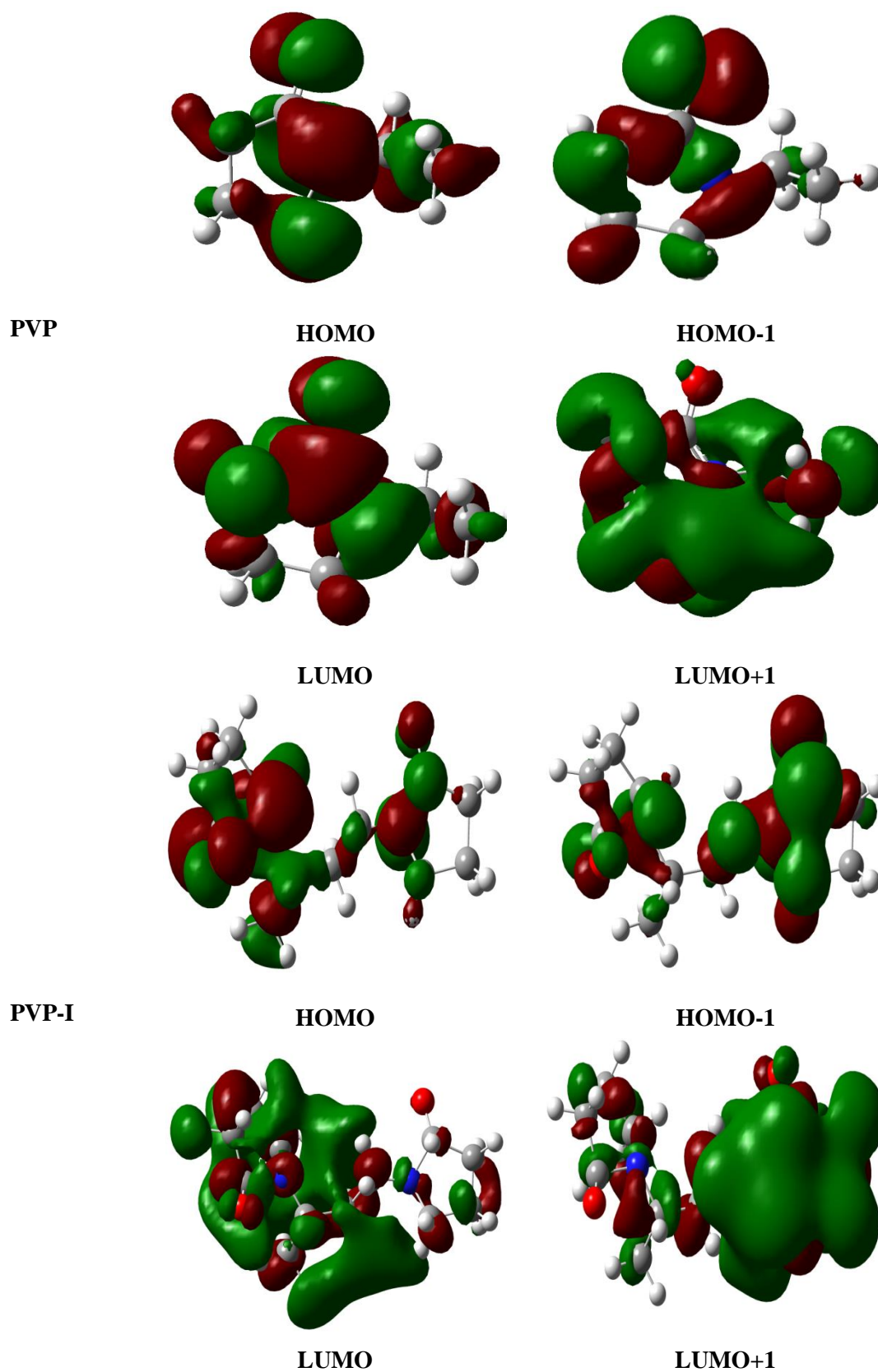


Figure V.2: Les orbitales frontières HOMO et LUMO des molécules inhibitrices.

V.3. Théorie de la fonctionnelle de densité

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) semble être suffisante pour indiquer des changements dans la structure électronique responsable de l'inhibition. Le paramètre le plus fondamental en DFT est la densité électronique $\rho(r)$ représentant toutes les quantités chimiques [19]. Les paramètres structuraux calculés à partir du concept $\rho(r)$ sont meilleurs [20]. Dans le domaine de la réactivité chimique, la DFT dépasse la limite de la mécanique ondulatoire [21], et elle semble être une méthode unique pour étudier le mécanisme de réaction [22]. Les résultats d'optimisation géométrique des composés PVP et PVP-I en utilisant la DFT sont présentés.

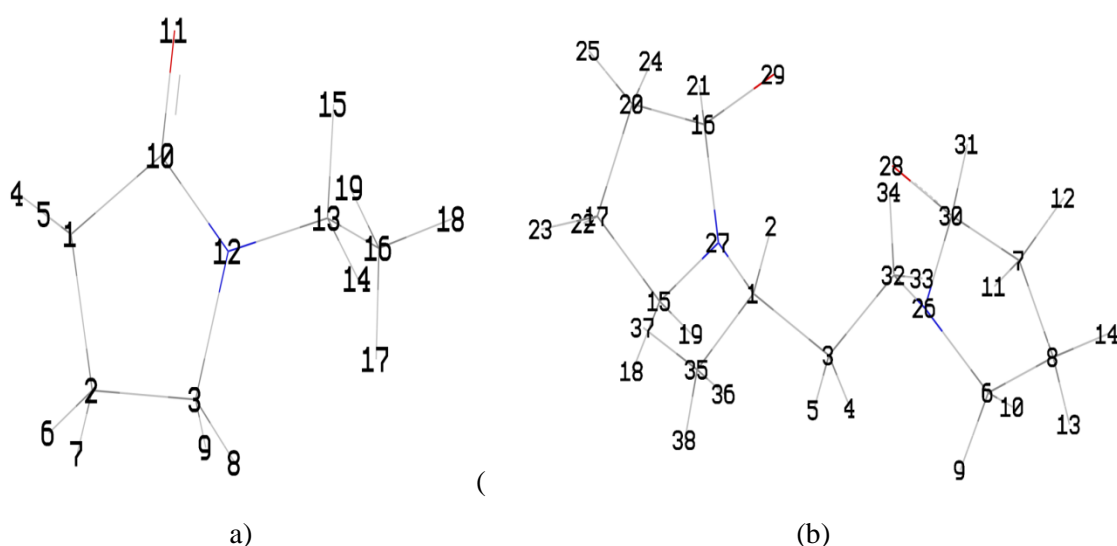


Figure V.3: Étiquetage des atomes du PVP (a) et du PVP-I (b)

V.4. La dureté et la mollesse

Un autre descripteur de la réactivité dans les réactions chimiques est la dureté absolue η , qui est définie comme suit:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{\mathbf{v}} \quad (\text{V.1})$$

E est l'énergie en eV, N est le nombre d'électrons et \mathbf{v} est le potentiel externe (potentiel du noyau).

La dureté absolue est un attribut important pour mesurer la stabilité et la réactivité des molécules [23]. Dans la théorie des orbitales moléculaires, la valeur approximative de ce paramètre est donnée par [18]:

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (V.2)$$

La mollesse globale σ de la molécule est exprimée comme l'inverse de la dureté globale [24].

Une mesure de la polarisabilité de la molécule est traduite par :

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (V.3)$$

Dans la théorie de la réactivité chimique, des paramètres tels que l'électronégativité, la dureté et la douceur sont devenus des paramètres très utiles. L'électronégativité des molécules inhibitrices est inférieure à celle du fer. Donc, l'électron se déplace des molécules de faible électronégativité vers les molécules à électronégativité plus élevée (surface métallique) jusqu'à ce qu'elle atteigne un équilibre de potentiel chimique. L'indice d'électrophile globale (ω) introduit par Parr[25], utilisant l'électronégativité et la dureté chimique, est défini comme suit:

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (V.4)$$

La capacité électrophile des molécules a été proposée comme mesure. Plus la valeur de ω est élevée, plus la capacité de la molécule à accepter des électrons est élevée. Les bons nucléophiles plus réactifs se caractérisent par des valeurs plus faibles. Bonne électrophile correspond à une valeur élevée de ω . La dureté et la mollesse absolues sont des attributs importants pour mesurer la stabilité moléculaire et la réactivité. La dureté chimique se réfère essentiellement à la capacité de résister à la déformation ou à la polarisation du nuage d'électrons d'atomes, d'ions ou de molécules, lorsqu'il y a peu d'interférence dans la réaction chimique. Les molécules dures ont un espace énergétique plus grand, tandis que les molécules molles ont un espace énergétique plus petit. En général, l'inhibiteur ayant la valeur de dureté la plus faible (et donc la valeur de mollesse globale la plus élevée) devrait avoir le plus grand effet inhibiteur [26].

Le tableau V.2 regroupe les valeurs de la dureté, de la mollesse et les résultats expérimentaux de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés décrits dans le chapitre III. Contrairement aux entités molles, les entités dures sont caractérisées par une bande d'énergie élevée (ΔE). Cette dernière est généralement plus réactive que la première. De plus, selon l'interaction soft-soft, la capacité de suppression augmente au fur et à mesure que la bande d'énergie (ΔE) diminue.

Tableau V.2: La dureté, la mollesse et l'efficacité inhibitrice

<i>Inhibiteur</i>	η (eV)	σ (eV ⁻¹)	<i>E</i> (%)
PVP	3,65	0,27	80,55
PVP-I	2,73	0,36	97,09

Pour le transfert d'électrons le plus simple, l'adsorption peut se produire dans la partie locale de la molécule, c'est-à-dire la partie ayant la valeur la plus élevée de caractéristiques locales (mollesse (σ))[27]. Ces résultats indiquent qu'il existe une bonne corrélation entre la mollesse de la molécule et l'effet inhibiteur. Sur la base de ces résultats, le meilleur inhibiteur PVP-I avec une efficacité de 97,09 % à une mollesse plus élevée 0,36 eV⁻¹.

Un autre paramètre chimique montrant une excellente corrélation avec l'efficacité d'inhibition est la différence LUMO-HOMO, qui est l'indice de la dureté η [28]. La définition qualitative de la dureté est étroitement liée à la polarisabilité, car la réduction de l'intervalle énergétique permet généralement de polariser plus facilement les molécules [29, 30]. Lorsque l'écart énergétique est élevé, les électrons dans des états d'énergie plus élevés sont difficiles à écouler, ce qui rend les molécules plus dures et moins réactives. D'un autre côté, l'écart énergétique LUMO-HOMO inférieur fait circuler facilement les électrons, ce qui rend les molécules plus douces, plus polarisables et avec une réactivité chimique plus élevée [31], qui est contrôlée par la structure moléculaire. Ceci est en accord avec l'efficacité d'inhibition déterminée expérimentalement ($\eta_{\text{PVP}} > \eta_{\text{PVP-I}} \rightarrow E_{\text{PVP-I}} > E_{\text{PVP}}$).

V.5. La fraction d'électrons transférés

Lorsque le système obtient une charge d'électrons ΔN supplémentaire de l'environnement, ce nouvel indice de réactivité peut mesurer la stabilité de l'énergie. Selon la théorie de Pearson [32], nous pouvons calculer la fraction d'électrons (ΔN) transférés des molécules inhibitrices aux atomes métalliques. Pour la réaction de deux molécules avec des électronégativités différentes (comme les surfaces métalliques et les molécules inhibitrices), le mécanisme suivant se produira: le flux d'électrons se

produira, des molécules avec une électronégativité plus faible vers les molécules à valeurs plus élevées, jusqu'à l'équilibre. La formule suivante est la même pour le calcul.

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (V.5)$$

Où χ_{Fe} et χ_{inh} représentent l'électronégativité absolue du fer et des molécules inhibitrices, respectivement. La différence d'électronégativité induira le transfert d'électrons et la somme de la dureté empêchera le transfert d'électrons.

Selon le théorème de Koopmans [10], l'énergie d'ionisation I et l'affinité électronique A sont calculées par les relations suivantes:

$$I = -E_{HOMO} \quad (V.6)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (V.7)$$

L'électronégativité absolue χ de la molécule d'inhibiteur est donnée par la relation suivante [10] :

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (V.8)$$

Pour calculer la fraction électronique, la valeur théorique de l'électronégativité du fer utilisée est égale à ($\chi_{Fe} \approx 7$ eV), et la dureté totale ($\eta_{Fe} = 0$) [13, 32, 32]. Conformément à la recherche de Lukovit [15], si $\Delta N < 3,6$, l'efficacité de suppression augmente avec la capacité de fournir des électrons à la surface métallique.

Les paramètres structurales, tels que : le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, l'électronégativité (χ), l'indice d'électrophile globale la fraction d'électrons transférés par l'inhibiteur de fer (ΔN), la dureté totale globale (η), l'énergie totale de chaque inhibiteur, sont regroupés dans le tableau V.3.

Tableau V.3: L'électronégativité, la fraction des électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal et l'efficacité.

Inhibiteurs	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	ω (eV)	ΔN (eV)	E (%)
<i>PVP</i>	6,29	-1,01	2,64	0,96	0,6	80,55
<i>PVP-I</i>	-3,02	-8,49	-5,75	6,06	2,3	97,09

Dans cette étude, les deux inhibiteurs étudiés ont $\Delta N < 3,6$ (voir tableau V.3), donc la molécule d'inhibiteur est le donneur d'électrons et la surface métallique est l'accepteur.

Les résultats des calculs théoriques montrent également que le composé povidone iodée a la plus grande valeur de ΔN par rapport à N-vinylpyrrolidone ce qui implique donc la plus grande capacité de don d'électrons. Une bonne corrélation entre l'efficacité d'inhibition (E%) et la fraction électronique (ΔN) transférée de la molécule inhibitrice aux atomes de surface métalliques a été observée.

Selon la théorie des orbitales moléculaires frontières, l'état de transition est formé de l'interaction entre les orbitales moléculaires frontières des réactifs [34]. Par conséquent, les orbitales moléculaires frontières jouent un rôle important dans la définition de la réactivité des composés organiques. L'énergie de l'HOMO est directement liée au potentiel d'ionisation, qui caractérise la sensibilité des molécules aux attaques des électrophiles. En revanche, l'énergie de LUMO est directement liée à l'affinité électronique et caractérise la sensibilité des molécules aux attaques des nucléophiles [35].

L'énergie d'ionisation est une description de base de la réactivité chimique des atomes et des molécules. Une énergie d'ionisation élevée indique une stabilité plus élevée, tandis qu'une énergie d'ionisation faible indique une réactivité élevée des atomes et des molécules [36]. Une protection plus efficace est obtenue pour des molécules dont le potentiel d'ionisation est le plus faible. Nos résultats montrent que le potentiel d'ionisation de PVP-I (-3,02 eV) est inférieure par rapport à celui du PVP (6,29 eV), ce qui implique une meilleure efficacité de protection.

L'indice d'électrophilicité semble montrer que le transfert d'électrons est plus facile avec le PVP qu'avec le PVP-I. Ces informations ne permettent pas de conclure quelle molécule protégera mieux l'acier au carbone de la corrosion.

L'électronégativité absolue est une propriété chimique qui décrit la capacité d'une molécule à attirer des électrons vers elle-même avec une liaison covalente. Selon le principe de Sanderson[37] de l'équilibre d'électronégativité, les molécules de PVP avec une électronégativité élevée (2,64 eV) atteignent rapidement l'homogénéisation, c.à.d. la distribution de charge, donc leur réactivité devrait être faible. Cela montre que l'effet d'inhibition est faible. L'indice d'électrophile ω montre la capacité des molécules inhibitrices à accepter les électrons. Il s'agit d'une mesure de stabilisation d'énergie après que le système a reçu une quantité supplémentaire de charge électronique de l'environnement [38].

Le PVP est le nucléophile le plus fort et le PVP-I est l'électrophile le plus fort. Une étude plus approfondie de la formation de centres chélates dans les inhibiteurs nécessite des informations de distribution spatiale de la densité électronique des molécules du composé [39]. La structure de la molécule peut affecter l'adsorption en affectant la densité électronique au niveau du groupement fonctionnel. En général, les électrophiles attaquent les molécules dans des endroits chargés négativement. La densité de l'orbitale moléculaire la plus élevée (HOMO) et la plus faible densité de l'orbitale moléculaire vide (LUMO) des deux composés synthétiques PVP et PVP-I obtenues par la méthode DFT et la distribution de la densité orbitale moléculaires frontières HOMO et LUMO.

V.6. Descripteur local

Dans cette étude, la réactivité locale a été étudiée en utilisant la fonction de Fukui et la mollesse locale dérivée de la DFT [40, 41].

a) Indices de Fukui

La théorie de la densité électronique dans les réactions chimiques proposée par Fukui [42] explique l'importance de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) dans les réactions chimiques. Morell[43] a proposé un nouveau descripteur qui attribue simultanément une caractéristique électrophile et nucléophile à chaque site atomique d'une molécule. Parr et Yang ont montré que la plupart des théories de la réactivité chimique des électrons aux limites peuvent être rationalisées par la DFT [44].

Comparé aux autres atomes de la molécule, l'atome ayant la plus grande fonction Fukui est hautement réactif. Par conséquent, les fonctions de Fukui $f(r)$ [32] et de la mollesse globale $S(r)$ [45] sont des quantités locales très intéressantes dans les réactions chimiques. La fonction de Fukui f_k correspondant à la position moléculaire, k est définie comme la dérivée première de la densité électronique du système $\rho(r)$ par rapport au nombre d'électrons, N à un potentiel externe constant $v(r)$ [32]:

$$f(r) = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right]_N \quad (\text{V.9})$$

Yang et Mortier ont proposé la forme condensée de la fonction de Fukui dans des molécules à N électrons [46]:

$$\text{Pour une attaque électrophile } f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad (\text{V.10})$$

$$\text{Pour une attaque nucléophile } f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (\text{V.11})$$

$q_k(N)$: Population électronique de l'atome k dans la molécule neutre.

$q_k(N+1)$: Population électronique de l'atome k dans la molécule anionique.

$q_k(N-1)$: Population électronique de l'atome k dans la molécule cationique.

Le site moléculaire actif avec la fonction Fukui la plus condensée peut favoriser une réactivité maximale [47]. Les attaques nucléophiles et électrophiles sont contrôlées par f_k^+ et f_k^- . La valeur élevée de f_k^+ indique que l'atome k a des propriétés électrophiles, donc cela indique que le site a une forte probabilité d'attaque nucléophile; d'autre part, la valeur élevée de f_k^- indique que le site k est plus nucléophile et peut subir une attaque électrophile. La figure V.4 nous montre les régimes caractérisant l'électrophile et la nucléophile.

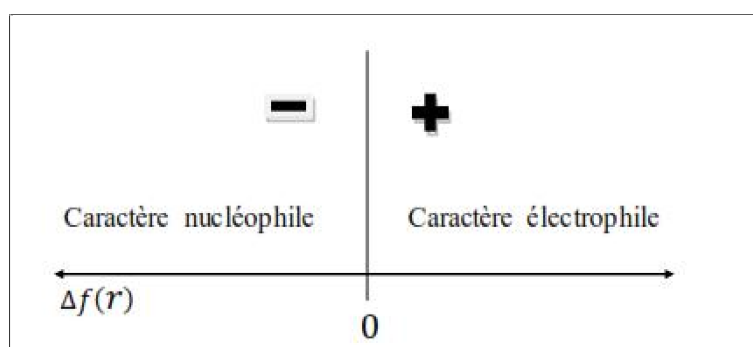


Figure V.4: Régions caractérisant l'électrophile et la nucléophile

b) La mollesse locale

Yang et Parr. [27] en 1985, ont défini la locale σ_k comme suit:

$$\sigma_k = \left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta \mu} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\delta \rho(r)}{\delta N} \right] \left[\frac{\delta N}{\delta \mu} \right]_{v(r)} = \sigma f_k \quad (\text{V.12})$$

La mollesse locale σ_k^\pm peut être facilement calculée à partir de la fonction de Fukui agrégée f_k^\pm et de la mollesse globale σ_k :

$$\sigma_k^- = \sigma [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad (\text{V.13})$$

$$\sigma_k^+ = \sigma [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad (\text{V.14})$$

La fonction de condensation de Fukui permet de mieux analyser la sélectivité locale des inhibiteurs de corrosion. Le changement de densité électronique est fonction du $f^+(r)$ nucléophile de Fukui et du $f^-(r)$ électrophile, qui peuvent être calculées en utilisant la méthode des différences finies suivantes[27]:

$$f_k^+ = q_{N+1} - q_N \quad (\text{V.15})$$

$$f_k^- = q_N - q_{N-1} \quad (\text{V.16})$$

q_N , q_{N+1} et q_{N-1} sont les populations électroniques de l'atome k dans les systèmes neutre, anionique et cationique. À partir de la relation entre la fonction de Fukui $f(r)$ et la mollesse locale $S(r)$, l'indice de mollesse condensée utilisé pour comparer la réactivité d'atomes similaires dans différentes molécules peut être facilement calculé [29].

$$S(r) = \left(\frac{\delta f(r)}{\delta N} \right)_{v(r)} \left(\frac{dN}{d\mu} \right)_{v(r)} = f(r)S \quad (\text{V.17})$$

De cette relation, nous pouvons déduire que la mollesse locale et la fonction de Fukui sont étroitement liées et qu'elles devraient jouer un rôle important dans le domaine de la réactivité chimique. La valeur de la fonction Fukui condensée est la valeur de la mollesse locale de l'attaque nucléophile et l'électrophile du composé PVP et PVP-I (calculées sur la base de la charge de Mulliken). Les tableaux V.4 et V.5 (pour les atomes d'azote, de soufre, d'oxygène et de carbone uniquement) énumèrent les niveaux théoriques de la DFT.

Nucléophilie locale

La nucléophilie locale du site k a été définie par plusieurs indicateurs: le premier indice utilisé est l'indice de Fukui électrophile f_k^- . Il a été démontré que les sites les plus nucléophiles peuvent être facilement identifiés par l'indice de nucléophilie, N_k [48], défini comme le produit de l'indice de nucléophilie total N_u et de l'indice de nucléophilie de Fukui f_k^- .

$$N_k = N_u f_k^- \quad (\text{V.18})$$

Les tableaux V.4 et V.5 décrivent les indices de Fukui (f^-) et de la DFT (N_k) des atomes sélectionnés pour la PVP et la PVP-I, respectivement à l'aide de l'analyse de la population NPA au niveau de la théorie B3LYP/6-31G*. Ces tableaux nous montrent qu'il existe une valeur négative de la fonction de Fukui. Il a été rapporté que la valeur négative de cette dernière décrit l'addition d'électrons aux molécules dans certaines

directions et la densité électronique est réduite. Au fur et à mesure que les électrons sont retirés de la molécule, la densité électronique augmente [49].

Tableau V.4: Indices Fukui (f^+) et DFT (N_k) des atomes sélectionnés pour la PVP

Atom k	f^+	f^-	N_k
C1	-0,29599	0,28083	0,79276
C2	-0,22609	0,23189	0,65461
C3	-0,12575	0,10432	0,29449
C10	0,69111	-0,42393	-1,19673
O11	-0,13887	0,64332	1,81605
N12	-0,20143	0,40332	1,13854
C13	-0,13172	-0,01318	-0,03721
C16	-0,33537	0,01885	0,05321

Tableau V.5: Indices de Fukui (f^+) et (N_k) des atomes sélectionnés pour la povidone iodée

Atom k	f^+	f^-	N_k
C1	-0,00370	-0,00693	-0,08413
C3	0,00667	-0,00656	-0,07964
C6	-0,00121	-0,00781	-0,09482
C7	-0,00592	0,01426	0,17312
C8	0,00196	-0,00354	-0,04298
C15	0,00079	-0,25978	-3,15385
C16	0,00088	0,28692	3,48334
C17	-0,00054	-0,46375	-5,63014
C20	-0,00592	-0,47750	-5,79707
N26	-0,00475	-0,54686	-6,63913
N27	0,00112	-0,54949	-6,67106
O28	0,02476	-0,64085	-7,78021
O29	0,02615	-0,65803	-7,98878
C30	-0,00180	0,29180	3,54258
C32	-0,00384	-0,24633	-2,99056
C35	0,00241	-0,69090	-8,38784

Dans ces composés, la charge négative la plus élevée se trouve sur les hétéroatomes (oxygène et azote), ce qui signifie que le site de réaction le plus probable pour que ces inhibiteurs s'adsorbent à la surface de l'acier à faible teneur en carbone est sur ces atomes. En plus des atomes d'azote et d'oxygène, certains atomes de carbone sont également fortement chargés négativement.

Comme le montrent les tableaux V.4 et V.5, les valeurs $O(28)$ et $O(29)$ pour la PVPI et le $N(12)$ pour la PVP sont les sites les plus favorables aux attaques d'électrons. Ces sites ont les valeurs f_k les plus élevées, par exemple, $O(29)$ attribué à la PVPI est de -0,65803, $O(28)$ attribué à la PVP-I est de -0,64085 et le $N(12)$ est de 0,40332 pour la PVP. D'un autre côté, les atomes de la PVP-I et le $C(1)$, $C(6)$, $C(7)$, $N(26)$ et $C(1)$, $C(2)$, $C(13)$ et $C(16)$ pour la PVP, est le site le plus sensible à l'attaque nucléophile.

Ces sites ont les valeurs f_k^+ les plus élevées, par exemple, $C(1)$ est de -0,00370, $C(6)$ est de -0,00121, $N(26)$ est de -0,00475 attribué à la PVP-I, et $C(1)$ est de -0,29599, $C(2)$ est de -0,22609, $C(13)$ -0,13172, $C(16)$ est -0,33537 pour PVP. La similitude observée à ces sites indique le même mécanisme d'inhibition. Ces résultats confirment que le don électronique et le don inverse peuvent se produire entre l'inhibiteur et l'acier à faible teneur en carbone. D'après ces résultats, on peut également conclure que la liaison éthylamine est le site qui provoque l'attaque nucléophile, tandis que les atomes d'oxygène et d'azote sont les sites qui provoquent l'attaque électrophile.

V.7. Conclusion

Le but de ce chapitre est d'étudier les effets des structures électroniques et moléculaires des composés (PVP-I et PVP) afin de corréler leur efficacité inhibitrice avec certains indices quantiques, à savoir l'énergie des orbitales moléculaires frontières E_{HOMO} et E_{LUMO} , l'écart d'énergie, l'électronégativité absolue, la dureté absolue, la mollesse, la densité de charge de Mulliken et la fraction d'électrons transférée des molécules inhibitrices aux atomes métalliques. Les valeurs de ΔE pour la PVP-I sont inférieures par rapport à PVP, ce qui signifie que la molécule de la PVP-I est facile à s'adsorber à la surface métallique et augmente son efficacité inhibitrice.

Une bonne corrélation entre la mollesse d'une molécule et son efficacité inhibitrice. L'efficacité inhibitrice augmente avec la mollesse. L'inhibiteur PVP-I présente la mollesse la plus élevée qui est de 0,36 eV et par conséquent a la plus grande aptitude à se lier aux atomes de fer (donc plus grande E%)

De plus, la fraction (ΔN) d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal est corrélée à $E\%$ et le pouvoir d'inhibiteur augmente avec ΔN .

Le potentiel d'ionisation de la PVP-I (-3,02 eV) représente une meilleure efficacité de protection par rapport à celle du PVP (6,29 eV). Suivant la littérature, un potentiel d'ionisation plus faible de la molécule provoque une meilleure protection.

Références

1. El Sayed, H., et al., *Corrosion inhibitors: Part II: Quantum chemical studies on the corrosion inhibitions of steel in acidic medium by some triazole, oxadiazole and thiadiazole derivatives*. *Electrochimica acta*, 2006. **51**(19): p. 3957-3968.
2. Faska, Z., M. Znini, and L. Majidi, *Etudes théorique du comportement de la pulegone et de l'epoxypulegone en phase gazeuse vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide*. *International Journal of Innovation and Applied Studies*, 2018. **22**(2): p. 123-134.
3. Jeyaprabha, C., S. Sathiyarayanan, and G. Venkatachari, *Corrosion inhibition of pure iron in 0.5 M H₂SO₄ solutions by ethanalamines*. *Applied surface science*, 2005. **246**(1-3): p. 108-116.
4. Luo, H., Y. Guan, and K. Han, *Corrosion inhibition of a mild steel by aniline and alkylamines in acidic solutions*. *Corrosion*, 1998. **54**(9): p. 721-731.
5. Brahim, I., *Protection contre la corrosion d'une fonte de synthèse dans divers milieux acides inorganiques*, 2011, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediène (USTHB).
6. Cox, P., R. Every, and O. Riggs Jr, *Study of aromatic amine inhibitors by nuclear magnetic resonance*. *Corrosion*, 1964. **20**(9): p. 299t-302t.
7. Masoud, M., et al., *The role of structural chemistry in the inhibitive performance of some aminopyrimidines on the corrosion of steel*. *Corrosion science*, 2010. **52**(7): p. 2387-2396.
8. Saha, S.K., et al., *Novel Schiff-base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel surface in 1 M HCl medium: experimental and theoretical approach*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016. **18**(27): p. 17898-17911.
9. Douadi, T., et al., *Effect of temperature and hydrodynamic conditions on corrosion inhibition of an azomethine compounds for mild steel in 1 M HCl solution*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017. **71**: p. 388-404.
10. Öğretir, C., B. Mihci, and G. Bereket, *Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors*. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 1999. **488**(1-3): p. 223-231.
11. Gaussian09, R.A., I. mj frisch, gw trucks, hb schlegel, ge scuseria, ma robb, jr cheeseman, g. Scalmani, v. Barone, b. Mennucci, ga petersson et al., gaussian. Inc., Wallingford CT, 2009. **121**: p. 150-166.
12. Fukui, K., T. Yonezawa, and H. Shingu, *A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons*. *The Journal of Chemical Physics*, 1952. **20**(4): p. 722-725.
13. Hackerman, N., E. Snavely Jr, and J. Payne Jr, *Effects of anions on corrosion inhibition by organic compounds*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1966. **113**(7): p. 677.
14. Vs, S., Perumareddi JR. *Corros Sci*, 1997. **53**: p. 617-622.
15. Lukovits, I., E. Kalman, and F. Zucchi, *Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency*. *Corrosion*, 2001. **57**(1): p. 3-8.
16. Lukovits, I., et al., *LKP model of the inhibition mechanism of thiourea compounds*. *Corrosion*, 1997. **53**(12): p. 915-919.
17. Gao, G. and C. Liang, *Electrochemical and DFT studies of β -amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass*. *Electrochimica acta*, 2007. **52**(13): p. 4554-4559.
18. Henríquez-Román, J.H., et al., *The influence of aniline and its derivatives on the corrosion behaviour of copper in acid solution: a theoretical approach*. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2005. **757**(1-3): p. 1-7.
19. Thumar, N.J. and M.P. Patel, *Synthesis, characterization, and antimicrobial evaluation of carbostyryl derivatives of 1H-pyrazole*. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 2011. **19**(2): p. 75-83.
20. Jursic, B.S., *Computation of electron affinities of O and F atoms, and energy profile of F-H₂ reaction by density functional theory and ab initio methods*. *The Journal of Chemical Physics*, 1996. **104**(11): p. 4151-4156.

21. Parr, R.G. and W. Yang, *Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity*. *Journal of the American Chemical Society*, 1984. **106**(14): p. 4049-4050.
22. Pearson, R.G., *Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry*. *Inorganic Chemistry*, 1988. **27**(4): p. 734-740.
23. Geerlings, P. and F. De Proft, *HSAB principle: Applications of its global and local forms in organic chemistry*. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2000. **80**(2): p. 227-235.
24. Lesar, A. and I. Milošev, *Density functional study of the corrosion inhibition properties of 1, 2, 4-triazole and its amino derivatives*. *Chemical physics letters*, 2009. **483**(4-6): p. 198-203.
25. Parr, R.G., L.v. Szentpaly, and S. Liu, *Electrophilicity index*. *Journal of the American Chemical Society*, 1999. **121**(9): p. 1922-1924.
26. Eno, E., et al., *Potentials of Some Thiosemicarbazides for the Corrosion of Mild Steel in Acidic Medium*. *Int. J. Mol. Sci*, 2010. **11**: p. 2473-2498.
27. Hasanov, R., M. Sadıkoğlu, and S. Bilgiç, *Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H₂SO₄ solution*. *Applied surface science*, 2007. **253**(8): p. 3913-3921.
28. Emregül, K.C., E. Düzgün, and O. Atakol, *The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media*. *Corrosion science*, 2006. **48**(10): p. 3243-3260.
29. Fukui, K., *Molecular Orbitals, in Theory of Orientation and Stereoselection*. 1975, Springer. p. 1-7.
30. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. *Physical review*, 1964. **136**(3B): p. B864.
31. Lewis, D., C. Ioannides, and D. Parke, *Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450: Computer analysis of structure—activity relationships*. *Xenobiotica*, 1994. **24**(5): p. 401-408.
32. Pearson, R.G., *Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry*. *The Journal of Organic Chemistry*, 1989. **54**(6): p. 1423-1430.
33. Martinez, S., *Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms*. *Materials chemistry and physics*, 2003. **77**(1): p. 97-102.
34. Dewar, M.J. and W. Thiel, *Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters*. *Journal of the American Chemical Society*, 1977. **99**(15): p. 4899-4907.
35. Tanak, H. and M. Yavuz, *Density functional computational studies on (E)-2-[(2-Hydroxy-5-nitrophenyl)-imino]methyl-4-nitrophenolate*. *Journal of molecular modeling*, 2010. **16**(2): p. 235-241.
36. Chakraborty, T., K. Gazi, and D.C. Ghosh, *Computation of the atomic radii through the conjoint action of the effective nuclear charge and the ionization energy*. *Molecular Physics*, 2010. **108**(16): p. 2081-2092.
37. Sanderson, G. and J. Scully, *The stress corrosion of Ti alloys in methanolic solutions*. *Corrosion science*, 1968. **8**(7): p. 541-548.
38. Liu, S., *Dynamic behavior of chemical reactivity indices in density functional theory: A Bohn-Oppenheimer quantum molecular dynamics study*. *Journal of Chemical Sciences*, 2005. **117**(5): p. 477-483.
39. Fang, J. and J. Li, *Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides*. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2002. **593**(1-3): p. 179-185.
40. Al-Majedy, Y., et al., *A systematic review on pharmacological activities of 4-methylumbelliferon*. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 2018. **9**(1): p. 49-54.
41. Asegbeloyin, J.N., et al., *A Novel Schiff Base of 3-acetyl-4-hydroxy-6-methyl-(2H) pyran-2-one and 2, 2'-(ethylenedioxy) diethylamine as Potential Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Medium*. *Materials*, 2015. **8**(6): p. 2918-2934.

42. Fukui, K., *Role of frontier orbitals in chemical reactions*. *science*, 1982. **218**(4574): p. 747-754.
43. Morell, C., A. Grand, and A. Toro-Labbe, *New dual descriptor for chemical reactivity*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005. **109**(1): p. 205-212.
44. Parr, Q.C. and K. Parr, *Katherine Parr: Complete works and correspondence*. 2011: University of Chicago Press.
45. Yang, W. and R.G. Parr, *Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1985. **82**(20): p. 6723-6726.
46. Yang, W. and W.J. Mortier, *The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines*. *Journal of the American Chemical Society*, 1986. **108**(19): p. 5708-5711.
47. Chattaraj, P., S. Nath, and A. Sannigrahi, *Hardness, chemical potential, and valency profiles of molecules under internal rotations*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994. **98**(37): p. 9143-9145.
48. Pérez, P., et al., *A condensed-to-atom nucleophilicity index. An application to the director effects on the electrophilic aromatic substitutions*. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2009. **895**(1-3): p. 86-91.
49. Jafari, H., et al., *Combined computational and experimental study on the adsorption and inhibition effects of N₂O₂ schiff base on the corrosion of API 5L grade B steel in 1 mol/L HCl*. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014. **30**(3): p. 239-252.

Conclusion générale

Cette présente étude traite un problème de corrosion en utilisant les polymères comme inhibiteurs pour limiter la détérioration des matériaux métalliques. La thèse est multidisciplinaire, elle touche la physique, la chimie des polymères, la théorie et aussi l'environnement.

Le choix des inhibiteurs a été axé sur la povidone (PVP) de différentes tailles et sur un dérivé de ce polymère qui est la povidone iodée (PVP-I) qui est un médicament antiseptique et qui est une solution environnementale et économique pour les médicaments périmés.

L'étude de l'effet anticorrosif de ces polymères par les méthodes de gravimétrie, la morphologie de la surface (MEB), le plan d'expériences (DOE) et les calculs théoriques (DFT), nous ont permis de tirer les résultats suivants :

- L'étude de l'action inhibitrice de PVP et PVP-I sur la corrosion de l'acier au carbone dans le meilleur milieu acide perchlorique 1mol/L a été réalisée.
- L'étude de l'influence de quelques paramètres tels que la concentration, la nature de l'acide, la température, temps d'immersion et la taille du polymère PVP a été réalisée par gravimétrie.
- La taille de 58000 g/mol du povidone est la meilleure taille pour l'inhibition de l'acier au carbone dans un milieu perchlorique.
- L'efficacité de la protection augmente avec la concentration de l'inhibiteur, la concentration optimale est de 1×10^{-3} M pour la PVP et 130 mg/L pour la PVP-I.
- La présence de l'iodure de potassium fait augmenter le taux d'inhibition de PVP de 80,55 % à 97,44 % par l'effet de synergie.
- Les paramètres thermodynamiques d'adsorption (enthalpie, entropie et énergie libre) montrent que les inhibiteurs étudiés sont adsorbés sur la surface de l'acier par un processus exothermique et spontané.
- L'inhibition par l'adsorption des molécules sur la surface de l'acier au carbone suit l'isotherme de Langmuir.
- Les valeurs de l'énergie d'activation et l'enthalpie d'activation en présence des inhibiteurs sont supérieures à celles de la solution acide non inhibée, ce qui indique que le processus d'adsorption est endothermique.
- L'analyse de la surface de l'acier au carbone par microscope électronique à balayage montre que l'inhibition est due à la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier au carbone en présence de l'inhibiteur PVP et PVP-I.

- L'efficacité de l'inhibiteur obtenue à partir de la méthode de perte de poids et l'analyse de surface sont en bon accord.
- Un plan expérimental a été appliqué pour optimiser les effets des paramètres suivants : la concentration d'inhibiteur, la température, le temps d'immersion et la taille du PVP. Il permet d'une part de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs dépendances. et d'autre part de trouver rapidement les conditions expérimentales qui conduisent à la réalisation d'une application donnée.
- La méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour étudier théoriquement les efficacités inhibitrices des deux inhibiteurs PVP-I et PVP avec un niveau d'action de base de 6-31G de B3LYP (d, p). Les résultats théoriques obtenus sont en accord avec les résultats expérimentaux de la perte de masse.

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail, à savoir :

- L'étude du pouvoir inhibiteur de corrosion de ces polymères dans d'autres milieux agressifs, alcalins et neutres ainsi que sur d'autres alliages et des métaux tels que le cuivre, le zinc et l'aluminium.
- L'utilisation d'autres méthodes, comme la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), les courbes de polarisation et la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).
- Élargir le champ de connaissance dans l'étude quantique.

Résumé

L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par la povidone (PVP) de différentes tailles et la povidone iodée (PVP-I) a été réalisée en milieu acide perchlorique une fois molaire par perte de masse. L'influence de la concentration, la température et le temps d'immersion sur l'efficacité d'inhibition des inhibiteurs a été étudiée. Les résultats montrent que les PVP et la PVP-I inhibent efficacement la corrosion de l'acier au carbone par un processus exothermique, spontané et l'adsorption des molécules suit l'isotherme de Langmuir. La présence d'iodure fait augmenter le taux d'inhibition de la corrosion de 80,55 % à 97,44 % par l'effet de synergie. L'étude de la morphologie de la surface par MEB de l'acier confirme la présence d'une couche protectrice et adhérente sur la surface métallique qui limite la pénétration de l'électrolyte. Les meilleures efficacités pour des expériences non réalisées ont été établies par plan d'expériences (DOE). Les calculs théoriques (DFT) des efficacités des deux inhibiteurs sont en accord avec les résultats de perte de masse.

Mots clés : Acier au carbone, Inhibition, Polyvinylpyrrolidone, Effet de synergie, MEB, DOE, DFT

Abstract

The corrosion inhibition of carbon steel by different sizes of polyvinylpyrrolidone (PVP) and povidone iodine (PVP-I) was carried out in perchloric acid medium once molar by loss of mass. The influence of concentration, temperature and immersion time on the inhibition efficiency of inhibitors was studied. The results show that both PVP and PVP-I effectively inhibit the corrosion of carbon steel through an exothermic, spontaneous process and the adsorption of the molecules follows the Langmuir isotherm. The presence of iodide increases the corrosion inhibition rate from 80.55% to 97.44% through the synergistic effect. The study of the surface morphology (SEM) of steel confirms the presence of a protective and adherent layer on the metal surface that limits the penetration of the electrolyte. The best efficiencies for unrealized experiments were established by design of experiment (DOE). The theoretical calculations (DFT) of the efficacy of the two inhibitors are in agreement with the mass loss results.

Key words: Carbon steel, Inhibition, Polyvinylpyrrolidone, Synergistic effect, SEM, DOE, DFT.

ملخص

تم إجراء تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني بواسطة أحجام مختلفة من البولي فينيل بيرولييدون (PVP) وبيوفيدون البيود (PVP-I) في وسط حمض البيركلوريك بتركيز واحد مول عن طريق فقدان الكتلة. تمت دراسة تأثير التركيز، درجة الحرارة ووقت الغمر على كفاءة التثبيط. تظهر النتائج أن PVP و PVP-I تمنع بشكل فعال تآكل الفولاذ الكربوني من خلال عملية طاردة للحرارة وتلقائية وأن امتزاز الجزيئات يتبع متساوي الحرارة لونغمير يزيد وجود البيود من معدل تثبيط التآكل من 80,55% إلى 97,44% من خلال التأثير التآزري. تؤكد دراسة التشكل السطحي للصلب (SEM) وجود طبقة واقية وملتصقة على سطح المعدن مما يحد من تغلغل المنحل بالكهرباء. تم تحديد أفضل كفاءات التثبيط للتجارب غير المحققة من خلال استخدام طريقة تصميم التجربة (DOE). توافقت الحسابات النظرية (DFT) لفعالية المثبطين مع نتائج فقد الكتلة.

الكلمات الأساسية: فولاذ الكربون، تثبيط، بوليفينيل يلبيرولييدون، تأثير تآزري، SEM، DOE، DFT