

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté Sciences et Technologie
Département de Génie des procédés

Mémoire de Fin d'étude de MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité: Génie des matériaux

Thème :

**Investigation expérimentale et théorique de l'inhibition de
l'acier E24 par un inhibiteur naturel.**

Encadré par :
Dr. H. Bouchemella

Présenté par :
Chihaoui Ilhem
Betih Amani

Année Universitaire : 2023 /2024



Avant tout nous adressons nos remerciements au Dieu, le tout puissant pour la volonté, la santé, le courage et la patience qu'il nous a donné durant cette année d'études et pour la réalisation de ce travail que nous espérons être utile.

*Nous tenons à remercier notre encadreur **Dr. Bouchemella Houria** pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être menée au bon port.*

Qu'elle trouve à travers ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

Nous adressons également nos remerciements à nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes



Dédicaces

Au Nom de Dieu le Clément et Miséricordieux

Je dédie ce modeste travail

*A mon père que Dieu lui fasse miséricorde et ma mère qui m'a guidé
durant les moments les plus pénibles de ce long chemin,*

*Surtout ma mère Sassia qui a été à mes côtés et ma soutenu durant
toute ma vie, merci mes parents.*

Mes sœurs : Amel

Mon beau-frère: Nourdine

À toute ma famille,

Mes nièces et mes petites filles : Soujoude, Raïhana

À toute ma famille,

A toutes mes amies adorables

Surtout : Dounya , Aya , Iness , Hayem , Amel , Rahma , yousra

*A mon binôme Betehi Amani qui a partagé avec moi les bons moments
de ce travail. Je tiens à remercier Dr. BOUCHÈMELLA HOURIA*

de sa disponibilité, ses conseils et sa passion.

Mes camarades de promotion Génie des Procédés.

Enfin à tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

CHHAOUI ILHEM



Dédicaces

Au Nom de Dieu le Clément et Miséricordieux

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin,

Mon père Djamal qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, et ma mère Karima qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, merci mes parents

Mes sœurs : Tasnime et sa petite fille Ranim

Mon frère : Aymen

À toute ma famille,

A toutes mes amies adorables

Surtout : Dounya, Aya ,Ines , chaïma, hadil, rahma , yousra.

A mon binôme Chihouïlhem qui a partagé avec moi les bons moments de ce travail. Je tiens à remercier Dr. BOUCHEMELLA HOURIA de sa disponibilité, ses conseils et sa passion.

Mes camarades de promotion Génie des Procédés.

Enfin à tous ceux que j'aime et qui m'aiment

BETEHI AMANI

Résumé

Dans ce travail, une huile essentielle (HE) de la mentha spicata commerciale disponible sur le marché local a été valorisée par son étude comme inhibiteur vert de corrosion de l'acier E24 utilisé en construction en milieu acide. Avant tout, cette huile a été caractérisée par des méthodes physiques d'analyse et comparée aux résultats obtenus avec leurs valeurs de normes internationales.

L'analyse gravimétrique a conclu que l'efficacité de l'inhibition atteint 46 % à température ambiante et 60 % à la température 60 °C. Le mécanisme de l'adsorption a été modélisé par l'isotherme de Langmuir et l'énergie d'activation a montré qu'il s'agit d'une adsorption physique et l'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est spontané, endothermique et qu'une diminution du désordre a lieu en passant des réactifs au complexe activé. L'étude électrochimique a montré que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique se fait par un processus d'inhibition mixte.

L'étude expérimentale a été complétée par une étude théorique en utilisant la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité des deux molécules majoritaires de HE de la Mentha spicata. Cette étude a montré que le carvone serait un site électrophile alors que le limonène serait plutôt un site nucléophile.

mots clés: Corrosion; inhibiteur vert; HE mentha spicata, acier E24, gravimétrie, courbes de polarisation indices de réactivité globales,.

Abstract

In this work, an essential oil (EO) of commercial mentna spicata available on the local market was valued by its study as a green corrosion inhibitor of E24 steel used in construction in an acidic environment. Above all, this oil has been characterized by physical methods of analysis and compare the results obtained with their values of international standards.

Gravimetric analysis concluded that the inhibition efficiency reached 46% at room temperature and 60% at 60 °C. The adsorption mechanism was modeled by the Langmuir isotherm and the activation energy showed that it is a physical adsorption and the thermodynamic study showed that the adsorption process is spontaneous, endothermic and that a reduction in disorder takes place by passing from the reagents to the activated complex. The electrochemical study showed that the adsorption of the inhibitor on the metal surface occurs through a mixed inhibition process.

The experimental study was supplemented by a theoretical study using the conceptual density functional theory of the two major EO molecules from Mentha spicata. This study showed that carvone would be an electrophilic site while limonene would rather be a nucleophilic site.

keywords: Corrosion; green inhibitor; HE mentha spicata, E24 steel, gravimetry, polarization curves, global reactivity indices, .

ملخص

في هذا العمل، تم تقييم الزيت العطري المنتا سبيكاتا التجاري المتوفر في السوق المحلية من خلال دراسته كمثبط للتآكل الأخضر للفولاذ E24 المستخدم في البناء في بيئة حمضية. وقبل كل شيء، فقد قمنا بتحليل هذا الزيت بطرق التحليل الفيزيائية ومقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع قيمها للمعايير الدولية. خلص التحليل الوزني إلى أن كفاءة التثبيط وصلت إلى 46% عند درجة حرارة الغرفة و60% عند 60 درجة مئوية. تم تمثيل آلية الامتصاص بواسطة ايزوثرام لانجمير وأظهرت طاقة التنشيط أنها امتصاص فيزيائي وأظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الامتصاص هي عملية تلقائية وماصة للحرارة وأن تقليل الاضطراب يحدث بالانتقال من المتفاعلات إلى المنشط معقد. أظهرت الدراسة الكهروكيميائية أن امتصاص المانع على سطح المعدن يحدث من خلال عملية تثبيط مختلطة. تم استكمال الدراسة التجريبية بدراسة نظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية لجزيئين الرئيسيين من *Mentha spicata*. أظهرت هذه الدراسة أن الكارفون سيكون موقعًا محبًا للإلكترونات بينما يفضل الليمونين أن يكون موقعًا محبًا للنواة. الكلمات الرئيسية: التآكل؛ المانع الأخضر الزيت العطري المنتا سبيكاتا ، الفولاذ E24 ، منحنيات الاستقطاب ، مؤشرات التفاعل العالمية.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Aspects théoriques de la corrosion et inhibiteurs de corrosion	
I.1 Introduction.....	3
I.2 Définition de la corrosion.....	3
I.3 Types de corrosion.....	3
I.3.1 Selon le type des réactions.....	3
A1. Corrosion électrochimique.....	3
B1. Corrosion chimique.....	3
C1. Corrosion biochimique.....	4
I.3.2 Selon le milieu corrosif.....	4
A2. Corrosion par les gaz.....	4
B2. Corrosion atmosphérique.....	4
C2. Corrosion marine.....	4
D2. corrosion par les sols.....	4
E2. corrosion bactérienne.....	4
I.3.3 Selon la forme de la corrosion.....	4
A3. La Corrosion généralisée.....	4
A3.1 La Corrosion uniforme.....	4
A3.2 La corrosion galvanique.....	5
B3. La Corrosion localisée.....	5
B3.1 La Corrosion par piqûres.....	5
B.3.2 corrosion caverneuse.....	6
B.3.3 corrosion sous dépôt.....	6
C.3 La Corrosion sélective.....	6
C.3.1 Dézincification du laiton (alliage de cuivre et de zinc).....	6
C.3.2 La graphitisation.....	6
C.3.3 Corrosion cavitation.....	7
C.3.4 Corrosion par frottement.....	7
C.3.5 Corrosion par érosion.....	7
C.3.6 Corrosion sous contrainte.....	7
I.4 Paramètres influençant la corrosion.....	8
I.4.1 Effet de la température.....	8

I.4.2 Influence du PH du milieu.....	8
I.4.3 Influence de l'oxygène.....	9
I.4.4 Morphologie de la surface.....	9
I.4.5 Concentration de l'inhibiteur.....	9
I.4.5.1 Isotherme de Langmuir.....	10
I.4.5.2 Isotherme de Temkin.....	10
I.4.5.3 Isotherme de Frumkin.....	11
I.4.5.4. Isotherme de Freundlich.....	11
I.5 Méthodes de protection contre la corrosion.....	11
I.5.1 Choix judicieux du matériaux.....	12
I.5.2 Protection par revêtement non métalliques.....	12
I.5.3 Protection par revêtement métalliques.....	13
I.5.3 Protection électrochimique.....	13
I.5.4 Protection par ajout des inhibiteurs.....	13
I.6 Corrosion de l'acier.....	13
I.6.1 Définition.....	13
I.6.2 Structures des aciers.....	14
I.6.1 Réactions de corrosion de l'acier.....	14
I.6.2 Diagramme de Pourbaix du Fer.....	14
I.7 Inhibiteurs de corrosion.....	15
I.8 Classification des inhibiteurs de corrosion.....	16
I.8.1 Selon leurs compositions chimiques.....	16
I.8.2 Selon leurs modes d'action.....	16
I.8.3 Selon leurs mécanismes d'action électrochimique.....	18
I.8.4 Selon leurs domaines d'utilisation.....	19
I.9 Inhibiteurs de corrosion traditionnel.....	20
I.10 Inhibiteurs verts.....	21
I.11 Mécanismes et principes d'action des inhibiteurs de corrosion.....	22
I.12 Conclusion.....	22
 Chapitre II: Méthode de la DFT et indicateurs de la réactivité chimique 	
II.1 Introduction.....	23
II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	23
II.2.1 Approximation locale de la densité (LD).....	25
II.2.2 Approximation des gradients généralisée (GGA).....	25

II.2.3 Approximation méta-GGA.....	26
II.2.4 Approximation des fonctionnelles hybrides.....	26
II.3 Les bases d'orbitales atomiques minimales.....	27
II.3.1 Les bases étendues.....	28
II.4 Modèles théoriques de la réactivité chimique.....	29
II.4.1 Théorie des orbitales frontières.....	29
II.4.2 La théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité.....	29
II.5 Etude du mécanisme d'inhibition de la corrosion à l'aide de calcul de chimie.....	30
quantique et dynamique moléculaire.....	30
II.5.1 Les descripteurs théoriques de réactivité globaux.....	30
II.5.2 Les descripteurs théoriques de réactivité locaux.....	34
II.5.3 Le moment dipolaire.....	34
II.6 Conclusion.....	34

Chapitre III: Techniques expérimentales, Résultats et Discussions

III.1 Introduction.....	36
III.2 Matériau étudié.....	36
III.3 Préparation de la solution corrosive.....	37
III.4 Caractérisation physique de l'inhibiteur.....	38
III.4.1 densité relative à 20 °C.....	38
III.4.2 Indice de réfraction	38
III.4.3 Analyse spectrale par UV-visible.....	39
III.5 Analyse gravimétrique de la corrosion.....	40
III.5.1 Matériels utilisés.....	40
III.5.2 Préparation des échantillons.....	40
III.5.3 Effet de la concentration de l'inhibiteur.....	41
III.5.3.1 Vitesse de la corrosion.....	42
III.5.3.2 Efficacité à la corrosion.....	43
III.5.3.3 Isotherme d'adsorption.....	43
III.6 Etude de l'effet de la température.....	45
III.6.1 Droites d' Arrhenius t paramètres d'activation.....	46
III.6.2 Paramètres thermodynamiques de transition de la corrosion.....	48
III.7 Méthode électrochimique.....	49
III.7.1 dispositif électrochimique.....	49
III.7.2 Courbes de polarisation.....	50

III.8.Conclusion.....	50
-----------------------	----

Chapitre IV: Inhibition de la corrosion en utilisant la méthode CDFT, Résultats et Discussions

IV.1 Introduction.....	52
IV.2 Composition de l'huile essentielle de la Mentha spicata.....	52
IV.3 Structures chimiques et orbitales HOMO, LUMO.....	53
IV.4 Indices globales de réactivité.....	54
IV.5 Le moment dipolaire.....	55
IV.6 Les charges de Mulliken.....	56
IV.7 Analyse de la surface du potentiel électrostatique moléculaire.....	57
IV.8 Conclusion.....	57
Conclusion générale.....	58
Référence bibliographiques.....	60

Liste des figures

Figure I.1: Corrosion uniforme d'une pièce métallique.....	5
Figure I.2: Schéma de la corrosion galvanique survenue autour d'un boulon en alliage de cuivre posé sur une plaque en Aluminium.....	5
Figure I.3: Conduite en corrosion par piqûres.....	5
Figure I.4: Conduite en acier inoxydable en corrosion caverneuse.....	6
Figure I.5: faciès de rupture d'une cartouche en laiton jaune.....	6
Figure I.6: Graphitisation d'une pièce en fonte.....	7
Figure I.7: Roue d'une pompe corrodé par cavitation.....	7
Figure I.8: corrosion sous contrainte d'un tube en acier inoxydable en présence de quelques ppm de chlorures.....	8
Figure I.9: Structures métallographiques de quelques aciers: A: la ferrite; B: la perlite, C: perlite+ferrite.....	14
Figure I.10: Diagramme de Pourbaix du fer.....	15
Figure I.11: Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.....	19
Figure I.12 : Structures chimiques des trois principaux inhibiteurs phosphonates.....	21
Figure I.13 : Structures chimiques des inhibiteurs de triazoles substitués.....	21
FigureIII.1: Morphologie de la surface de l'échantillon par microscope optique à une Résolution 50 µm.....	37
Figure III.2: Préparation de la solution corrosive 1M H ₂ SO ₄	37
Figure III.3: (a) pycnomètre de capacité 25 ml, (b) bain thermostaté.....	38
Figure III.4: (a) Réfractomètre d'Abbe, (b) lecture de l'indice de réfraction de HE Mentha spicata.....	39
Figure III.5: Spectre UV-visible de HE de menthe.....	40

Figure III.6: Aspect de miroir de la plaque en acier (B) obtenu après traitement de la pièce brute (A).....	41
Figure III.7: Figure montrant l'essai de corrosion.....	41
Figure III.8: vitesse de la corrosion.....	42
Figure III.9: Efficacité de l'inhibiteur sur la corrosion des échantillons en acier.....	43
Figure III.10: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans 1M H ₂ SO ₄ en présence de HE de <i>Mentha spicata</i> à 25 °C.....	44
Figure III.11: montage expérimentale pour la mesure de l'effet de la température sur la corrosion.....	45
Figure III.12: Droites d'Arrhenius pour l'acier dans 1M H ₂ SO ₄ sans et avec HE <i>Mentha spicata</i>	47
Figure III.13: Tracé de l'état de transition de la corrosion de l'acier sans et avec inhibiteur.....	48
Figure III.14: Cellule électrochimique utilisée.....	50
Figure III.15 : Potentiostat et ordinateur pour l'acquisition des données.....	50
Figure III.16: Courbes de polarisation de l'acier E24 en absence et en présence de HE <i>Mentha spicata</i> dans une solution corrosive 1M H ₂ SO ₄	51
Figure IV.1: (a) structure optimisé du limonène, (b) orbitale HOMO et (c) orbitale LUMO, au niveau théorique B3LYP/6-311G(d, p) ⁺⁺	53
Figure IV.2: (a') structure optimisé du carvone; (b') orbitale HOMO, (c') orbitale LUMO, au niveau théorique B3LYP/6-311G(d, p) ⁺⁺	54
Figure IV.3: Carte du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) du carvone à gauche et du limonène à droite.....	57

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Facteurs influençant le processus de corrosion.....	8
Tableau I.2 : Tenue des métaux selon le milieu corrosif.....	12
Tableau II.1 : Echelons de Perdew.....	25
Tableau III.1 : Composition en fraction massique de l'acier E24 [El Hadjar].....	36
Tableau III.2 : Paramètres de corrosion obtenu par la méthode gravimétrique de l'acier dans H ₂ SO ₄ 1M sans et avec addition de inhibiteur.....	42
Tableau III.3 : Paramètres d'adsorption de HE Mentha-spicata sur l'acier dans 1M H ₂ SO ₄	44
Tableau III.4 : Variation de la vitesse de corrosion avec la température.....	46
Tableau III.5 : Facteur de fréquence et énergie d'activation pour l'acier avec et sans inhibiteur.....	47
Tableau III.6 : Paramètres thermodynamiques de transition.....	49
Tableau III.7 : Paramètres de corrosion du Fer A24 sans et avec inhibiteur.....	51
Tableau IV.1 : Indices de réactivité globale calculés au niveau théorique B3LYP/6-G(d, p) ⁺⁺ dans la phase gaz et dans une solution 1M H ₂ SO ₄	56

Liste des abréviations

Δm : perte de masse

$^{\circ}C$: Degré Celsius.

AFNOR: Agence française de normalisation.

Cinh: Concentration en inhibiteur.

Ea: énergie d'activation

Ecorr: potentiel de corrosion.

HE: Huile Essentielle

K: coefficient d'adsorption.

Kads: constante d'adsorption.

PH: Potentiel d'hydrogène.

R: constante des gaz Parfaits.

S: Surface.

T: Temperature.

t: temps.

HE: huile essentielle.

UV-VISIBLE: ultraviolet-visible.

V: Vitesse.

V'corr: vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

Vads: vitesse d'adsorption.

Vcorr: vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

HE: Volume d'huile essentielle.

x: Epaisseur.

θ : taux de recouvrement de la surface

d^{20} : La densité relative à 20 °C

η_D^T : indice de réfraction à la température T

ΔG_{ads}^0 : Le coefficient d'adsorption; *Kads* est reliée à l'énergie libre standard de Gibbs d'adsorption par l'équation de Van't Hoff:

MEP: potentiel électrostatique moléculaire.

HOMO: orbitale moléculaire la plus haute occupée.

LUMO: orbitale moléculaire la plus basse non occupée.

CDFT: théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité.

Introduction générale

Introduction générale

À l'échelle mondiale, la corrosion constitue un énorme problème. On estime qu'environ 2 500 milliards de dollars (environ 2 300 milliards d'euros) sont dépensés chaque année pour résoudre les problèmes causés par la rouille. Cela représente environ 3 à 4 % du produit mondial brut (PRB) par an [1].

Diverses méthodes intégrées pour protéger les équipements industriels de la corrosion sont utilisées. Les méthodes comprennent le revêtement, la protection cathodique, inhibiteurs de corrosion, etc.

Selon le domaine d'application, différentes méthodes de protection sont privilégiées.

Les inhibiteurs de corrosion traditionnels largement utilisés sont des substances chimiques de synthèse, néanmoins leurs toxicités et leurs prix onéreux ont rendu leurs utilisations en déclin. Actuellement, on tend à l'utilisation d'inhibiteur verts ou encore en synergie avec les inhibiteurs traditionnels avec de faibles concentrations.

L'application d'inhibiteurs de corrosion présente les avantages d'un faible coût et d'un fonctionnement simple. Les performances de l'équipement ne sont pas non plus gênées [1].

Les huiles essentielles (HE) des plantes sont les inhibiteurs de premier choix, d'ailleurs le nombre de publications sur le sujet est en tendance exponentielle, il est estimé que 43 % des publications allant de 2020 -2023 concerne ce sujet.

Dans ce contexte, nous avons mené ce travail de fin d'étude en utilisant HE de menthe commerciale de provenance d'Egypte comme inhibiteur sur une surface métallique du Fer E24 destiné à la construction bâtiment en milieu acide (1M H₂SO₄). L'HE de menthe a été caractérisé par la mesure de son indice de réfraction, sa densité absolue et son spectre d'absorption ultra-violet et comparée avec leurs valeurs de référence respectives.

Ce travail est composé de deux parties: La première partie concerne l'étude expérimentale des propriétés inhibitrice de HE de menthe par la méthode gravimétrique et par la méthode électrochimique.

La deuxième partie est l'étude des indices quantiques de réactivité des deux molécules majoritaire de cette huile à savoir: le carvone et le limonène.

Ce mémoire comporte quatre chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à l'Aspect théorique de la corrosion et les inhibiteurs de corrosion.

Introduction générale

- Le deuxième chapitre est une étude bibliographique de l'étude de l'inhibition de la corrosion par la méthode quantique, en particulier la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité (CDFT).

Les résultats de ce travail est divisée en deux chapitres:

- Dans le troisième chapitre on présente les techniques expérimentales utilisées et les résultats obtenus avec des discussions pertinentes à chaque résultat.
- Dans le quatrième chapitre une étude de l'inhibition de la corrosion en utilisant la méthode CDFT avec les Résultats et Discussions est présentée.
- En termine ce manuscrit par une conclusion générale de ce travail.

Chapitre I

Aspects théoriques de la corrosion et inhibiteurs de corrosion

I.1 Introduction

À l'échelle mondiale, la corrosion constitue un énorme problème. On estime qu'environ 2 500 milliards de dollars sont dépensés chaque année pour résoudre les problèmes causés par la rouille. Cela représente environ 3 à 4 % du produit mondial brut (PRB) par an. Ainsi des accidents d'ingénierie causés par la défaillance de matériaux dans un environnement corrosif de CO₂ et de H₂S se sont produits dans le champ gazier de Yakela au Xinjiang, le puits gazier de Luojiashai au Sichuan en Chine et le champ pétrolifère de Little Creek aux États-Unis [1]. La majorité des matériaux se trouvent sous formes d'oxydes réduits à l'état métalliques et de ce fait sont thermodynamiquement métastable, leur présence dans leurs environnements ou l'atmosphère ambiante provoquent leurs oxydation spontanée pour revenir à un état thermodynamique stable, d'où le phénomène de réaction d'oxydation (corrosion) des métaux.

I.2 Définition de la corrosion

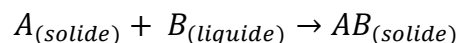
La norme ISO-8044 (2020) « corrosion des métaux et alliages Vocabulaire» définit la corrosion comme une interaction physico-chimique (généralement de nature électrochimique) entre un matériau métallique et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie.

I.3 Types de corrosion

Selon l'organisation internationale de normalisation; ISO-8044 (2020) « corrosion des métaux et alliages Vocabulaire» la corrosion est classé selon plusieurs critères:

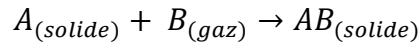
I.3.1 Selon le type des réactions

A1. Corrosion électrochimique : Appelée aussi corrosion humide, est une réaction d'oxydation du métal en ions ou d'oxydes métalliques et une réduction de l'agent corrosif dans la solution électrolyte. un transfert d'électrons a lieu entre le métal (anode) et la solution électrolyte (cathode). La réaction impliquée au cours de ce processus est:



B1. Corrosion chimique: Appelée aussi la corrosion sèche, est une réaction hétérogène entre une phase solide (le matériau) et une phase gaz (O_{2(g)}, CO_{2(g)} ,

H₂S_(g)) sans présence d'électrolyte à température élevée. La réaction impliquée lors de ce processus est:



C1. Corrosion biochimique

La corrosion biochimique est due à la présence des bactéries anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates, pour ralentir le processus de corrosion des injections des bactéricides est nécessaire.

I.3.2 Selon le milieu corrosif

A2. Corrosion par les gaz: Le milieu corrosif est un gaz sec, aucune phase liquide n'étant présente à la surface du métal.

B2. Corrosion atmosphérique: corrosion pour laquelle l'atmosphère terrestre à température ambiante est le milieu corrosif.

C2. Corrosion marine: pour laquelle l'eau de mer est l'agent principal du milieu corrosif.

D2. corrosion par les sols: englobe la corrosion de métaux enterrés pour laquelle le sol est le milieu corrosif.

E2. corrosion bactérienne corrosion microbiologique due à l'action de bactéries. l'exemple type est la corrosion des matériaux métalliques dentaires par la présence de la bactérie *Streptococcus mutans* qui est capable de détruire la couche passive du métal par formation d'acides organiques .

I.3.3 Selon la forme de la corrosion

A3. La Corrosion généralisée: On distingue

A3.1 La Corrosion uniforme: corrosion progressant sur l'ensemble de la surface du métal exposé au milieu corrosif. C'est la forme de corrosion la plus courante et le moins dangereux. Dans la corrosion généralisée il n'ya pas de distinction entre les zones anodiques et les zones cathodiques, le processus commence par une interaction avec l'environnement, conduisant à des formations d'hydroxydes métalliques et de composés organométalliques [2]. La corrosion uniforme peut être évitée par l'utilisation d'un revêtement, application d'une protection cathodique ou par addition d'un inhibiteur.



Figure I.1: Corrosion uniforme d'une pièce métallique.

A3.2 La corrosion galvanique : Elle se manifeste lorsque deux métaux ou alliages différents sont en contact ou reliés électriquement dans un milieu corrosif aqueux. La différence entre leurs potentiels de corrosion provoque un courant électronique entre eux, comme montré dans la figure ci-dessous.

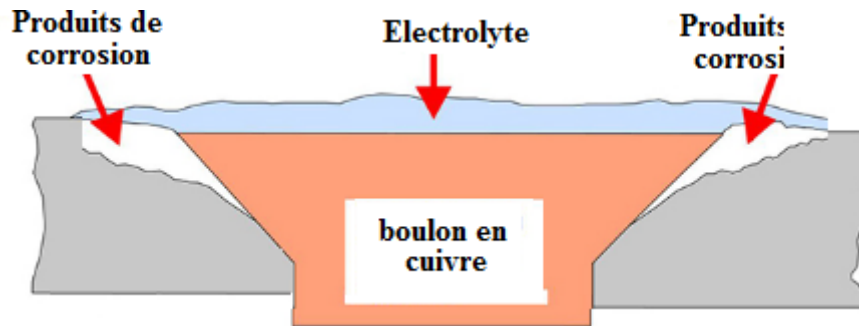


Figure I.2: Schéma de la corrosion galvanique survenue autour d'un boulon en alliage de cuivre posé sur une plaque en Aluminium.

B3. La Corrosion localisée: corrosion se concentrant préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif, on distingue:

B3.1 La Corrosion par piqûres: La corrosion par piqûre est une corrosion localisée qui s'amorce au niveau des défauts de surface et se manifeste par l'apparition de petites cavités sur une surface intacte. Les piqûres formés peuvent être profonde conduisant à la perforation de matériau.



Figure I.3: Conduite en corrosion par piqûres

B.3.2 corrosion caverneuse: corrosion localisée associée à la présence d'un interstice étroit ou d'un espace restreint existant entre la surface d'un métal et une autre surface (métallique ou non); la corrosion se développe dans cette zone ou dans son voisinage immédiat à cause du confinement de l'électrolyte.



Figure I.4: Conduite en acier inoxydable en corrosion caverneuse.

B.3.3 corrosion sous dépôt: corrosion localisée due à la présence d'un dépôt de produits de corrosion ou d'autre substance, et qui se localise sous ce dépôt ou à son voisinage immédiat.

C.3 La Corrosion sélective: se produit dans les alliages dont les différents constituants réagissent en proportions différentes de leurs teneurs dans l'alliage.

C.3.1 Dézincification du laiton (alliage de cuivre et de zinc): corrosion sélective du laiton conduisant à une élimination préférentielle du zinc.

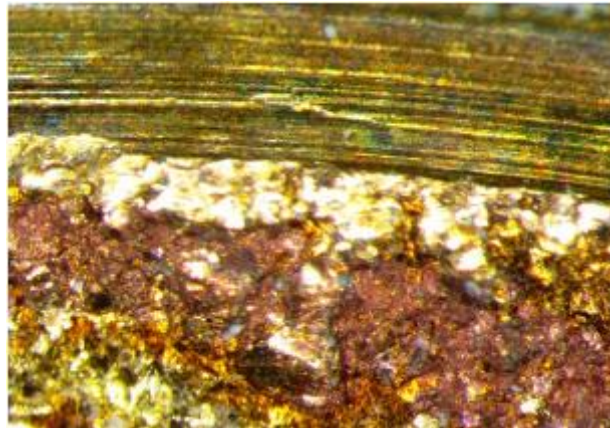


Figure I.5: faciès de rupture d'une cartouche en laiton jaune.

C.3.2 La graphitisation: Appelé encore corrosion de la fonte qui est une corrosion sélective de la fonte grise éliminant partiellement les constituants métalliques et laissant subsister le graphite. ce type de corrosion a lieu en présence des eaux moyennement acides ou douces et des eaux contenant une faible teneur (de l'ordre de 1ppm) en hydrogène sulfuré.



Figure I.6: Graphitisation d'une pièce en fonte.

C.3.3 Corrosion cavitation: La corrosion cavitation qui est le résultat conjuguée de la corrosion et la cavitation dans les pompes et le hélices des navires liée à des régimes d'écoulement turbulent, la figure ci-dessous montre la corrosion d'une roue d'une pompe due à la cavitation.

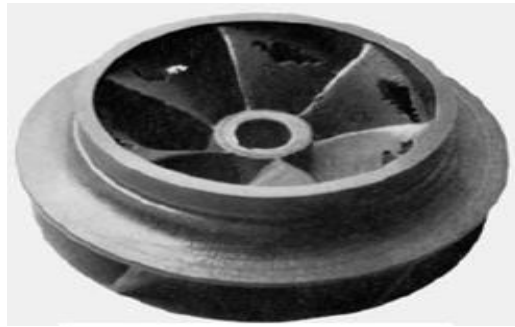


Figure I.7: Roue d'une pompe corrodé par cavitation.

C.3.4 Corrosion par frottement: qui est un processus impliquant l'action conjuguée de la corrosion et du frottement de deux surfaces vibrantes en contact qui s'observe, par exemple, sur les liaisons mécaniques de structures en vibration.

C.3.5 Corrosion par érosion: qui se manifeste sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide et se développe progressivement.

C.3.6 Corrosion sous contrainte: est une corrosion sélective impliquant l'action conjuguée de la corrosion et d'une déformation alternée du métal, conduisant souvent à une fissuration, les pertes en poids sont généralement très faibles.



Figure I.8: corrosion sous contrainte d'un tube en acier inoxydable en présence de quelques ppm de chlorures.

I.4 Paramètres influençant la corrosion

Les paramètres influençant la corrosion sont généralement classés en quatre groupe comme montré dans le tableau ci-dessous:

Tableau I.1 : Facteurs influençant le processus de corrosion.

Selon le mode d'attaque	Paramètres métallurgiques	Les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
1. concentration du réactif .	1. composition de l'alliage	1. Etat de surface	1. vieillissement
2. teneur en oxygène	2. Procédé d'élaboration	2. forme des pièces	2. tensions mécaniques
3. PH du milieu	3. impuretés	3. sollicitations Mécaniques	3 température
4. addition d'inhibiteurs	4. traitement mécanique	4. emploi d'inhibiteurs	4. modification des revêtements
5. Température	5. additions protectrices	5. procédés d'assemblages	protecteurs.
6. Pression			

I.4.1 Effet de la température

Il est admis qu'une augmentation de température accélère le processus de corrosion, ainsi dans la pratique industriel et dans une situation où la corrosion est active, une élévation de 10 °C à 20 °C multiplie la vitesse de corrosion par deux. L'étude de l'effet de la température sur la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteurs fournit des informations précieuses sur le mode de leurs actions soit en chimisorption ou physisorption ainsi qu'elle permet la comparaison entre les énergies apparentes d'activation en présence et en absence des inhibiteurs [3].

I.4.2 Influence du PH du milieu

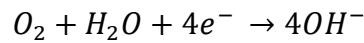
Les multiples réactions impliquées au cours du processus de corrosion dépendent évidemment du PH du milieu corrosif, ainsi des diagrammes des métaux purs du

potentiel de corrosion en fonction des PH du milieu ont été établit par Pourbaix. Ces diagrammes permettent de distinguer les différentes zones d'équilibres du métal: zone de corrosion, zone de passivité et zone d'immunité.

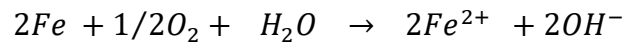
I.4.3 Influence de l'oxygène

La présence de l'oxygène dissous dans le milieu corrosif a un effet majeur et complexe dans le processus de corrosion. La teneur en oxygène dissous est expliquée par l'effet dit de " effet Evans" qui stipule que: "l'attaque d'un métal par une goutte saline est plus importante au centre de la goutte où la teneur en oxygène est plus faible que sur les bords de la goutte où la teneur en oxygène dissous est plus grande [4].

Ainsi, l'oxygène dissous peut participer comme un facteur favorisant la corrosion selon la réaction cathodique:



D'autre part, l'oxygène dissous peut participer à des réactions secondaires formant des produits de corrosion au niveau de l'anode selon la réaction:



Le dépôt des ions Fe^{2+} va freiner le processus de corrosion par passivation du métal, ce qui montre l'importance de l'oxygène dissous comme moyen de lutte contre la corrosion.

I.4.4 Morphologie de la surface

La morphologie de la surface du métal, c'est-à-dire sa finition, présence des trous, les rayures, l'orientation de la surface du métal sont des précurseurs de la corrosion. Généralement la morphologie de la surface des métaux et alliages sont de quatre type: la structure cristallographique, la passivation de la surface, présence d'impureté chimiques et la structure micro-géométrique du métal.

I.4.5 Concentration de l'inhibiteur

Il est établi que la vitesse de corrosion est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur adsorbée à la surface du métal. A une concentration donnée, la vitesse de corrosion est exprimée par l'équation:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad I.1$$

Tel que: Δm : est la perte en masse avant et après immersion du métal dans la solution corrosive.

S : est la surface exposée à la solution corrosive.

t : est le temps d'immersion.

L'efficacité de l'inhibiteur est fournie par l'équation:

$$E (\%) = \left[1 - \frac{V'_{corr}}{V_{corr}} \right] \times 100 \quad \text{I.2}$$

avec:

V'_{corr} : est la vitesse de corrosion avec inhibiteur.

V_{corr} : vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

Il est établi que l'adsorption est la première étape du mécanisme d'inhibition, sa modélisation est possible en utilisant plusieurs modèles disponibles dans la littérature, comme le modèle de Langmuir, le modèle de Temkin, le modèle de Frumkin, etc. Ces modèles sont appelés isothermes d'adsorption. Leur objectif vise à expliquer les mécanismes d'adsorption de l'inhibiteur. Dans ce qui suit on présente les modèles les plus utilisés.

I.4.5.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'à l'équilibre il existe sur la surface du métal; l'adsorbant, un nombre de sites fixes, chaque site ne pourrait adsorber qu'une seule molécule inhibitrice; l'adsorbant, en plus ce modèle suppose qu'il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées et l'énergie d'adsorption est constante [5]. L'isotherme de Langmuir relie la fraction des sites occupées sur la surface métallique; θ à celle non recouverte par les molécules inhibitrices; $(1 - \theta)$ à la concentration de l'inhibiteur.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k_{ads} \times C_{inh} \quad \text{I.3}$$

avec:

θ : Taux de recouvrement de la surface.

k_{ads} : Coefficient d'adsorption.

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur.

I.4.5.2 Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin suppose qu'il existe des interactions soit attractives ou répulsives entre les molécules inhibitrices à la surface de l'adsorbant et que l'énergie d'adsorption diminue de manière linéaire avec le taux de recouvrement et ceci en raison de la diminution des interactions entre adsorbant et adsorbant [5].

Le modèle de l'isotherme de Temkin est:

$$\theta = -\frac{\ln K_{ad}}{2a} - \frac{\ln C_{inh}}{2a} \quad \text{I.4}$$

avec:

a : une constante qui prend en compte les interactions entre particules adsorbées.

K_{ad} : est la constante d'adsorption.

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur.

I.4.5.3 Isotherme de Frumkin

Le modèle de l'isotherme de Frumkin est donné par l'équation:

$$\ln \left[\frac{\theta}{1-\theta} \right] = \ln K_{ad} + 2a\theta \quad \text{I.5}$$

Ce modèle est établie par des méthodes statistiques et suppose l'existence des interactions entre les espèces sur la surface de l'adsorbat, le signe de la constante a dans l'expression du modèle donné ci-dessus varie selon le type d'interaction entre molécules inhibitrices:

1. Si $a > 0$ alors les interactions entre deux espèces sur la surface de l'adsorbat sont attractives.
2. Si $a < 0$ alors les interactions entre deux espèces sur la surface de l'adsorbat sont répulsives.
3. Si $a = 0$ alors les interactions n'existent pas entre deux espèces sur la surface de l'adsorbat et le modèle se rapproche de l'isotherme de Langmuir [5].

I.4.5.4. Isotherme de Freundlich [6]

L'isotherme de Freundlich est un modèle semi-empirique visant à modéliser l'adsorption sur des surfaces hétérogènes et a la forme générale:

$$\log \theta = \log K_{ads} + n \log C_{inh} \quad \text{I.6}$$

θ est le taux de recouvrement; C_{inh} est a concentration de l'inhibiteur, l'exposant n est compris entre 0 et 1. K_{ads} est le coefficient d'adsorption qui est reliée à l'énergie libre d'adsorption par l'équation:

$$\log K_{ads} = -\log C_{H_2O} - \frac{\Delta G_{ads}^0}{2.303RT} \quad \text{I.7}$$

C_{H_2O} est la concentration de l'eau exprimée en g/l (la même que la concentration de l'inhibiteur), R est la constante des gaz parfait (kJ/mol. K) et T est la température absolue en(K).

I.5 Méthodes de protection contre la corrosion

La protection contre la corrosion a pour but d'allonger la durée de vie du métal ou de l'alliage tout en minimisant les frais de protection. On procède à la protection contre la corrosion par plusieurs manières, ainsi une adaptation d'une forme arrondie au

voisinage d'un boulon évite la concentration des contraintes et par conséquent sa corrosion.

I.5.1 Choix judicieux du matériaux

Il n'existe pas des matériaux résistant complètement à la corrosion mais dans une certaine mesure on connaît leur comportement quant au milieu agressif auquel il sont exposé. Le tableau ci-dessous montre la tenue de certains métaux dans différents milieux corrosif.

I.5.2 Protection par revêtement non métalliques

Il s'agit principalement des revêtements par des peintures ou par des matières plastiques vu leur imperméabilité à l'eau et aux gaz, excellente adhérence, élasticité élevée, stabilité chimique ainsi que leurs bonne résistance à l'usure. Les revêtements plastiques utilisés sont les caoutchoucs naturels ou synthétiques, les thermodurcissables comme les polyuréthanes, les époxydes ou les polyesters ainsi que les thermoplastes comme le polyéthylène, le polyvinyles chlorites (PVC), etc.

Chapitre I : Aspects théoriques de la corrosion et inhibiteurs de corrosion

Tableau I.2: Tenue des métaux selon le milieu corrosif.

Milieu	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Zn	Ti	Ta
Air humide	-	+	+	+	+	m	+	+
Eau froide naturelle aérée	m	+	+	+	-	+	+	+
Eau de mer	-	+	+	m	m	-	+	+
Acide non oxydant	-	M	m	+	-	-	+	+
Acide oxydant	-	+	m	-	-	-	+	+
Acide + ions chlorures	-	+	m	-	-	-	m	+
Base +O₂	+	+	+	+	-	-	+	M
Oxydation à haute température	m	+	+	-	-	-	m	-
+: Bonne résistance, m: résistance moyenne, -: mauvaise résistance.								
Milieu	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Zn	Ti	Ta
Air humide	-	+	+	+	+	m	+	+
Eau froide naturelle aérée	m	+	+	+	-	+	+	+
Eau de mer	-	+	+	m	m	-	+	+
Acide non oxydant	-	M	m	+	-	-	+	+
Acide oxydant	-	+	m	-	-	-	+	+
Acide + ions chlorures	-	+	m	-	-	-	m	+
Base +O₂	+	+	+	+	-	-	+	M
Oxydation à haute température	m	+	+	-	-	-	m	-
+: Bonne résistance, m: résistance moyenne, -: mauvaise résistance.								

I.5.3 Protection par revêtement métalliques

les revêtement métalliques sont utilisés pour protéger l'acier de la corrosion atmosphérique. Il s'agit soit d'un métal plus noble que l'acier comme le Plomb, l'étain, le nickel, le cuivre, l'argent, l'or, le rhodium ou le platine; on parle alors de protection cathodique; le métal noble forme la cathode et l'acier constitue l'anode de la pile. Dans la cas d'un revêtement avec un métal moins noble que l'acier on utilise le Zinc, le cadmium et l'aluminium, on parle alors de protection anodique; l'acier constitue la cathode et le métal de revêtement l'anode de la pile.

I.5.3 Protection électrochimique

Dans le cas de la protection par voie électrochimique, il faut porter le métal à un potentiel où la vitesse de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible et atteindre la zone d'immunité ou de passivité du métal. deux voies sont envisagées: protection cathodique qui est surtout utilisée dans les conduites du pétrole et du gaz et protection anodique qui est utilisé par exemple pour la protection des réservoirs en acier inoxydables contenant l'acide sulfurique, il suffit de passer pendant une fraction de seconde un courant de quelques Ampères pour obtenir la passivation.

I.5.4 Protection par ajout des inhibiteurs

La protection par ajout des inhibiteurs fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre qui sera revue en plus amples détails.

I.6 Corrosion de l'acier

I.6.1 Définition

Il ya quatre type principaux d'aciers: les aciers non alliés, les aciers alliés, les aciers inoxydables et les aciers pour outils. l'acier allié est un alliage métallique constitué essentiellement de fer et de carbone ainsi que d'autres métaux dans des concentrations variables selon son utilisation ultérieur comme le silicium, le manganèse, le cuivre, le nickel et le vanadium, le phosphore et le soufre présents sont considérés comme des impuretés . La teneur en carbone varie généralement entre 0.02 % et 2 % en masse.

I.6.2 Structures des aciers

Selon les traitements thermiques et thermomécaniques ainsi que leur composition chimique variable en fer, carbone et les autres métaux, les structures métallographiques de l'acier varient, le tableau ci-dessous montre les différentes structures des aciers. ainsi on distingue la ferrite qui une solution solide de fer et de carbone, la perlite qui est un agrégat de ferrite et de cémentite.

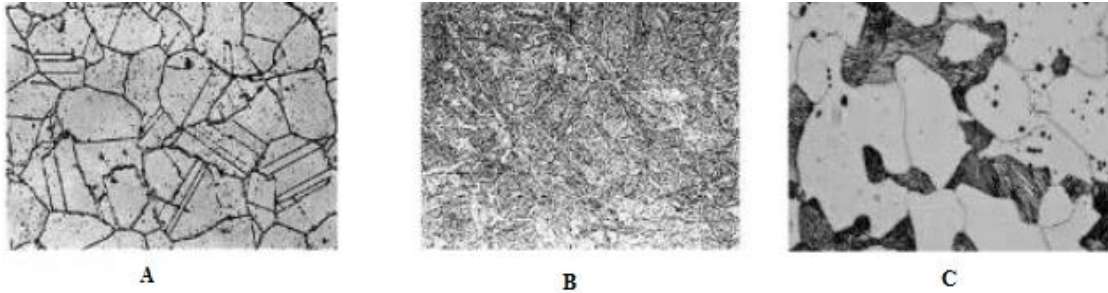
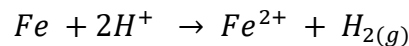


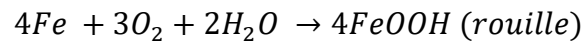
Figure I.9: Structures métallographiques de quelques aciers: A: la ferrite; B: la perlite, C: perlite+ferrite.

I.6.1 Réactions de corrosion de l'acier

Réaction de corrosion en milieu acide:



Réaction en milieu neutre et alcalin:



I.6.2 Diagramme de Pourbaix du Fer

Un diagramme de Pourbaix est un diagramme du potentiel d'équilibre en fonction du PH du milieu, il permet de localiser les zones de corrosion, d'immunité et de passivité du métal avec les éventuels réactions d'oxydoréduction existants dans chaque zone d'équilibre. Les diagrammes de Pourbaix sont établis à partir des données thermodynamiques à 25 °C pour les corps purs de toutes les réactions qui peuvent participer à la formation des composés de la corrosion, le réactif d'attaque est l'eau pure. Pour le Fer, on admet que celui-ci est corrodable si la quantité dissoute dans l'eau pure est égale à 0.06 mg/l (10^{-6} mol/l).

Dans le cas du diagramme E-PH du fer trois types de réactions d'équilibre sont possibles: 1- entre les espèces solides-2- entre une espèce solide et une espèce en solution et entre deux espèces en solution.

Sur le diagramme d'équilibre de Pourbaix du Fer, montré ci-dessous, on distingue les zones d'équilibre suivantes:

- 1- Zone de corrosion en milieu acide (Fe^{2+} , Fe^{3+}) et le produit de corrosion est en forme soluble.
- 2- Zone de passivation et précipitation de $Fe(OH)_3$ ou $Fe(OH)_2$ sous forme d'un film solide insoluble capable de protéger la surface du métal.
- 3- Zone d'immunité qui est un domaine d'équilibre thermodynamique stable dans lequel aucune corrosion du Fer ne peut se produire.

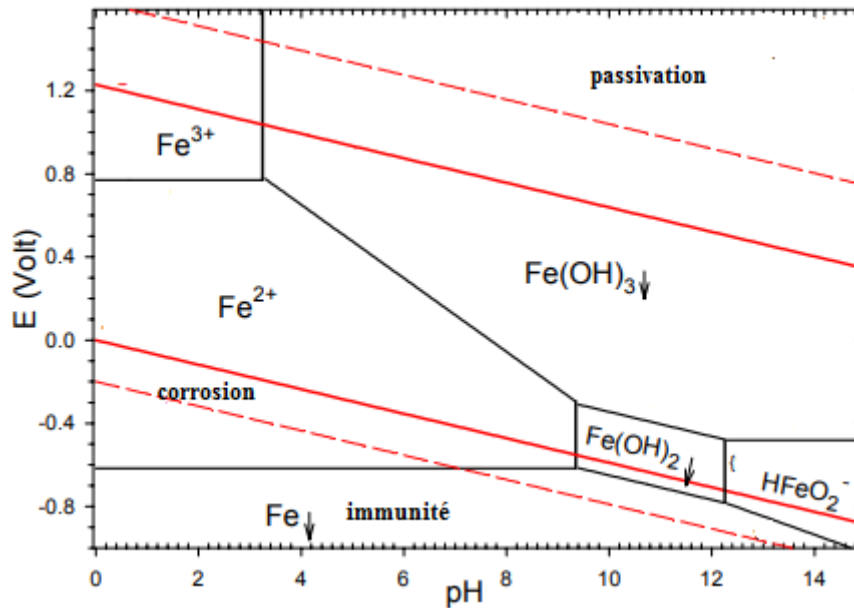


Figure I.10: Diagramme de Pourbaix du fer.

I.7 Inhibiteurs de corrosion

Selon la norme ASTM G15-2008, un inhibiteur de corrosion est une substance chimique ou une combinaison de substances qui, lorsqu'elle est présente à la concentration et forme appropriées dans l'environnement, prévient ou réduit la corrosion. Dans la norme ISO 8044e2020, un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est présente dans le système de corrosion à une concentration appropriée, diminue le taux de corrosion sans significativement modifier la concentration de tout agent corrosif.

Généralement, les inhibiteurs de corrosion utilisés dans l'industrie doivent répondre aux exigences suivantes :

1. Un inhibiteur de corrosion doit être thermiquement stable aux températures de fonctionnement.
2. Un inhibiteur de corrosion efficace doit être soluble dans l'eau, tout en laissant une couche d'inhibiteur de corrosion sur la surface métallique.
3. Un inhibiteur de corrosion doit être efficace à faible concentration tout en assurant une protection du métal.
4. Faible tendance de l'inhibiteur à former une émulsion avec l'eau de formation ou à mousser.
5. La capacité à inhiber plusieurs types de corrosion, comme la corrosion générale, la corrosion localisée, la corrosion caverneuse, la corrosion bactérienne, etc.

6. La capacité à conserver son efficacité d'inhibition de la corrosion dans différentes conditions climatiques, notamment en milieu marin profond, etc.
7. D'un point de vue économique, son prix ne doit pas être onéreux nécessitant des frais importants et excessifs.
8. Un inhibiteur de corrosion ne doit pas être toxique et respecter les normes imposées de respect de l'environnement.
9. Un inhibiteur de corrosion ne doit pas affecter les processus technologiques de production, en l'occurrence dans l'industrie pétrochimique, de préparation des champs, de transport, de traitement et de stockage des hydrocarbures et du gaz, assurer la sécurité des pipelines, des équipements de fond de trou et d'autres installations en cas de présence de facteurs de risque de corrosion déjà présents.

I.8 Classification des inhibiteurs de corrosion

Plusieurs critères de classement des inhibiteurs de corrosion existent: selon leurs compositions chimiques en inhibiteurs de corrosion organiques et en inhibiteurs de corrosion inorganiques (minéraux). Selon leurs états physiques en inhibiteurs de corrosion en phase liquide et en inhibiteurs de corrosion en phase gazeuse. En se basant sur leurs modes d'action en inhibiteurs d'adsorption, inhibiteurs passivants (ils forment des films de passivation d'oxydation et de précipitation, en fonction de leur mécanisme d'action électrochimique, les inhibiteurs peuvent être divisés en inhibiteurs de corrosion anodiques (passivants), cathodiques ou inhibiteurs mixtes et finalement selon leurs domaines d'utilisation.

I.8.1 Selon leurs compositions chimiques

➤ Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique.

Ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène, ceux qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. Un inhibiteur organique s'adsorbe sur la surface du matériau, après quoi, il a une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique.

L'efficacité élevée des inhibiteurs organiques est liée à leur structure, à leur concentration même à faible concentration. et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité [7].

➤ **Les inhibiteurs inorganiques (minéraux).**

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart des ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement [7].

I.8.2 Selon leurs modes d'action

Selon les liaisons formées entre l'espèce adsorbée et la surface métallique, on distingue la physisorption si les liaisons sont de nature physique (électrostatique) ou chimisorption si les liaisons formées entre la surface métallique et l'espèce inhibitrice sont des liaisons chimiques.

➤ **La physisorption**

dans la physisorption la nature chimiques des molécules adsorbées est conservée; on distingue trois types de liaisons physiques: les liaisons de Van der Waals, les liaisons polaires (polaires permanent, induits, etc.) et les liaisons hydrogène (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur porteur de doublets libres comme S, O, N). L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre le dipôle de la molécule inhibitrice et le dipôle des ions de la surface du métal. La charge du métal se rapporte à la position de son potentiel de corrosion; E_c par rapport à son potentiel de charge nulle E_0 . Si $E_c < E_0$ l'adsorption des cations est favorisée, au contraire une adsorption des anions devient plus facile.

➤ **La chimisorption**

La chimisorption résulte de la formation des liaisons chimiques covalente très fortes entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur. Ici l'inhibiteur a le comportement d'un donneur d'électrons vis-à-vis de l'atome de la surface métallique [8].

I.8.3 Selon leurs mécanismes d'action électrochimique

➤ Les inhibiteurs anodiques ou passivants

Les inhibiteurs anodiques sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates, etc. leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode comme montré sur la figure ci-dessous [8]. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. C'est pour cette raison que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate est une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée [7].

➤ Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts, il s'agit des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic, etc.

L'action de ces inhibiteurs se traduit un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles comme montré sur la figure ci-dessous. D'après leur mode d'action on observe qu'ils sont utiles dans les environnements très acides. On peut distinguer trois catégories d'inhibiteurs: les poisons cathodiques (ils rendent plus difficile la réduction des ions H^+), les précipités cathodiques (le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice), les désoxygénants ou les fixateurs d'oxygène (sulfites (Na_2SO_3) ou l'hydrazine (N_2H_4) [9].

➤ Les inhibiteurs mixtes

L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et il peut aussi éliminer aux faibles concentrations le risque à la corrosion par piqûres. l'inhibiteur mixte est un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique, donc ce sont des combinaisons d'agent oxydant, comme le nitrate ou les chromates et un autre non oxydant, mais qui précipite comme l'orthophosphate ou silicate, le mélange nitrate + benzoate, qui est l'inhibiteur le plus répandu et

efficace pour les radiateurs de l'automobile. Le schéma d'Evans montre que pour le cas d'inhibiteurs mixte l'absence de déplacement du potentiel à cause de l'adsorption de ces derniers sur la surface métallique et retarde à la fois les réactions anodiques et cathodiques comme montré sur la figure ci-dessous[9].

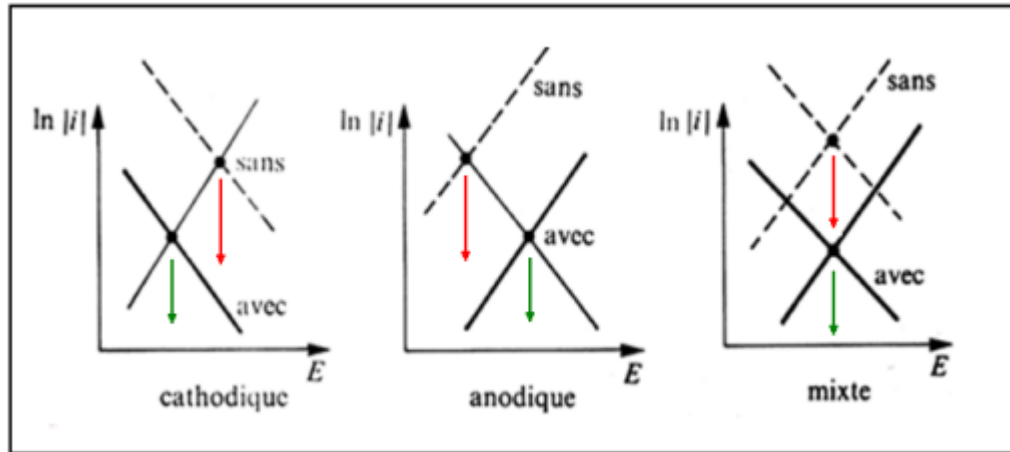


Figure I.11: Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [9].

I.8.4 Selon leurs domaines d'utilisation

➤ Inhibiteurs en milieu acide

Ces inhibiteurs sont utilisés durant l'opération de décapage ou de détartrage de l'acier, dans l'industrie pétrochimique depuis les fluides de forage jusqu'aux opérations de production pétrolière. Généralement les inhibiteurs organiques sont utilisés à cause de leur propriété à s'adsorber sur la surface métallique et par conséquent bloquer les sites électro-actifs. Un inhibiteur organique est composé d'une partie hydrophobe formée essentiellement d'une chaîne hydrocarbonée non polaire et d'une deuxième partie hydrophile polaire portant un ou plusieurs groupements fonctionnels capable de s'adsorber sur la surface du métal par un processus de transfert de charge électronique: amine ($-\text{NH}_2$), hydroxyle ($-\text{OH}$), mercaptan ($-\text{SH}$), phosphonate ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), sulfonates ($-\text{SO}_3\text{H}$), carboxyle ($-\text{COOH}$).

➤ Inhibiteurs en milieu neutre ou alcalin

Ces inhibiteurs sont utilisés dans les conduites des circuits de refroidissement en réduisant la cinétique de transfert de l'oxygène dissous vers la surface du métal (réduction cathodique) ou encore par un processus de passivation du métal en créant un film superficielle qui serait une barrière à la diffusion des espèces électro-actives

(poly-phosphate, organo-phosphate). des inhibiteurs capables à l'adsorption sont aussi utilisés.

➤ Inhibiteurs en phase gazeuse

La majorité des inhibiteurs de corrosion sont en phase liquide, les inhibiteurs en phase gazeuse sont appliqués pour une protection temporaire des pièces métalliques durant leur transport et stockage comme les machines et les pièces électroniques. ces inhibiteurs sont des composés organiques ayant des pressions de vapeur élevées [10].

➤ Inhibiteurs en milieu organique

Ces inhibiteurs sont incorporés dans l'essence, les huiles lubrifiants et les peintures, il s'agit des compositions en mélange d'oxyde métalliques non soluble comme le TiO_2 , Pb_3O_4 , ZnCrO_4 immédiatement adjacent au métal en font de bons inhibiteurs de corrosion et assurent une bonne barrière de diffusion à la vapeur.

I.9 Inhibiteurs de corrosion traditionnel

On recense des centaines d'inhibiteurs traditionnels de corrosion, on présente ici quelques groupes essentielles à savoir les phosphonates dont le squelette moléculaire contient le groupement CPO_3H_2 qui sont solubles et stables en milieu aqueux, comme l'acide 1-hydroxyethylene-1,1-diphosphonique (HEDP), l'acide aminotriméthylène-phosphonique (ATMP), l'acide éthylènediaminetétraméthylène phosphonique (EDTMP).

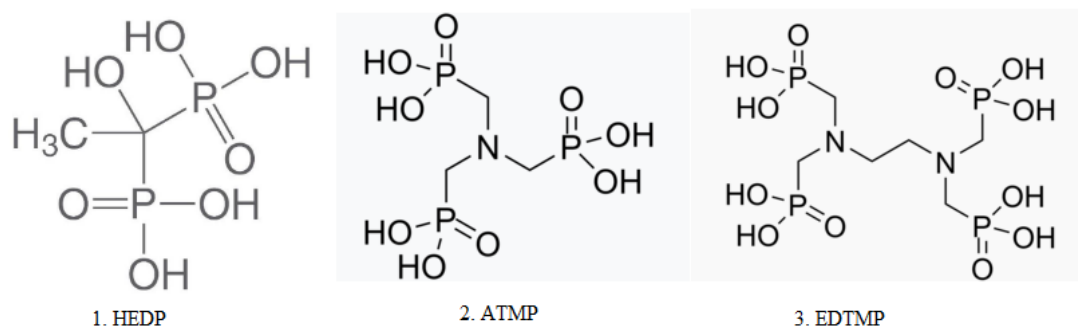


Figure I.12 : Structures chimiques des trois principaux inhibiteurs phosphonates.

un deuxième groupe d'inhibiteurs sont les triazoles substitués comme: 3-Vanilidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (VATP), 3-Anisalidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (AATP), 3-Benzylidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (BATP), 3-Cinnamylidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (CATP), 3-Para nitro benzylidene amino 1,2,4-triazole phosphonate (PBATP), 3- Salicylalidene amino 1,2,4-triazole

phosphonate (SATP) utilisés dans la protection du cuivre par la formation d'un film protecteur.

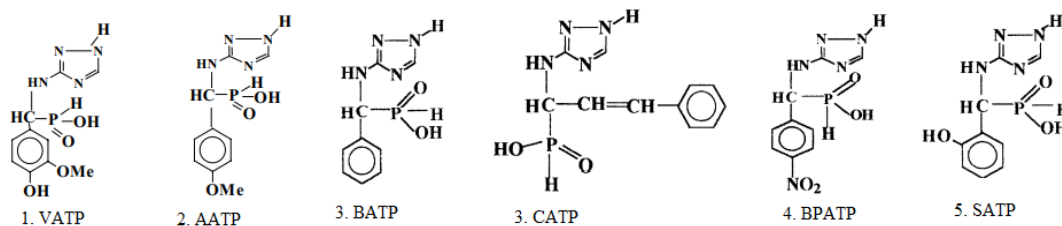


Figure I.13 : Structures chimiques des inhibiteurs de triazoles substitués.

L'action des inhibiteurs peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs, on parle alors d'effet de synergie, plusieurs publications ont traité cet effet, Putilova Hackerman, Conway, Kolotyркиn], Schmidt et bien d'autres.

I.10 Inhibiteurs verts

La plupart des inhibiteurs de corrosion traditionnels sont des composés organiques qui nuisent considérablement à l'environnement. Avec une conscience environnementale croissante, la sélection d'inhibiteurs de corrosion prend non seulement l'effet et le coût comme indice principal, mais également le respect de l'environnement. Certains extraits de plantes ont été employés par les chercheurs afin de créer des inhibiteurs de corrosion à cause de leurs prix abordables et sont sans dangers à comparer avec les inhibiteurs classiques, ainsi il a été rapporté que les agrumes, de ginkgo biloba, de thé, de tournesol, etc., ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans la domaine de la chimie verte. Les acides aminés, polysaccharides, flavonoïdes, etc., qui contiennent O, N, S et d'autres atomes avec des paires d'électrons non partagées, forment des liaisons de coordination avec les orbitales vides (3d) présentes à la surface du métal. Ceci est réalisé suite au processus d'adsorption physique. Les hétéroatomes et les électrons π non appariés jouent un rôle adsorbant lors de la formation du film sur la surface métallique pour inhiber la corrosion. Les composants actifs des extraits de plantes contiennent également des liaisons insaturées (doubles liaisons) et des cycles benzéniques, qui peuvent potentiellement polymériser avec la thiourée, l'imidazoline et d'autres substances pour former un film protecteur dense. Les groupes hydrophobes présents dans les substances naturelles peuvent assurer dans une certaine mesure la stabilité du film inhibiteur de corrosion. Hackerman et all. pensent que la position de la base hydrophobe et des chaînes latérales influencerait le comportement d'adsorption; une chaîne hydrophobe plus longue favorise l'adsorption, tandis que la position de la chaîne latérale proche du centre d'adsorption la gêne.

Les inhibiteurs de corrosion verts à base d'extraits de plantes sont économiques. Le processus de préparation est également simple. À l'heure actuelle, les inhibiteurs de corrosion verts sont principalement utilisés pour étudier les milieux corrosifs courants tels que HCl, H₂SO₄ et NaOH. Des inhibiteurs de corrosion non toxiques et efficaces sont également nécessaires dans les domaines pétroliers et gaziers. Les inhibiteurs d'acidification et de corrosion liés au transport dans les puits de pétrole sont très demandés [1].

I.11 Mécanismes et principes d'action des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion (métal+solution) dans lequel il se trouve. Un inhibiteur peut agir comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif et celle-ci peut être préexistante: couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée et, dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface. Le mode d'action peut aussi être de nature cinétique, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux. Aussi, une inhibition peut aussi résulter de la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps [7].

I.12. Conclusion

La corrosion est un processus naturel de dégradation des matériaux métalliques, influencé par des aspects théoriques complexes tels que la thermodynamique, la cinétique et l'électrochimie. Elle résulte souvent de réactions électrochimiques où le métal est converti en ions métalliques et libère des électrons. Pour contrer ce phénomène, les inhibiteurs de corrosion sont utilisés. Ils agissent en modifiant la surface métallique pour ralentir ou prévenir la corrosion, souvent en formant une couche protectrice ou en bloquant les sites réactifs. Ces inhibiteurs peuvent être organiques ou inorganiques et jouent un rôle crucial dans la préservation des infrastructures métalliques et dans divers secteurs industriels.

Chapitre II

Méthode de la DFT et indicateurs de la réactivité chimique

II.1 Introduction

dans le but de ne pas alourdir le manuscrit avec une étude bibliographique lourde et longue en formalisme mathématique de la chimie quantique disponible dans de nombreux références (livres et thèses), nous avons jugé opportun de ne présenter dans ce chapitre que les outils de la chimie quantique indispensables à notre étude, c'est-à-dire une brève présentation de la méthode de la DFT, de la théorie des orbitales frontières et de la CDFT conceptuelle, ainsi qu'une présentation des modèles théoriques de la réactivité chimique globaux et locaux de la réactivité chimique sont détaillés dans une deuxième partie du chapitre.

II.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La Théorie fonctionnelle de la Densité DFT « Density Functional Theory » sert de technologie de base reliant la chimie expérimentale et quantique pour les molécules complexes ainsi que les concepts HSAB (acide/base dur et mou), qui fournissent des paramètres de réaction importants à un coût relativement faible [11].

La DFT offre une nouvelle alternative à la description basée sur la fonction d'onde $\Psi(r)$ en la remplaçant par la densité électronique $\rho(r)$ [11], elle est devenue la méthode la plus largement utilisée pour étudier les réactions chimiques et les propriétés chimiques, celle-ci est basée essentiellement sur deux théorèmes:

Théorème 1:

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn est souvent cité comme preuve d'existence qui stipule qu'il existe une correspondance biunivoque entre la densité à l'état fondamentale et son Hamiltonien \hat{H} , il existe donc une énergie fonctionnelle en terme de densité $E[\rho(r)]$.

l'énergie totale d'un système chimique en terme de fonctionnelle de la densité électronique s'exprime par :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{en}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + Q[\rho(r)] \quad \text{II.1}$$

Avec:

$T[\rho(r)]$: est l'énergie cinétique des électrons qui est le terme inconnu le plus important.

$J[\rho(r)]$: est le terme classique de l'énergie de répulsion électron-électron, donnée par

$$\text{l'équation: } J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad \text{II.2}$$

$V_{en}[\rho(r)]$: est l'énergie d'attraction électron-noyau, donnée par l'équation:

$$V_{en}[\rho(r)] = - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r-R_A|} \rho(r) dr \quad \text{II.3}$$

$Q[\rho(r)]$: est le terme quantique (non classique) de l'énergie d'interaction électron-électron.

Théorème 2: La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] = E[\rho_0(r)] \quad \text{II.4}$$

Kohn et Sham [11] (KS) ont démontré que l'énergie cinétique pouvait être approximée avec précision par un seul déterminant de Slater (des orbitales $\phi\{i\}$) décrivant un système fictif d'électrons non en interaction ayant la même densité que la fonction d'onde électronique exact et définit l'énergie cinétique non en interaction:

$$T_s[\{\phi_i\}] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) dr \quad \text{II.5}$$

$T_s[\{\phi_i\}]$ n'est pas égal à $T[\rho(r)]$ la différence entre ces deux termes est combinée à $Q[\rho(r)]$ pour définir l'énergie de corrélation et d'échange par l'équation:

$$E_{xc}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_s[\{\phi_i\}] + Q[\rho(r)] \quad \text{II.6}$$

Le terme $E_{xc}(\rho)$ comprend à la fois, l'énergie d'échange due au spin électronique; notée $E_x[\rho(r)]$ et l'énergie de corrélation dynamique induite par le mouvement des électrons individuels; notée $E_c[\rho(r)]$, l'équation donnant $T_s[\{\phi_i\}]$ est réécrite comme suit:

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad \text{II.7}$$

Diverses approximations des fonctionnelles de la densité de l'énergie échange et corrélation ont été développées, elle peuvent être classées en deux catégories : non empiriques et empiriques. En pratique, la plupart des fonctionnelles connues ont été développées par une combinaison des deux approches.

J. Perdew illustre le progrès croissant dans le domaine des fonctionnelles de la densité depuis le milieu des années 1980 avec une échelle qui contient 5 échelons représentant les 5 générations de fonctionnelles comme montré dans le tableau ci-dessous. Les utilisateurs peuvent se servir des échelons selon leurs besoins qui résultent d'un compromis entre exactitude et ressources informatiques disponibles.

Tableau II.1 : Echelons de Perdew.

Echelons	Méthodes	Exemples
Réalité chimique		
5 ème. échelon	Complètement non local	
4ème. échelon	Hybride méta-GGA	B1B95
	Hybride GGA	B3LYP
3ème. échelon	méta-GGA	BB95
2ème. échelon	GGA	BLYP
1er. échelon	LDA, LSDA	SPWL
Théorie Hartree-Fock.		

II.2.1 Approximation locale de la densité (LDA)

L'approximation locale de la densité (LDA) est la plus simple, elle remplace l'approximation locale de la densité de spin (LSDA), L'expression de la LDA fut proposée par Kohn et Sham en 1965, l'idée étant de considérer localement, la densité électronique comme un gaz homogène d'électrons et négliger les effets de variation de la densité. E_{xc}^{LDA} est formé de la contribution énergétique due à l'échange E_x^{LDA} et celle de à la corrélation E_c^{LDA} , pour la première, une expression exacte est connue, que l'on doit à Dirac, Pour l'énergie de corrélation, c'est l'expression approchée déterminée par Vosko, Wilk et Nusair par exploitation de résultats de calculs Monte Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons qui est la plus utilisée [12].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) e_{xc}^{homo}(\rho(r)) dr \quad \text{II.8}$$

e_{xc}^{homo} : est la contribution à l'énergie échange-corrélation par particule dans un gaz d'électron homogène.

L'approximation LDA donne de bons résultats à condition que la densité électronique varie lentement (gaz uniforme, métaux), de manière générale, on considère que les méthodes LDA conduisent à une surestimation des énergies de liaison et à une sous-estimation des barrières d'activation.

II.2.2 Approximation des gradients généralisée (GGA)

Pour tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, le gradient de la densité $\nabla\rho(r)$ a été introduit dans la description des effets d'échange-corrélation, ce qui

a résulté à des fonctionnelles appelées fonctionnelles du gradient généralisé (GGA) et s'écrivent sous la forme suivante:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) e_{xc}^{homo}(\rho(r)) F_{xc}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr \quad \text{II.9}$$

la fonction F_{xc} permet la prise en compte des variations de la densité autour de r et corrige l'expression de la LDA dans l'équation donnant $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$.

Différentes fonctionnelles ont été développées afin d'exprimer la fonction F_{xc} . comme celle de Lee, Yang et Parr, appelée LYP, Celle développée par Perdew, Burke et Enzerhof, appelée PBE qui apporte une correction au terme de corrélation, spécifiquement dans le cas d'atomes, molécules ou de surfaces métalliques, et d'autres, telles que PW91 développé par Perdew et Wang en 1991 [12].

De manière générale on peut considérer que les fonctionnelles de la classe GGA permettent d'obtenir de bien meilleurs résultats que celles de la classe LDA. En particulier elles permettent de décrire correctement les systèmes mettant en jeu des liaisons hydrogènes. Par contre, elles décrivent très mal les complexes de Van der Waals [12].

II.2.3 Approximation méta-GGA

Afin d'améliorer les fonctionnelles GGA on a fait intervenir le Laplacien $\nabla^2\rho(r)$ de la densité électronique et la densité d'énergie cinétique $t(r)$ obtenue à partir des orbitales de Kohn-Sham dans l'énergie d'échange-corrélation, on obtient les fonctionnelles méta-GGA [12].

$$t(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla\chi_i(r)|^2 \quad \text{II.10}$$

$$E_{xc}^{meta-GGA}[\rho] = \int \rho(r) e_{xc}^{meta-GGA}(\rho, |\nabla\rho|, |\nabla^2\rho|, t) dr \quad \text{II.11}$$

II.2.4 Approximation des fonctionnelles hybrides

Afin d'améliorer les fonctionnelles d'énergie d'échange-corrélation, une nouvelle classe de fonctionnelles qui expriment l'énergie d'échange comme une fraction de l'énergie d'échange exacte obtenue par la méthode Hartree-Fock à condition de remplacer les spin-orbitales HF par les spin-orbitales KS et une fraction d'énergie d'échange DFT, d'où leur nom de fonctionnelles hybrides.

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 (U_{ee}^\lambda[\rho] - J^\lambda[\rho]) d\lambda \quad \text{II.12}$$

où λ est appelé paramètre de partage.

Lorsque $\lambda = 0$, il n'y a pas d'interaction entre les électrons du système et l'énergie d'échange-corrélation se résume à l'énergie d'échange.

Lorsque $\lambda = 1$, les électrons du système interagissent complètement entre eux. De nombreuses fonctionnelles ont ainsi été développées, en ajustant le paramètre λ de façon semi-empirique. La plus utilisée actuellement est incontestablement la fonctionnelle B3LYP. [12]

➤ La fonctionnelle B3LYP

La fonctionnelle B3LYP est un hybride d'échange exact (Hartree-Fock) avec des termes d'échange et de corrélation locaux et corrigés du gradient, comme suggéré pour la première fois par Becke. La fonctionnelle d'échange-corrélation proposée et testée par Becke est donnée[13]:

$$E_x^{B3LYP} = E_x^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + a_c \Delta E_c^{PW91}$$

ΔE_x^{B88} : est la correction du gradient de Becke à la fonctionnelle d'échange, ΔE_c^{PW91} : est la correction du gradient de Perdew-Wang à la fonctionnelle de corrélation. Becke a suggéré les coefficients $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ et $a_c = 0,81$ basés sur l'ajustement aux chaleurs de formation de petites molécules.

La fonctionnelle B3LYP implanté dans Gaussian 09 utilise les valeurs de a_0 , a_x , a_c suggérées par Becke mais utilise LYP pour la fonctionnelle de corrélation, comme LYP n'a pas de composante locale facilement séparable, l'expression de la fonctionnelle de corrélation locale de Vosko-Wilk-Nussar (VWN) a été utilisée pour fournir les différents coefficients des fonctionnelles de corrélation locales et du gradient corrigé[13]:

$$E_{B3LYP}^{xc} = 0.2E_{HF}^x + (1 - 0.2)E_{LSDA}^x + 0.72\Delta E_{B88}^x + 0.81E_{LYP}^c + (1 - 0.81)E_{VWN}^c$$

II.3 Les bases d'orbitales atomiques minimales

La méthode CLOA exprime les orbitales moléculaires comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques centrées sur chaque noyau. Ainsi, les orbitales moléculaires φ_i sont exprimées comme des développements linéaire des orbitales atomiques x_j :

$$\chi_i = \sum_{j=1}^N C_{ji} x_j \quad \text{II. 13}$$

C_{ji} : sont des coefficients de développement.

Les orbitales atomiques x_j sont définies à partir de fonctions de base qui se divisent en deux grandes familles: les orbitales de type Slater STO (Slater-Type Orbitals) et les orbitales de type Gaussiennes GTO (Gaussian-Type Orbitals).

a/ Les orbitales de type Slater s'écrivent:

$$\chi_{nlm}^{STO}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{n-1}e^{-\zeta r}$$

Les orbitales types Slater sont peu utilisés à cause de la difficulté de calcul des intégrales malgré qu'elles ont un bon comportement physique à courte et longue portée du noyau [11].

b/ Les orbitales de type Gaussiennes s'écrivent:

$$\chi_{nlm}^{GTO}(r, \theta, \phi) = NY_{lm}(\theta, \phi)r^{2n-l-2}e^{-\alpha r^2}$$

L'avantage des orbitales GTO réside dans le calcul des intégrales multicentriques qui se ramène à une intégrale monocentrique facilement calculable, leur inconvénient est qu'elles sont incapables de décrire la partie radiale des atomes [11].

II.3.1 Les bases étendues

Une combinaison linéaire est indispensable pour se rapprocher de la qualité des STO, ainsi l'équation ci-dessous est retenue.

$$\chi^{GC} = \sum_k d_k \chi_k^{GTO}$$

Où, χ^{GC} sont les Gaussiennes contractées et χ_k^{GTO} sont les Gaussiennes primitives.

Les OA sont adaptées aux atomes, elles le soient moins à des systèmes de symétrie quelconque ou sans symétrie, à cet effet l'espace est découpée en trois zones:

1. la zone interne : les électrons sont proches d'un seul noyau mais l'énergie est sensible à la position de l'électron au voisinage du noyau, il faudrait utiliser un nombre élevé de Gaussiennes, généralement 6 Gaussienne.
2. la zone de valence: dans cette zone la densité électronique est délocalisée entre plusieurs atomes, on utilisera la démultiplication de la couche de valence. Pour donner à la densité électronique un maximum de plasticité il faut ajouter les orbitales de polarisation par ajout des fonctions de l supérieur: orbitales p, d. pour H et d, f, g pour les atomes de la deuxième période.
3. la zone diffuse: Loin des noyaux et au-delà de la couche de valence, on ajoute les orbitales diffuses; ces orbitales sont importantes lorsqu'on s'intéresse à des interactions à longue distance (complexes de Van der Waals) lorsque l'électron s'éloigne du noyau.

Dans le logiciel GAUSSIAN la nomenclature suivante est utilisée:

n-n'n'...'(++G(**)

n : est le nombre de gaussienne de la couche interne:

n'n'...' : est le nombre de gaussienne utilisés dans chaque couche de valence.

(++) : désigne un (+) ou deux (++) de diffuses.

(**): désigne pour la première des fonctions d sur les atomes de la deuxième période et des fonctions p sur H.

la base utilisée dans nos calculs est la base STO/ 6-31G(d) qui signifie qu'elle comporte pour le carbone 6 gaussiennes pour l'orbitale 1s, un double ensemble de valence, 2s 2p décrit par 3 gaussiennes et 2s' 2p' décrit par 1 gaussienne et des orbitales de polarisation d.

II.4 Modèles théoriques de la réactivité chimique

la théorie de Huckel en 1931 était le point de départ de la modélisation théorique de la réactivité. A présent, deux théories sont largement utilisées par les chimistes : la théorie des orbitales frontières de Fukui avec la généralisation de Klopman-Salem et la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité.

II.4.1 Théorie des orbitales frontières

La théorie des orbitales frontières a été développée dans les années 1950 par Fukui pour expliquer la régiosélectivité lors des réactions mettant en jeu des composés aromatiques et récompensé plus tard par le prix Nobel en 1981. Fukui a postulé qu'au cours d'une réaction entre un nucléophile et un électrophile, le transfert de charge met en jeu les électrons de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) du nucléophile, de ce fait la densité électronique de ces électrons frontaliers peuvent expliquer la réactivité et la sélectivité.

II.4.2 La théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité

la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité, selon l'appellation de R. G. Parr. (DFT conceptuelle) s'intéresse à la variation de l'énergie électronique suite à une perturbation. Si l'on admet que l'énergie électronique est différentiable par rapport à N (le nombre d'électrons), La variation de E en réponse à une perturbation du nombre d'électrons N et du potentiel externe $v(\vec{r})$ s'écrit:[12]

$$dE = \left(\frac{\delta E}{\delta N}\right)_v dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})}\right)_N \delta v(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.14}$$

l'équation précédente peut être évalué par application du théorème de Taylor tronqué au 2^{ème}. ordre.

$$\begin{aligned} \Delta E = & \left(\frac{\delta E}{\delta N}\right)_v \Delta N + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\vec{r})}\right)_N \Delta v(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 E}{\delta N^2}\right)_v (\Delta N)^2 \\ & + \Delta N \int \left(\frac{\delta^2 E}{\delta N \delta v(\vec{r})}\right) \Delta v(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 E}{\delta v(\vec{r}') \delta v(\vec{r})}\right)_N \Delta v(\vec{r}) \Delta v(\vec{r}') dr dr' \quad \text{II.15} \end{aligned}$$

Les dérivées partielles des différentes fonctionnelle de l'énergie définissent les descripteurs de la réactivité du système, on peut les classer selon le degré de localité auxquels ils correspondent en descripteurs globaux et locaux.

II.5 Etude du mécanisme d'inhibition de la corrosion à l'aide de calcul de chimie quantique et dynamique moléculaire

Les calculs de chimie quantique déterminent via les composants de l'inhibiteur de corrosion : l'énergie moléculaire, le processus de formation de liaison chimique ou physique, la fréquence de vibration, le transfert de charge, le moment dipolaire, les orbitales moléculaire frontières, les indices de réactivité globale, les indices de Fukui, etc. La technique DFT, une révolution dans le domaine de la chimie quantique, est utilisé pour visualiser l'énergie en fonction de la densité. [13].

La simulation par la dynamique moléculaire (MD) se concentre sur l'interaction entre l'inhibiteur de corrosion et le métal. Il est utilisé pour déterminer la configuration d'adsorption stable, l'énergie de liaison, les paramètres de comportement de diffusion, etc. L'attention est portée à l'état de mouvement des molécules (ou des particules plus petites) dans un certain ensemble à un certain moment pour analyser les propriétés associées du système.

II.5.1 Les descripteurs théoriques de réactivité globaux

Ces descripteurs prennent la même valeur en tout point du système, ils correspondent à la réponse d'une grandeur globale à une perturbation globale, donc ils permettent de décrire des concepts chimique tel que la stabilité ou la réactivité globale d'une molécule[12], on cite:

➤ Le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique

Il est établi que la description de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique est basée sur l'aptitude de celui-ci à donner des électrons et donc sur les interactions donneur-accepteur entre les électrons non liants et π des molécules inhibitrices et les orbitales d vacantes des atomes de la surface métallique.

Ainsi, les valeurs de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et de l'énergie de la plus basse orbitale non occupée (LUMO) sont reliés à l'aptitude de la molécule organique à céder ou accepter des électrons, ainsi parmi une série de composés organiques, des valeurs croissantes E_{HOMO} indiquent une tendance accrue au don d'électrons ainsi qu'une augmentation des performances d'inhibition [14].

Selon la théorie de Koopmans [15,16] l'énergie du potentiel ionisation (IP) est approximativement égale à l'opposé (au signe moins) de l'énergie de la plus haute

orbitale moléculaire occupée (HOMO) alors que l'affinité électronique (EA) est égale à l'opposé de l'énergie de la plus basse orbitale non occupée (LUMO), comme donné par les équations:

$$IP = -E_{HOMO}$$

$$EA = -E_{LUMO}$$

➤ **La différence en énergie des orbitales frontières**

La différence en énergie des orbitales frontière constitue le deuxième indice le plus important; il s'agit de la différence entre l'énergie de la plus basse orbitale non occupée (LUMO) et l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO).

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

ainsi, une faible différence en énergie implique une capacité de transfert d'électrons plus élevée et donc une réactivité chimique élevée; ainsi, dans une série donné d'inhibiteurs, le plus efficace aurait une différence en énergie des orbitales frontières la plus faible autrement dit, une augmentation de sa réactivité chimique.

➤ **Potentiel chimique**

Pour aider à expliquer les tendances de l'inhibition à la corrosion quelques indicateurs de réactivité chimique ont été formulé par Parr et Pearson en 1983 basée sur les dérivées partielles première et seconde de l'énergie par rapport aux nombre d'électrons, N et au potentiel externe constant; $v(r)$ [17].

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)}$$

μ et η sont respectivement appelés potentiel chimique électronique et dureté absolue (chimique). Iczkowski et Margrave [1] avec une approximation aux différences finies, ont exprimé ces deux derniers en fonctions des énergies des orbitales frontières comme:

$$\mu = \frac{1}{2} (E_{HOMO} + E_{LUMO})$$

en tenant compte des définitions précédentes, il ressort:

$$\mu = -\left(\frac{IP+EA}{2} \right) \quad \text{II. 16}$$

L'évaluation du potentiel chimique des systèmes moléculaires permet de les classer parmi les acides ou les bases de Lewis. Puisque le potentiel chimique est une grandeur qui est négative, un acide de Lewis, qui est un accepteur d'électrons, doit avoir un potentiel chimique très négatif. Inversement, une base de Lewis, qui est un donneur d'électrons, doit avoir un potentiel chimique proche de zéro [12].

➤ **Dureté chimique**

D'après le développement de Taylor la dureté chimique dans la théorie CDFT, notée η , correspond à la dérivée seconde par rapport aux nombre d'électrons:

$$\left(\frac{\delta^2 E}{\delta N^2}\right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{v(r)} = \eta$$

La dureté CDFT a également une approximation bien connue pouvant être obtenue par différences finies [18]:

$$\eta = \frac{IP-EA}{2} \quad \text{II.16}$$

D'après l'équation ci-dessus, la dureté chimique d'un système moléculaire est forcément positive, celle-ci peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électrons, qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte.

➤ **La mollesse globale**

La mollesse globale S est défini comme l'inverse de la dureté chimique η .

$$S = \frac{1}{\eta} \quad \text{II.17}$$

Vu le lien qui existe entre la dureté chimique et la mollesse globale, plus la mollesse globale d'une entité chimique est élevée, moins elle résiste a un transfert d'électrons. [17]:

➤ **L'électronégativité**

Cette définition opérationnelle du potentiel chimique est opposée à l'électronégativité [17]:

$$\chi = -\mu \quad ; \quad \chi = -\frac{1}{2} (E_{HOMO} + E_{LUMO}) = \left(\frac{I+A}{2}\right) \quad \text{II.18}$$

➤ **Indice globale d'électrophilie**

Des études expérimentales menées par Maynard et al. en 1998 ont conduit Parr et al. a considérer l'indice d'électrophilie globale comme un bon indice d'électrophilie.[11], il est donné par l'équation:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad \text{II.19}$$

Selon la définition, cet indice mesure la tendance naturelle d'une espèce chimique à accepter des électrons. Il s'agit d'une grandeur positive, plus la valeur de ω est élevée, plus le système est électrophile.

Un bon électrophile est associé à un potentiel chimique très bas et une faible dureté chimique. [18].

➤ **Transfert de charge et énergie totale**

Afin d'éviter la corrosion sur des surfaces métalliques, les inhibiteurs forment une couche qui protégerait l'oxydation du métal en transférant leurs électrons non liés et Π à l'orbitale d des atomes du métal de surface par un processus connu sous le nom de don. Deux indicateurs de réactivité importants basés sur HSAB émergent de (i) la prise en compte du transfert de charge électronique, ΔN , de la base B à l'acide A, (ii) l'expansion du changement d'énergie correspondant, ΔE , dans la série de Taylor jusqu'au deuxième ordre, et (iii) appliquant le principe d'égalisation de l'électronégativité de Sanderson [17]. Les équations résultantes sont:

$$\Delta N = \frac{\mu_B - \mu_A}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad \text{et} \quad \Delta E = \frac{(\mu_B - \mu_A)^2}{4(\eta_A + \eta_B)}$$

μ_A et μ_B remplacent respectivement le potentiel chimique du métal et de l'inhibiteur et en remplaçant l'électronégativité χ au lieu du potentiel chimique. η_A et η_B remplacent respectivement la dureté chimique du métal et de l'inhibiteur, les équations précédents deviennent:

$$\Delta N = \frac{\chi_{metal} - \chi_{inh}}{2(\eta_{metal} + \eta_{inh})} \quad \text{et} \quad \Delta E = \frac{(\chi_{metal} - \chi_{inh})^2}{4(\eta_{metal} + \eta_{inh})}$$

Les fonctions d'onde des métaux ϕ sont utilisés au lieu de leurs électronégativités et en considérant que la dureté du métal ; η_{metal} est nul:

$$\Delta N = \frac{\phi - \chi_{inh}}{2\eta_{inh}} \quad \text{et} \quad \Delta E = \frac{(\phi - \chi_{inh})^2}{4\eta_{inh}} \quad \text{II.20}$$

la dureté chimique de l'inhibiteur peut être vue comme une résistance au transfert d'électrons. Selon Pearson, lorsque au moins deux espèces et plus ayant des électronégativités différentes interagissent entre elles, un flux continue d'électrons a lieu de l'espèce avec une faible électronégativité (inhibiteur) vers une autre espèce avec une électronégativité plus forte (métal) jusqu'à établissement d'un état d'équilibre du potentiel chimique [19].

II.5.2 Les descripteurs théoriques de réactivité locaux

Il est possible d'évaluer les fonctions de Fukui à partir du résultat d'un seul calcul DFT, On peut identifier les fonctions de Fukui aux densités électroniques frontières issues de la théorie des orbitales frontières, ce qui met a nouveau en avant le lien de parenté entre théorie des orbitales frontières et DFT conceptuelle [12].

La fonction de Fukui est définie comme :

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial v(\vec{r})} \right) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial v(\vec{r})} \right)_N$$

A partir des densités électroniques du système à N, N+1, N-1 électrons, on peut déterminer les fonctions de Fukui, selon le type de population utilisé (Mulliken, Hirschfeld, naturelle, ou autre) différentes valeurs sont obtenues pour les indices condensés de Fukui qui sont les indices condensés sur les atomes.

$$f_k^+[N, v] = p_k[N + 1, v] - p_k[N, v]$$

$$f_k^-[N, v] = p_k[N, v] - p_k[N - 1, v]$$

$$f_k^0[N, v] = \frac{1}{2} (p_k[N + 1, v] - p_k[N - 1, v])$$

où $p_k[N, v]$, $p_k[N - 1, v]$ et $p_k[N + 1, v]$ sont respectivement la population électronique de l'atome k dans le système à N, N+1, N-1 électrons.

II.5.3 Le moment dipolaire

Le moment dipolaire est la mesure de la polarité de la liaison covalente polaire qui est généralement définie comme le produit des charges de deux atomes liés par une liaison covalente polaire et la distance qui les sépare [12].

$$\nu = qR \quad \text{II. 21}$$

le moment dipolaire est une quantité vectoriel, où q est la charge électronique et R est la distance entre la liaison des deux atomes.

Généralement, on reporte le moment dipolaire d'une molécule dans sa totalité et non seulement celle d'une liaison. En système international (SI) l'unité du moment dipolaire est Coulomb mètre (Cm), cependant, l'unité Debye est la plus utilisé après les travaux du pionnier Peter Debye sur les moments dipolaires des molécules, 1 Debye est égale à 3.33564×10^{-30} Cm.

Une grande valeur du moment dipolaire d'une molécule reflète que celle-ci a tendance à la polarisation. l'augmentation des performances d'inhibition lors de l'augmentation du moment dipolaire des inhibiteurs organiques dans une série donnée est attribuée à l'augmentation de la surface des molécules due à l'augmentation de la polarisabilité des molécules.

II.6.Conclusion

La méthode de la DFT est une approche puissante en chimie théorique pour prédire diverses propriétés des systèmes moléculaires et des matériaux. Elle repose sur le calcul de la fonctionnelle de densité électronique, permettent ainsi de déterminer non

seulement les structures moléculaires mais aussi les réaction chimiques et la réactivité. Les indicateurs de réactivité chimique calculés grace à la DFT incluent souvent l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique, et la charge partielle des atomes, qui sont cruciaux pour comprendre comment les molécules interagissent et réagissent.

Chapitre III

Techniques expérimentales, Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre on présente les techniques utilisées ainsi que les résultats obtenus avec des discussions pertinentes à chaque résultat de l'effet inhibiteur de l'HE de la mentha spicata commerciale dans un milieu acide (1M H₂SO₄). L'HE a été caractérisé par des méthodes physiques (densité, indice de réfraction, UV-visible), après quoi la méthode gravimétrique est utilisée pour étudier la vitesse et l'efficacité de l'inhibiteur, ensuite une série de test a été entamé pour suivre l'effet de l'augmentation de la température sur l'efficacité de l'inhibiteur. Enfin une étude électrochimique a été utiliser pour le suivi du courant de corrosion en fonction du potentiel de corrosion.

III.2 Matériau étudié

Dans cette étude nous avons utilisé un acier de construction au niveau du complexe sidérurgique de Annaba, la composition chimique obtenue après analyse spectrale est donnée dans le tableau III.1. L'acier E24 est composé essentiellement de fer (99.01%) et de carbone (0.06%) et d'autres impuretés comme le soufre et le phosphore qui rendent l'acier fragile. Par ailleurs d'autres éléments améliorent la qualité de l'acier comme le chrome qui améliore la tenue à chaud de l'acier, le Molybdène améliore la résistance au choc thermique, l'ajout du cuivre et du nickel augmente sa dureté, le silicium a un effet durcissant mais tend à diminuer la soudabilité de l'acier.

Tableau III.1: Composition en fraction massique de l'acier E24 [El Hajar].

Eléments	Fe	C	Mn	Si	Al	Ti	Ni	Cr	Mo	V	Sn
% massique	99.01	0.06	0.58	0.19	0.036	0.03	0.02	0.025	0.002	0.003	0.002

L'analyse par microscope optique à un résolution de 50 µm de l'acier est donné dans la figure III.1 qui montre clairement une structure de ferrite des échantillons.

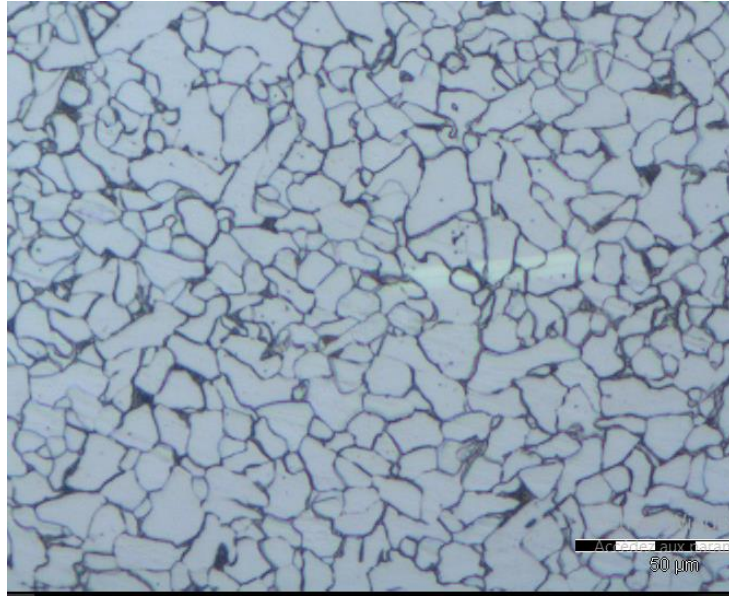


Figure III.1: Morphologie de la surface de l'échantillon par microscope optique à une Résolution 50 μm .

III.3 Préparation de la solution corrosive

Une solution de 1M d'acide sulfurique est préparée en utilisant un volume de 56,26 ml de l'acide sulfurique concentré (96-97%) est dissoute dans 1000 ml d'eau distillé.



Figure III.2: Préparation de la solution corrosive 1M H_2SO_4

III.4 Caractérisation physique de l'inhibiteur

L'inhibiteur utilisé dans notre travail est l'huile de menthe disponible sur le marché national sur lequel nous avons effectué quelques analyses physico-chimiques dans laboratoire pédagogique d'électrochimie du département de génie des procédés.

III.4.1 densité relative à 20 °C

a. Matériels utilisés

1. Pycnomètre de capacité 25 ml.
2. Balance analytique.
3. Bain thermostaté.
4. Thermomètre.

La densité relative à 20 °C selon la norme NF T 75-111 est donnée par la formule [20]:

$$d^{20} = \frac{m_h - m_a}{m_e - m_a} \quad \text{III.1}$$

avec:

m_a : masse de l'air en gramme.

m_h : masse du pycnomètre remplie de l'huile en gramme.

m_e : masse du pycnomètre remplie d'eau distillé en gramme.

La densité calculée à 20 °C est égale à 0,851, la valeur de référence selon la norme ISO-1988 est dans l'intervalle 0,920-0,937, il est à remarquer que HE utilisée est une huile commerciale de provenance d'Egypte et que la valeur de référence de cette huile est de 0,8395 [21]. On considère que la densité de HE utilisée dans notre travail est acceptable.



(a)



(b)

Figure III.3: (a) pycnomètre de capacité 25 ml, (b) bain thermostaté.

III.4.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction de l'huile η_D^{20} à 20 °C selon la norme NF T 75-112 est mesuré à l'aide du réfractomètre d'Abbe à la température 22.1 °C puis corrigé à la température 20 °C en utilisant la formule ci-dessous :

$$\eta_D^{20} = \eta_D^T + 0.00045(T - 20) \quad \text{III.2}$$

η_D^T : indice de réfraction à la température T.

l'indice mesuré $\eta_D^{22.1}$ de l'huile *Mentha spicata* est 1.4585 comme montré sur la figure III.4, la valeur corrigé η_D^{20} est 1,46. La valeur de référence selon la norme ISO-1988 est dans l'intervalle 1,4850-1,4910, HE utilisée est une huile commerciale de provenance d'Egypte, la valeur de référence de cette huile est de 1,4572 [21]. On peut conclure que l'indice de réfraction de l'huile utilisée est proche de celle de la référence.

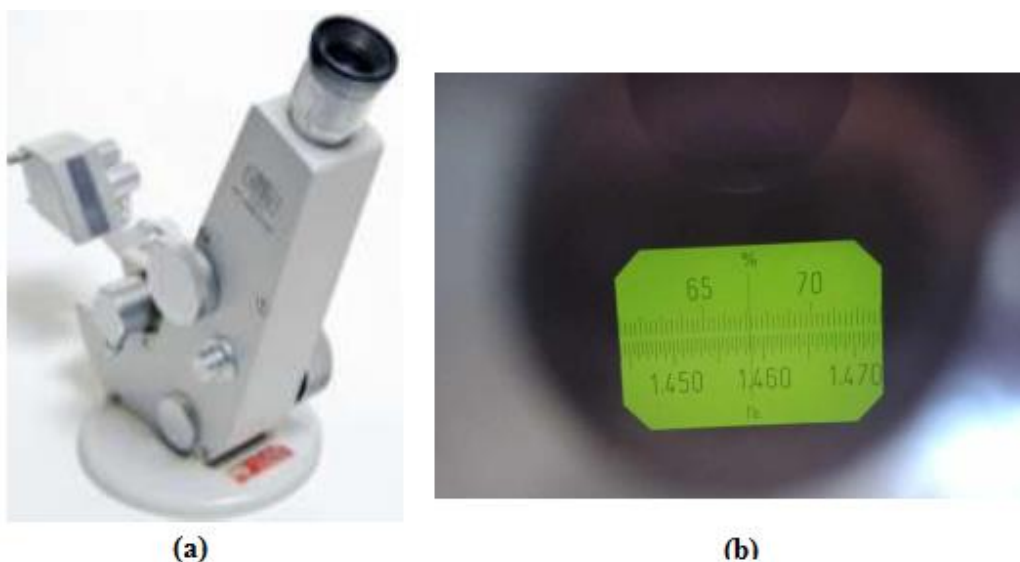


Figure III.4: (a) Réfractomètre d'Abbe, (b) lecture de l'indice de réfraction de HE *Mentha spicata*.

III.4.3 Analyse spectrale par UV-visible

L'analyse UV-visible est effectuée pour identifier les composés contenant des liaisons σ , des liaisons π , des paires isolées d'électrons ainsi que les cycles aromatiques.

L'analyse de l'huile essentielle de menthe par UV-visible a été réalisé au département spectrométrie et équipements d'analyse du complexe SIDER ELHADJAR par un spectrophotomètre UV-visible de type JENWAY-7315UV, équipé d'une cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur, le solvant utilisé est le cyclohexane. Le profil UV-visible de l'huile a été pris à la longueur d'onde de 200 nm à 400 nm.

Dans le spectre UV-visible ci-dessous, l'apparition d'une bande large indique la présence de plusieurs pics dans la région de 200 à 400 nm ce qui confirme la présence de groupes insaturés comme les doubles liaisons et d'hétéroatomes tels que S, N, O [22].

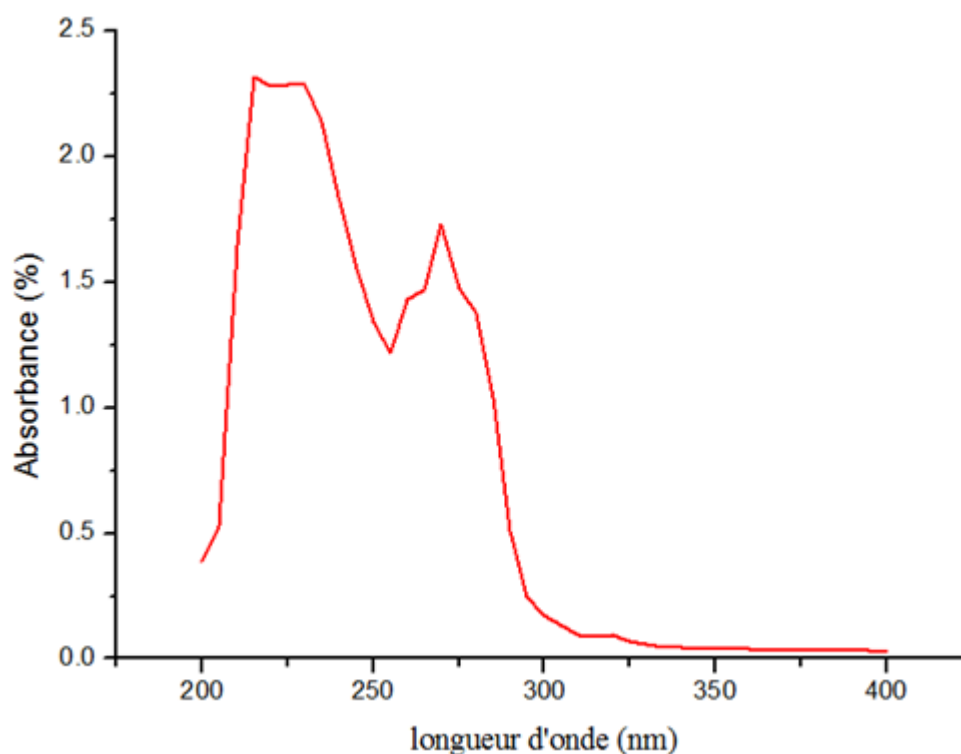


Figure III.5: Spectre UV-visible de HE de menthe.

III.5 Analyse gravimétrique de la corrosion

Ce travail a été effectué au laboratoire centrale Sider el hajar .L'analyse gravimétrique consiste en le calcul de la perte de masse des échantillons en acier après être immergée dans la solution 1M H₂SO₄ pendant 22 heures à température ambiante. Après quoi la pièce est séchée puis pesée.

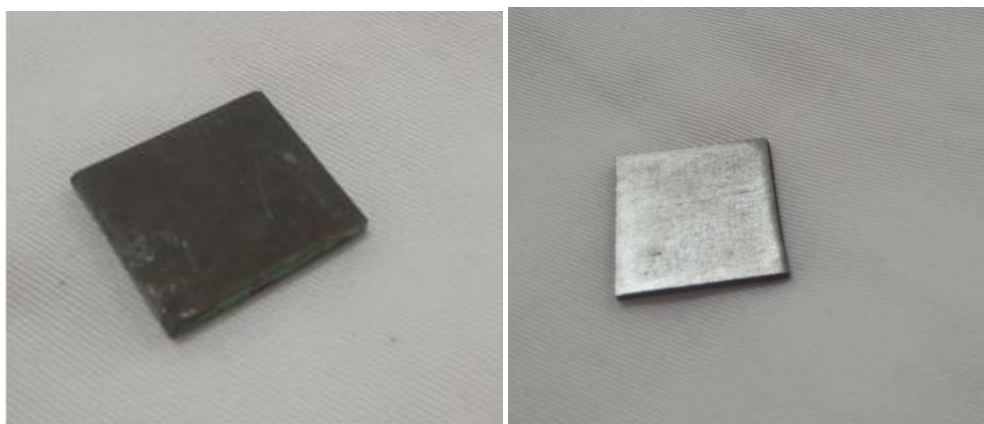
III.5.1 Matériels utilisés.

- 6 Erlenmeyer de capacité 250 ml.
- du papier film P900, P1000;P1200 utilisé pour le polissage des échantillons.
- Une tronçonneuse à disque en eau utilisée pour le découpage des échantillons.
- une balance analytique et type SARTORIUS.

III.5.2 Préparation des échantillons

Six plaques en acier sont découpés en 2×2 cm, puis polis avec une machine polisseuse ensuite avec du papier abrasif de grade : P900, P1000;P1200 ensuite lavée avec de

l'eau distillé et de l'éthanol (acétone) pur, finalement ces échantillons sont séchées à l'air libre pour enfin obtenir des échantillons ayant un aspect de miroir comme montré sur la figure III.6.



A

B

Figure III.6: Aspect de miroir de la plaque en acier (B) obtenu après traitement de la pièce brute (A).

III.5.3 Effet de la concentration de l'inhibiteur

La mesure de perte de poids a été utilisée pour évaluer la stabilité de l'adsorption des inhibiteurs à la surface de l'acier. Après une immersion pendant 22 heures dans une solution 1M H_2SO_4 et laissé aéré à la température ambiante du laboratoire ($25 \pm 2^\circ C$).

La perte de masse de l'échantillon avant et après ajout de l'huile extraite des feuilles de menthe verte (*mentha spicata*) est mesurée. Les quantités en inhibiteurs sont données dans le tableau ci-dessous:



Figure III.7: Figure montrant l'essai de corrosion.

On a calculé les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité en pourcent (E (%)) ainsi que le taux de recouvrement en utilisant les équations données au premier chapitre. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.2

Tableau III.2: Paramètres de corrosion obtenu par la méthode gravimétrique de l'acier dans H_2SO_4 1M sans et avec addition de inhibiteur.

C_{inh} (ml)	Surface (cm^2)	Δm (mg)	V_{corr} ($mg/cm^2.h$) $\times 10^{-1}$	E (%)	θ
Blanc	3.59	83	10.51	/	/
1	3.72	72	8.79	16.28	0.16
2.5	3.81	65	7.75	26.21	0.26
4	3.85	60	7.08	32.59	0.32
5.5	3.989	51	5.96	43.28	0.43
7	3.94	49	5.65	46.21	0.46

III.5.3.1 Vitesse de la corrosion

La vitesse de corrosion a été calculé à partir de la mesure de la perte en masse après immersion des échantillons dans la solution corrosive et ajout des quantités bien déterminés de la solution inhibitrice et ceci à température ambiante pendant 22 heures, La figure III.8 montre la vitesse de corrosion en fonction de la quantité en inhibiteur, il est clair d'après la figure que l'addition de l'inhibiteur au milieu corrosif diminue la vitesse de corrosion.

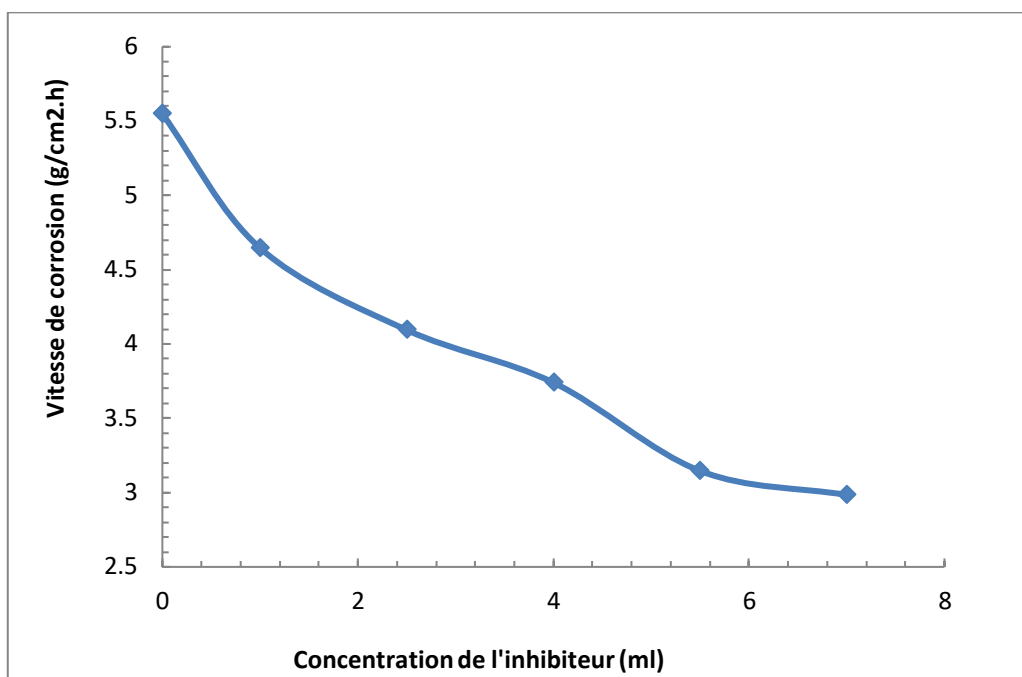


Figure III.8: vitesse de la corrosion.

III.5.3.2 Efficacité à la corrosion

La figure III.9 montre l'efficacité à la corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur, il est évident d'après la figure III.9 que l'efficacité augmente avec l'augmentation du volume en inhibiteur ajouté.

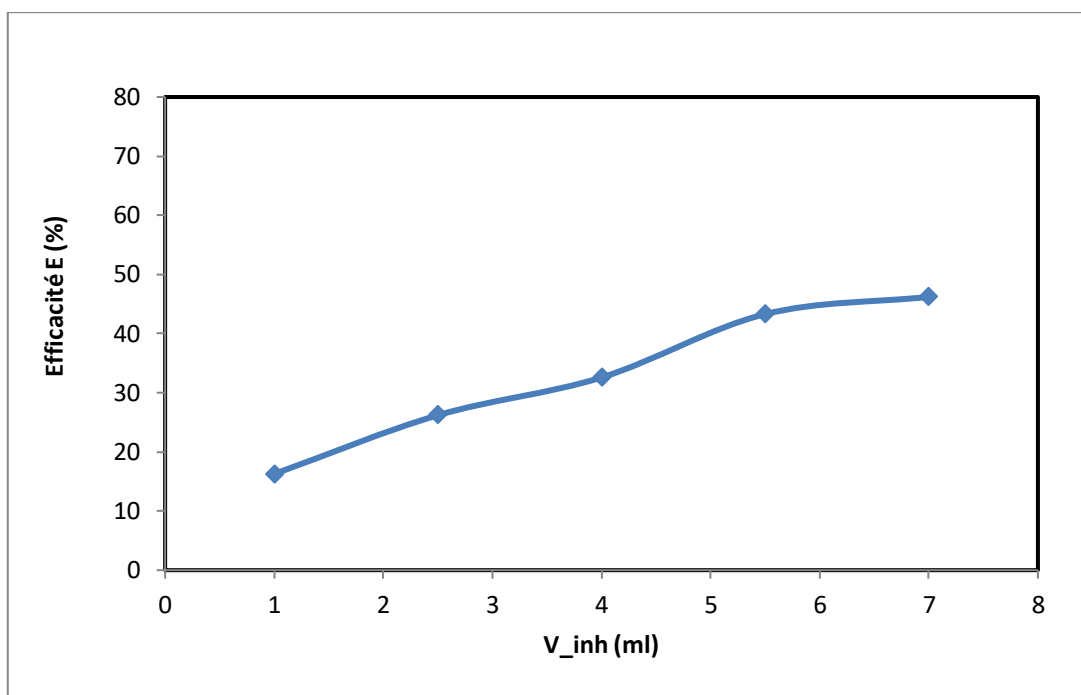


Figure III.9: Efficacité de l'inhibiteur sur la corrosion des échantillons en acier.

III.5.3.3 Isotherme d'adsorption

Il existe dans la littérature plusieurs modèles qui tentent d'expliquer le mécanisme d'inhibition comme il a été expliqué dans le premier chapitre. Dans ce travail nous avons étudié le modèle de Langmuir. Le coefficient de corrélation (R^2) a été utilisé pour déterminer la corrélation entre le rapport $\frac{C_{inh}}{\theta}$ et la concentration en inhibiteur.

La figure III.10 montre l'ajustement linéaire à température ambiante selon le modèle de Langmuir, un tracé linéaire est obtenu, indiquant que les résultats expérimentaux correspondent à l'isotherme de Langmuir ($R^2=0.949$).

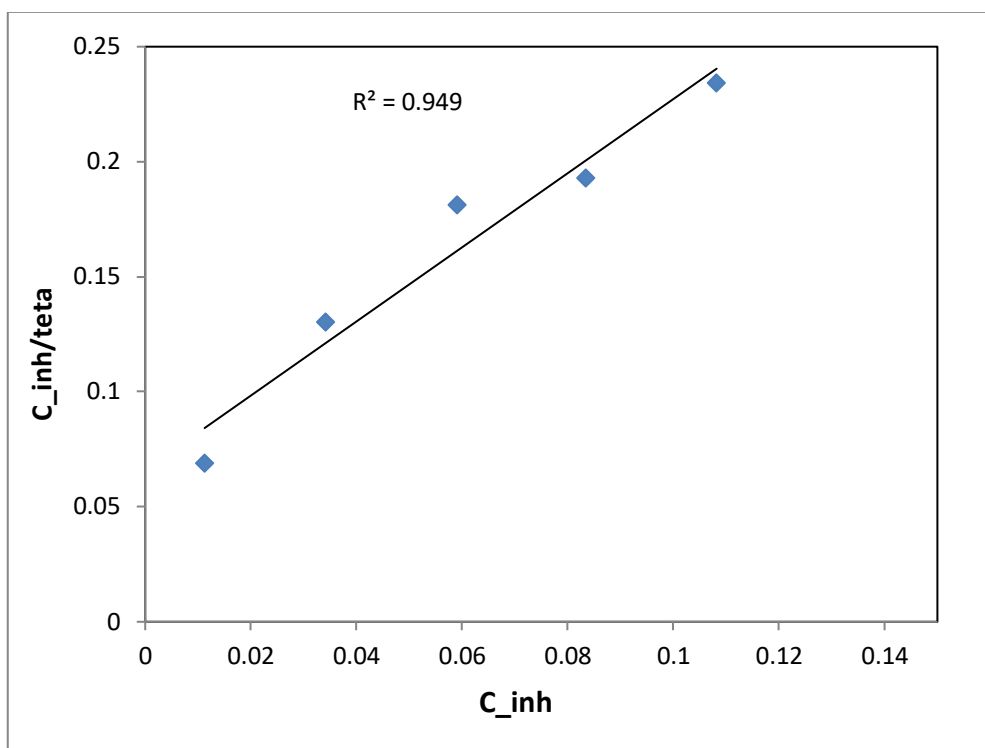


Figure III.10: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans 1M H_2SO_4 en présence de HE de *Mentha spicata* à 25 °C.

➤ Paramètres thermodynamique de l'adsorption

Le modèle de Langmuir se présente en forme d'une équation linéaire comme:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{III.3}$$

avec : C_{inh} est la concentration en inhibiteur; θ est le taux de recouvrement et K_{ads} est le coefficient d'adsorption.

Le coefficient d'adsorption; K_{ads} est reliée à l'énergie libre standard de Gibbs d'adsorption par l'équation de Van't Hoff:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55,5 K_{ads}) \quad \text{III.4}$$

Avec: R est la constante des gaz parfait ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T est la température en (K) et le facteur 55,5 est la concentration de l'eau en solution ($mol \cdot L^{-1}$).

Les paramètres thermodynamiques calculés sont donnés dans le tableau 3.3.

Tableau III.3: Paramètres d'adsorption de HE Mentha-spicata sur l'acier dans 1M H_2SO_4

Paramètres	Coefficient de corrélation R^2	Pente	Intersection	K_{ads}	ΔG_{ads}^0 (kJ/mol)
Modèle de Langmuir	0,949	1,611	0,066	15,151	-16,685

La valeur négative ΔG_{ads}^0 indique l'adsorption spontanée de l'huile essentielle de Mentha spicata sur la surface de l'acier et la stabilité de la couche d'adsorption sur le métal [23]. Il est établi que les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 autour de 20 kJ/mol ou moins correspondent à une interaction électrostatique entre les molécules de l'inhibiteur et les molécules chargées sur la surface du métal, ce qui implique un processus de physisorption [24]. Le résultat obtenu indique que le système étudié correspond à une adsorption spontanée par un mécanisme de physisorption.

III.6 Etude de l'effet de la température

Pour déterminer l'effet de la température sur l'inhibition de la corrosion, nous avons procédé à des tests à plusieurs températures (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C) à blanc et en présence d'une concentration de 0,06 g/ml de HE de mentha spicata dans la solution corrosive (1M H_2SO_4) pour une durée d'immersion fixée à 1 heure.

Dans ce contexte, nous avons effectué des mesures de perte en masse du métal dans la solution corrosive brute et en présence d'inhibiteur pour une concentration de 0,06 g/ml de HE de mentha spicata dans la solution corrosive (1M H_2SO_4) pour une durée d'immersion fixée à 1 heure sur une plage de température (30 °C, 40°C, 50 °C, 60 °C). La figure III.11 montre le dispositif expérimentale pour les mesures de perte de masses à différentes température.

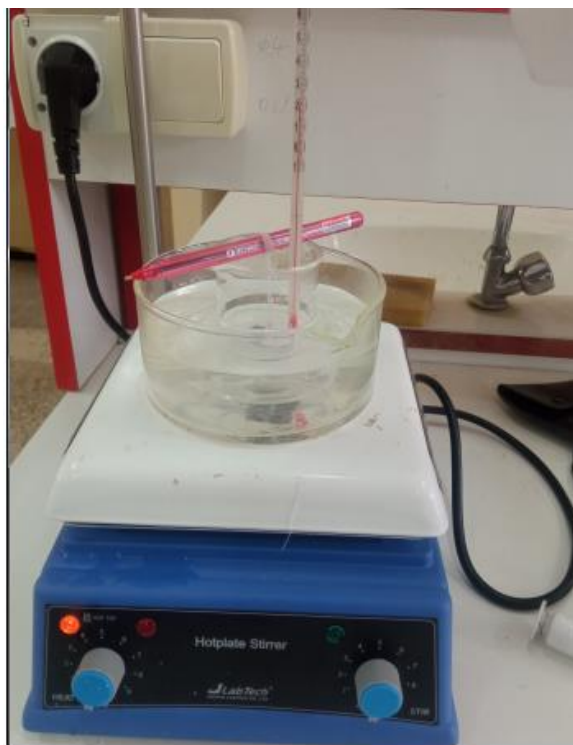


Figure III.11: montage expérimental pour la mesure de l'effet de la température sur la corrosion.
les mesures obtenues sont présentées dans le tableau 3.4.

Tableau III.4: Variation de la vitesse de corrosion avec la température.

T (°C)	Sans inhibiteur	Avec inhibiteur	E (%)
	V_corr (g.cm ⁻² .h ⁻¹)×10 ⁻²	V_corr (g.cm ⁻² .h ⁻¹) ×10 ⁻²	
30	4,26	1,742	59,11
40	5,196	2,462	52,62
50	6,772	3,5411	47,70
60	9,47	5,647	40,36

III.6.1 Droites d'Arrhenius et paramètres d'activation

Généralement, La température influe sur la vitesse de la réaction et de ce fait, modifie l'interaction entre la surface de l'acier et l'électrolyte pure ou en présence d'inhibiteur. La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température peut être considérée comme un processus de type Arrhenius, dont la vitesse est donnée par :

$$\log V = \log A - \left(\frac{E_a}{2.303RT} \right) \quad \text{III.5}$$

Avec : V est la vitesse de corrosion, E_a est l'énergie d'activation apparente, est la constante molaire des gaz, T la température absolue et A est le facteur de fréquence.

La figure III.12 montre une corrélation linéaire entre $\log V$ et $\log \left(\frac{1}{T}\right)$ en absence et en présence d'inhibiteur avec leur coefficients de corrélation respectives.

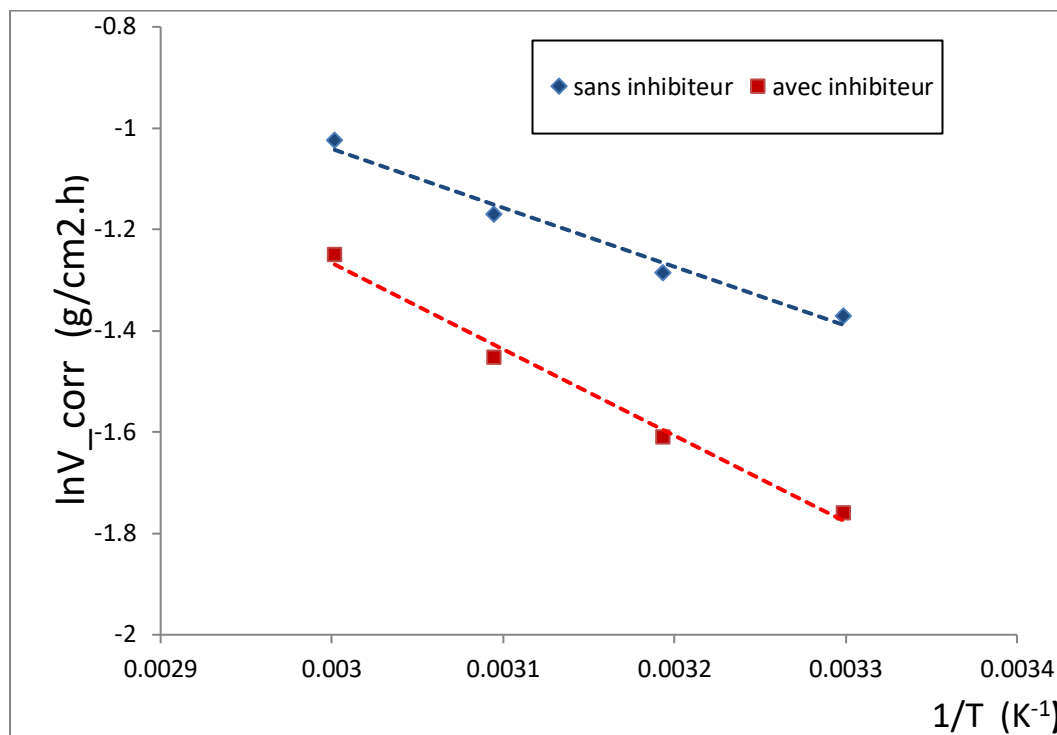


Figure III.12: Droites d'Arrhenius pour l'acier dans 1M H₂SO₄ sans et avec HE Mentha spicata.

Le tableau III.5 montre les énergies d'activation apparentes ainsi que le facteur de fréquence A.

Tableau III.5: Facteur de fréquence et énergie d'activation pour l'acier avec et sans inhibiteur.

Paramètres	Coefficient de corrélation R ²	logA	E _a (kJ/mol)
Sans inhibiteur	0,979	2,447	22,25
En présence d'inhibiteur	0.990	3.841	32,58

La comparaison des valeurs de l'énergie d'activation apparente avec et sans inhibiteur permet de comprendre le mécanisme de l'action inhibitrice. Ainsi une valeur de E_a en présence d'inhibiteur plus élevée par rapport à celle en électrolyte seule témoigne du caractère électrostatique de l'adsorption de l'inhibiteur. Au contraire, une valeur inférieure de l'énergie d'activation dans une solution inhibée par rapport à celle d'une

solution non inhibée mettrait en évidence la formation d'une forte liaison entre l'inhibiteur et la surface du métal par le phénomène de chimisorption [25]. Au vu du résultat obtenu dans le tableau 3.5; l'énergie d'activation de la solution inhibée 32,58 kJ/mol est supérieur à celle de la solution non inhibée 22,45 kJ/mol, donc un processus de physisorption aurait lieu avec l'augmentation de la barrière énergétique du processus de corrosion. Ce qui est d'ailleurs confirmé par les valeurs de l'énergie libre standard de Gibbs obtenues plus avant.

III.6.2 Paramètres thermodynamiques de transition de la corrosion

L'équation d'Arrhenius donné plus avant peut être réécrite sous une forme équivalente en utilisant l'équation de l'état de transition [26]:

$$\log \left(\frac{V}{T} \right) = \left[\log \left(\frac{R}{Nh} \right) + \left(\frac{\Delta S^*}{2,303R} \right) \right] - \frac{\Delta H^*}{2,303RT} \quad \text{III. 6}$$

Avec : ΔS^* et ΔH^* sont respectivement l'entropie et l'enthalpie du complexe d'activation dans l'état de transition, N est le nombre d'Avogadro, h est la constante de Planck, R est la constante des gaz parfait, T est la température absolue.

La figure III.13 montre le tracé de $\log \left(\frac{V}{T} \right)$ en fonction de $1/T$ pour la corrosion de l'acier dans la solution électrolyte 1M H_2SO_4 et en présence de l'inhibiteur. Des droites sont obtenues avec une pente $\frac{-\Delta H^*}{2,303R}$ et une ordonnée à l'origine $\left(\log \left(\frac{R}{Nh} \right) + \left(\frac{\Delta S^*}{2,303R} \right) \right)$ avec un coefficient de corrélation de 0,974 sans inhibiteur et 0,988 en présence de l'inhibiteur.

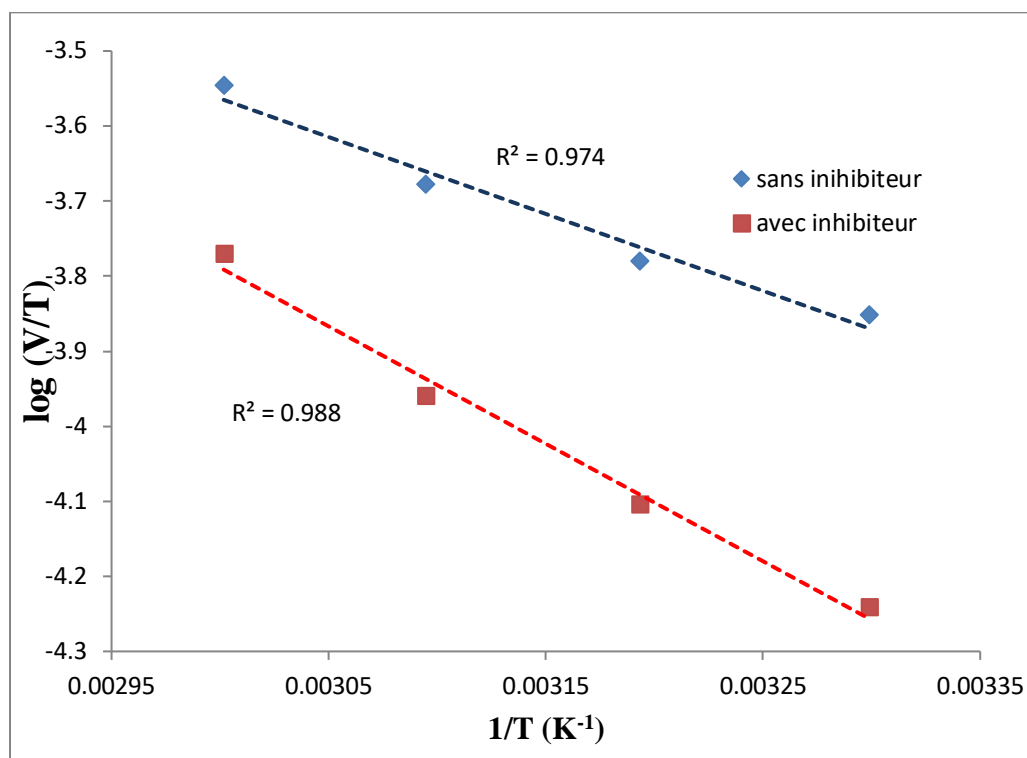


Figure III.13: Tracé de l'état de transition de la corrosion de l'acier sans et avec inhibiteur.

Dans le tableau III.6, nous avons calculé l'enthalpie standard d'activation ainsi que l'entropie d'activation.

Tableau III.6: Paramètres thermodynamiques de transition.

Paramètres	Coefficient de corrélation R ²	ΔH^* kJ/mol	ΔS^* (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Sans inhibiteur	0.974	19,606	-207,023
En présence d'inhibiteur	0.988	29,94	-180.095

A partir du tableau III.6, on constate que les enthalpies du complexe de transition avec et sans HE de *Mentha spicata* sont positive, ce qui laisse à suggérer la nature endothermique de dissolution du métal. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie du système en transition signifie qu'une diminution du désordre a lieu en passant des réactifs au complexe activé.

III.7 Méthode électrochimique

III.7.1 dispositif électrochimique

Ce travail a été effectué au laboratoire pédagogique d'électrochimie du département de génie des procédés. Le dispositif expérimental est composé de:

- d'un potentiostat munis d'un générateur qui fait varier le potentiel au cours du temps et d'un enregistreur.

un dispositif de trois électrodes est utilisé pour suivre la variation du courant de corrosion avec le potentiel, il s'agit d'une électrode de référence en Argent Ag/AgCl, une électrode auxiliaire en platine et une électrode de travail de notre échantillon (acier E24). Ces électrodes sont immergées dans un bécher aéré contenant la solution corrosive 1M H_2SO_4 à température ambiante. La figure 3.14 montre le montage expliqué plus avant.

- Un ordinateur connecté avec le potentiostat qui permet l'acquisition des données. et de tracer les courbes $i=f(E)$ et $E = f(\text{temps})$. comme montré sur la figure 3.15.

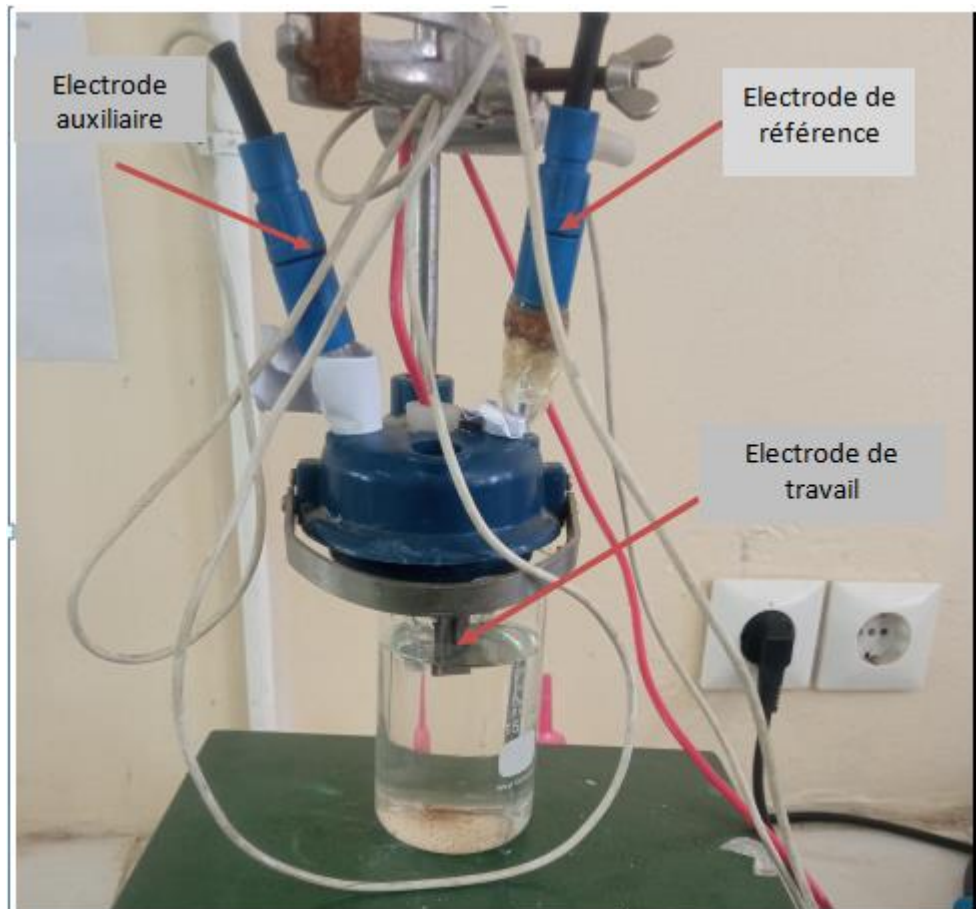


Figure III.14: Cellule électrochimique utilisée.



Figure III.15 : Potentiostat et ordinateur pour l'acquisition des données.

III.7.2 Courbes de polarisation

L'acier E24 est soumis à des test de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur pour une concentration de 0,06 g/ml. les courbes de corrosion obtenus sont données dans la figure III.16.

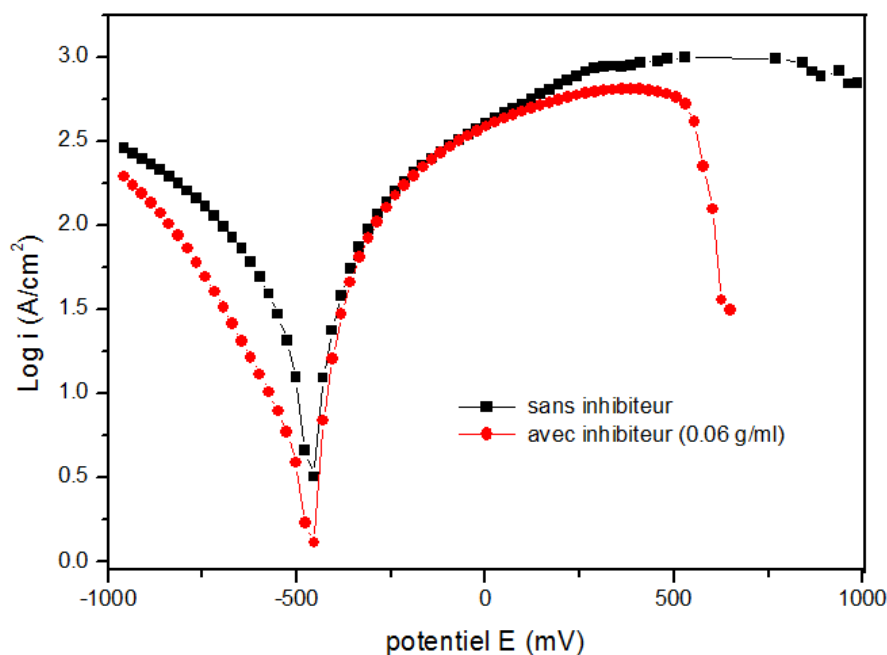


Figure III.16: Courbes de polarisation de l'acier E24 en absence et en présence de HE *Mentha spicata* dans une solution corrosive 1M H_2SO_4 .

D'après la figure III.16, on constate que:

- L'intensité du courant de corrosion a diminué après ajout de 0,06 g/ml d'inhibiteur.
- Les deux courbes de polarisation à blanc et avec inhibiteur sont juxtaposées et qu'il n'ya pas de décalage de la courbe de polarisation en présence de inhibiteur vers des valeurs plus bases ou plus hautes du potentiel de corrosion, il s'agit bien d'une inhibition mixte.

Le tableau III.7 montre les valeurs de l'extrapolation des droites de Tafel des courants et les potentiels de corrosion avec et sans inhibiteurs.

Tableau III.7: Paramètres de corrosion du Fer A24 sans et avec inhibiteur.

Type de l'essai	Potentiel de corrosion (mV)	Courant de corrosion (A/cm ²)
Sans inhibiteur	-455,545	5,616
Avec inhibiteur 0,06 g/ml	-458,847	3,87

III.8.Conclusion

L'étude expérimentale par analyse gravimétrique et électrochimique ont conduit à considéré HE de mentha spicata comme un bon inhibiteur de corrosion de métal E24, par un processus essentiellement mixte, l'approche d'adsorption est gouverné par l'isotherme de Langmuir thermodynamiquement endothermique et stable.

Chapitre IV

Inhibition de la corrosion par CDFT,

Résultats et Discussions

IV.1 Introduction

Le comportement de l'adsorption des composés organiques sur la surface des métaux peut être relié à leurs réactivités chimiques, les molécules organiques présentent généralement une bonne réactivité envers les surfaces métalliques ou les ions métalliques car elles sont riches en électrons π et en paires isolées d'hétéroatomes, puisque ces derniers faiblement serrés avec de faibles potentiels d'ionisation sont facilement réaffectés à proximité des orbitales d des métaux de transition courants [27]. La chimie quantique, en particulier avec la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité (CDFT) fournit plusieurs paramètres théoriques de réactivité moléculaire pouvant interpréter le mécanisme de l'adsorption d'un composé chimique en différents milieu; acide ou basique sur une surface métallique. Plusieurs recherches ont été reportées sur le sujet. Afin d'étudier de manière théorique l'inhibition à la corrosion, nous avons utiliser le logiciel Gaussian et procéder avec un calcul au niveau théorique B3LYP/6-311 G(d, p,++) dans la phase gaz et dans la solution 1M H₂SO₄.

IV.2 Composition de l'huile essentielle de la *Mentha spicata*

L'huile essentielle de la *mentha spicata* montre la présence d'une centaine de composés volatiles dont les compositions majoritaires diffèrent d'une région à une autre ou d'un pays à un autre selon les conditions climatiques, la nature du sol ainsi que la période de la collecte. Il a été reporté que la composition chimique de la *mentha spicata* est constituée essentiellement par des monoterpènes oxygénés tel que le carvone avec des concentrations élevées. Ainsi, le pourcentage de ce composé varie selon l'origine de l'espèce, par exemple en Egypte les proportions du carvone varient de 46.4% à 68.55%, en Canada (59%–74%), en Colombia (61.53%) et en Turquie (78.35%– 82.2%) [28].

Dans notre pays, plusieurs auteurs ont étudié la composition chimique de l'huile essentielle de la *mentha spicata*, ainsi Brahmi et al. ont étudié la composition chimique de l'huile essentielle de *M. spicata* originaire de la localité de Bejaia et ont rapporté que la carvone est présent avec un pourcentage (48,5%), le limonène (20,8%), le 1,8-cinéole (5,4 %), le β -caryophyllène (3,4 %), le germacrène D (3,4 %) et le β -pinène (1,1 %) comme composants majeurs. De même, Allali et al. ont signalé la carvone (48,42 %), l'eucalyptol (17,6 %) et l'acétate de néoisodéhydrocarvéol (11,7 %) comme principaux composants de l'huile essentielle collectée à Saïda

(région ouest-nord de l'Algérie). la *Mentha spicata* collecté à Amoucha, localité Sétif (nord-est de l'Algérie) présentait de la carvone (59,40%) suivie du limonène (6,12%), du 1,8-cinéole, du germacrène-D (4,66%), du β -caryophyllène (2,969%), β -bourbonène (2,796 %), α -terpinéol (1,986 %) et terpinène-4-ol (1,120 %) dans ses huiles [29]. Dans notre étude théorique nous avons sélectionné deux composés à savoir: le carvone et le limonène.

IV.3 Structures chimiques et orbitales HOMO, LUMO

L'HE de la *Mentha spicata* est formée de plusieurs molécules, comme il a été présenté dans le premier chapitre. Néanmoins les molécules majoritaires sont responsables des propriétés physique et chimique de celle-ci. Afin d'appréhender le caractère inhibiteur de cette huile du point de vue théorique, nous avons sélectionné deux molécules majoritaires qui est le carvone et le limonène, les figures 4.1 et 4.2 montrent les structures optimisés ainsi que les plus hautes orbitales moléculaires occupées (HOMO) et les plus basses orbitales moléculaires non occupée (LUMO) du limonène et du carvone.

Le limonène et le Carvone ont des structures chimiques assez semblables, un groupe cyclohexene substitué en position para par un radical propényle et un radical méthyle, le Carvone possède dans sa structure cyclique une fonction cétone. IL apparait des figures IV.1 et IV.2 que l'orbitale HOMO responsable du caractère donneur d'électrons est répartie sur toute les deux molécules, l'orbitale LUMO responsable du caractère accepteur d'électrons: pour la molécule du limonène couvre toute la molécule, alors que pour la molécule du Carvone est répartie sur le cycle cyclohexène et la fonction cétone donc préférentiellement cette partie de la molécule pourrait accepter des électrons de la surface du métal.

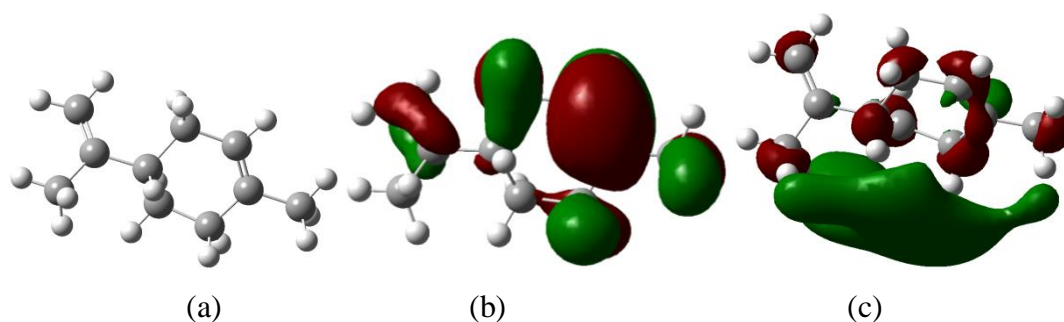


Figure IV.1: (a) structure optimisée du limonène, (b) orbitale HOMO et (c) orbitale LUMO, au niveau théorique B3LYP/6-311G(d, p)⁺⁺

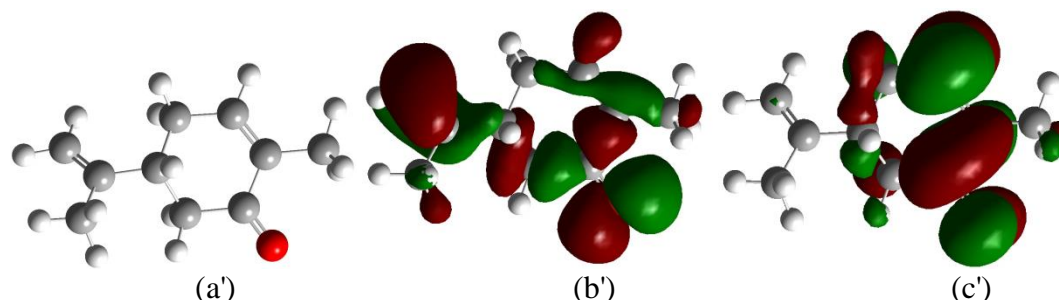


Figure IV.2: (a') structure optimisée du carvone; (b') orbitale HOMO, (c') orbitale LUMO, au niveau théorique B3LYP/6-311G(d, p)⁺⁺

IV.4 Indices globales de réactivité

Comme il a été expliqué dans le deuxième chapitre, la réactivité d'une molécule est essentiellement liée à leurs orbitales frontières; HOMO et LUMO. À partir de la théorie conceptuelle de la densité plusieurs indices de réactivité sont obtenus via ces deux orbitales frontières. Dans le tableau 4.1 on présente ces indices pour le Carvone et le limonène en phase gazeuse et dans une solution 1M H₂SO₄.

➤ Différence en énergie et dureté chimique:

L'écart énergétique (ΔE) et la dureté globale (η) des composés suivent la même tendance; les composés avec de faibles ΔE et une faible dureté globale η présentent une plus grande efficacité d'inhibition puisque l'énergie nécessaire pour retirer un électron de la dernière orbitale occupée est plus faible [27]. D'après le tableau, le Carvone présente un écart énergétique (5,12 / 5,13 eV) et une dureté chimique (2,55 / 2,56) plus faibles que le limonène (6,10 / 6,19 eV) et (3,05 / 3,56 eV) respectivement et ceci dans le vide et dans la solution 1M H₂SO₄, ce qui indique que la réactivité et l'instabilité cinétique du carvone sont plus élevées que celles du limonène.

➤ Le potentiel chimique

D'après la définition, le potentiel chimique est une grandeur négative, un acide de Lewis, qui est un accepteur d'électrons, doit avoir un potentiel chimique très négatif. Inversement, une base de Lewis, qui est un donneur d'électrons, doit avoir un potentiel chimique proche de zéro [12]. D'après le tableau, le Carvone avec un potentiel chimique plus négatif (-4,225 eV / -4,3444 eV) serait un bon accepteur d'électrons, au contraire le limonène avec un potentiel chimique plus proche de zéro (-3,347 eV / -3,344 eV) serait un donneur d'électrons.

➤ L'électronégativité

Lors de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique, le transfert des électrons doit se faire de l'espèce avec une électronégativité plus faible vers celle avec une

électronégativité plus élevée jusqu'à égalisation de leurs potentiels chimiques [12]. le Fer avec une électronégativité supérieure à 4,20 eV [30], le transfert d'électrons se fait du limonène avec une électronégativité (3,347 eV/ 3,344 eV) vers la surface du métal, le carvone avec une électronégativité (4,225 eV/4,344) presque égale à celle du fer, le transfert serait en sens inverse.

➤ **Indice globale d'électrophilie**

L'électrophilie (ω) est un paramètre chimique quantique qui mesure la stabilisation de l'énergie résultant d'un transfert d'électrons maximal entre un donneur et un accepteur [31]. Plus la valeur de ω est élevée, plus la capacité de la molécule à accepter des électrons est élevée. D'après les valeurs affichées dans le tableau le carvone serait un bon candidat à accepter les électrons de la surface du métal que le limonène.

➤ **Fraction des électrons transféré**

Comme indiqué dans la littérature, si la fraction des électrons transférés; (ΔN) est positive caractérise la tendance de la molécule inhibitrice à transférer des électrons vers la surface métallique, une tendance opposée est suggérée si (ΔN) est négative [30]. D'après les valeurs de ΔN rapportées dans le tableau, le limonène transmet des fractions d'électrons vers la surface du métal (0.153 /0.151)), alors que le carvone avec une valeur proche de zéro en phase gaz et négative en solution (0.011/-0,0125) est susceptible d'accepter des fractions d'électrons de la surface du métal.

IV.5 Le moment dipolaire

Une valeur du moment dipolaire élevée pourrait augmenter l'adsorption de l'inhibiteur grâce à la force électronique [31]. Aussi, un bon inhibiteur de corrosion efficace doit être soluble dans l'eau, une augmentation du moment dipolaire dans l'eau signifie l'augmentation de sa solubilité apparente. les moments dipolaires du carvone est supérieur à celui du limonène, aussi les moments dipolaires augmentent dans la solution 1M H₂SO₄ par rapport à ceux dans la phase gaz, de ce qui précède le carvone a une capacité inhibitrice plus grande que le limonène.

Tableau IV.1: Indices de réactivité globale calculés au niveau théorique B3LYP/6-311G(d, p)⁺⁺ dans la phase gaz et dans une solution 1M H₂SO₄.

Paramètres quantiques	limonène	Carvone
Phase gaz		
E_{HOMO} (eV)	-6,397	-6,784
E_{LUMO} (eV)	-0,296	-1,666
ΔE (eV)	6,101	5,117
η (eV)	3,050	2,558
μ (eV)	-3,347	-4,225
χ (eV)	3,347	4,225
ω (eV)	1,836	3,488
ΔN	0,153	0,011
Moment dipolaire (Debye)	0,709	3,254
Solution 1M H₂SO₄		
E_{HOMO} (eV)	-6,443	-6,198
E_{LUMO} (eV)	-0,244	-1,777
ΔE (eV)	6,198	5,133
η (eV)	3,099	2,566
μ (eV)	-3,344	-4,344
χ (eV)	3,344	4,344
ω (eV)	1,804	3,677
ΔN	0,151	-0,0125
Moment dipolaire (Debye)	1,107	4,632

IV.6 Les charges de Mulliken

On admet que plus un hétéroatome est chargé négativement, plus sa capacité à s'adsorber sur la surface métallique est grande par le biais d'une interaction de type donneur-accepteur.

Les charges de Mulliken pour les composés neutres en phase gaz et en solution de H₂SO₄ examinés montrent que les centres électro-négatifs des molécules sont principalement situés autour des atomes d'oxygène, et de certains atomes de carbones, ainsi carvone présente le site de charge électronique le plus négatif dans le vide et dans la solution de H₂SO₄ (-4,09/-4,22) puis le limonène (-4,03/-4,13).

IV.7 Analyse de la surface du potentiel électrostatique moléculaire

La carte de surface électrostatique est une représentation cartographique des sites locales de réactivité d'une molécule. Les sites riches en électrons avec un faible potentiel électrostatique sont désignés par une couleur rouge et sont des sites nucléophiles, les sites pauvres en électrons sont colorés en bleu, les sites avec des charges modérées sont de couleur verte. Les surfaces MEP des deux molécules de carvone et limonène sont présentées sur la figure 4.3. Les deux cartes indiquent une grande surface en bleu, cependant des régions rouges autour des doubles liaisons caractérisent le limonène. Une seule région riche en électrons autour de la liaison cétone caractérise le carvone, ce qui mène à prévoir que le limonène est un bon donneur d'électrons et que le carvone serait un bon accepteur d'électrons.

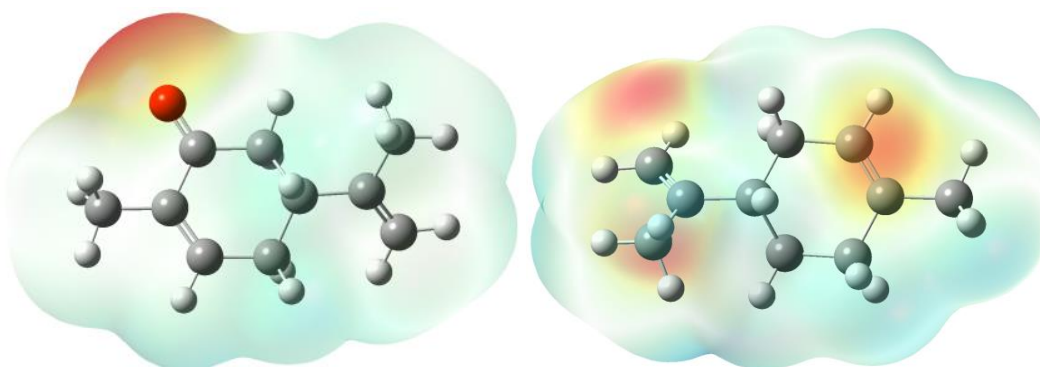


Figure IV.3: Carte du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) du carvone à gauche et du limonène à droite.

IV.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons appliqué la méthode de la fonctionnelle de la densité conceptuelle (CDFT) pour prédire la réactivité de deux molécules majoritaires de HE de mentha spicata via les indices de réactivité globale qui ont conclu à considérer le Carvone comme un accepteur des électrons de l'orbitales d de la surface du métal alors que le menthol serait un bon donneur d'électrons sue la surface de celui-ci, ce qui est d'ailleurs confirmé par la carte du potentiel électrostatique (MEP)des deux molécules.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif visé par cette étude est la valorisation de HE de la *Mentha spicata* commerciale disponible sur le marché locale en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier ordinaire de bâtiment en milieu acide E24. Cet inhibiteur a été caractérisé par des tests physiques et comparé avec des normes standards internationales publiés. L'efficacité inhibitrice de cette huile a été évalué par des méthodes gravimétrique et électrochimique ainsi que par une étude théorique en utilisant la théorie CDFT.

L'analyse par les pertes en poids a conclu aux résultats suivants:

- l'augmentation de la concentration en HE dans la solution corrosive acide conduit à une diminution de la vitesse de corrosion et une augmentation de l'efficacité de HE.
- Le meilleur taux d'inhibition est de 46 %.
- Le mécanisme d'adsorption suit la loi de Langmuir avec satisfaction ($R^2 = 0,949$) qui suppose qu'il s'agit d'une physisorption avec la formation d'une monocouche de l'inhibiteur sur la surface du métal et que les interactions entre les molécules formant l'inhibiteur sont négligeables, d'autant que ceci est confirmé par la valeur de l'enthalpie libre standard ΔG_{ads}^0 autour de -16,8 kJ/mol qui confirme le mécanisme de physisorption.
- Les tests de suivi de l'augmentation de la température a résolu au calcul d'une énergie d'activation de la solution inhibée de 32,58 kJ/mol est supérieur à celle de la solution non inhibée 22,45 kJ/mol, ce qui une fois de plus confirme le processus de physisorption.

L'analyse par la méthode électrochimique a conduit aux constatations suivantes:

- Abaissement de l'intensité des courants anodique et cathodique de la solution acide inhibée par rapport à la solution acide non inhibée.
- Confirmation d'un processus d'inhibition mixte de HE par la juxtaposition des courbes de polarisation à blanc et en présence de HE.

L'étude théorique par la théorie conceptuelle de la fonctionnelle de la densité a conclu à:

- L'analyse des orbitales frontières a confirmé que le cycle cyclohexène et la fonction cétone du carvone sont susceptibles d'accepter des électrons Π de la surface du métal.
- Les différences en énergie $\Delta E(\text{LUMO-HOMO})$ indiquent que le carvone est plus réactive que le limonène.

Les indices de réactivité globales ont montré que:

- le carvone est moins stable du point de vue cinétique que le limonène.
- le carvone est un bon accepteur d'électrons par rapport au limonène selon leurs potentiels chimiques respectives.
- Le carvone ayant une électronégativité presque égale à celle du Fer, le transfert d'électrons serait plus favorable de la surface du métal au carvone ce qui est le contraire pour le limonène.
- L'indice globale d'électrophilie indique que le carvone serait un bon candidat à accepter les électrons de la surface du métal que le limonène.
- D'après les valeurs des fractions transférées des électrons le carvone avec une valeur proche de zéro en phase gaz et négative en solution) est susceptible d'accepter des fractions d'électrons de la surface du métal à l'opposé du limonène.
- L'augmentation des moments dipolaires en phase acide par rapport à la phase gaz indique une amélioration de la solubilité apparentes des deux molécules et par conséquent de leur pouvoir inhibiteur.
- Enfin on a conclu cette étude théorique par la répartition des charges de Mulliken en phase gaz et en solution acide montrant une charge plus négative dans cette dernière.

Ce travail a permis aux étudiants de fin de cycle de Master de mettre en valeur des techniques expérimentales simples ainsi que de s'initier à la modélisation moléculaire par les méthodes quantiques dans la partie théorique.

Enfin, nous proposons comme perspectives à venir de ce travail:

- Une analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Une analyse par microscope à balayage électronique (MEB) pour l'étude de la morphologie de la surface du métal.
- Approfondissement de l'étude théorique par l'étude des indices de réactivité locaux de Fukui, etc.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Zheng Shang, Jinyang Zhu, Overview on plant extracts as green corrosion inhibitors in the oil and gas fields, *Journal of Materials Research and Technology*, V.15, 2021, Pages 5078-5094, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.095>.
- [2] Emiline Haux, Thèse de doctorat, Corrosion d'un type de minivis d'ancrage orthodontique, Université de Lorraine, 2014.
- [3] Merzougui A., Gasmi N., Master de fin d'étude, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 par un ligand Macrocyclique, 2021, Université Bordj Bou Arreridj.
- [4] S. Bensaada, Cours de corrosion.
- [5] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).
- [6] U.M. Eduok, S.A. Umoren, A.P. Udoh, Synergistic inhibition effects between leaves and stem extracts of *Sida acuta* and iodide ion for mild steel corrosion in 1M H₂SO₄ solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 5, Issue 3, 2012, 325-337, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.006>.
- [7] Constantin, F. Thèse de doctorat, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. . INSA de Lyon; 2011.
- [8] FIAUD C., Inhibiteurs de corrosion, *Corrosion-Vieillessement*, COR1005, 14pp disponible sur www.techniques-ingenieur.fr, 1990.
- [9] MILLET, J. P., - Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti, 2008.
- [10] Bensaha A., Sabrou A., Master de fin d'étude, Etude de l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide par l'extrait de periploca., 2020, Université de Ghardaia.
- [11] P.Liu, Qing Zhang, Y. Huang, Y. Liu, H. Li, R. Zhang and G. Lei (2023), A new insight into corrosion inhibition mechanism of th corrosion inhibitors: review on DFT and MD simulation, *J. of Adhesion Science and technology*, <https://doi.org/10.1080/01694243.2023.2272318>
- [12] Vanessa L., thèse de doctorat, Etude théorique de quelques aspects de la réactivité de l'ADN, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2009.

- [13] Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski and C. F. Frisch, M. J., Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields, *J. Phys. Chem.* 1994 98(45), 11623-11627, <https://doi.org/10.1021/j100096a001>.
- [14] Verma, C., Abdellaziz, B. and Ebenso, Eno. (2018). Adsorption and inhibition behavior of purine based drugs on mild steel corrosion in hydrochloric acid solution: DFT study. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*. 10. 98-110.
- [15] T.C. Koopmans, *Physica, Amsterdam* 1, 104,1934; [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2).
- [16] Mamand, D. M., Awla, A. H., Kak Anwer, T. M., & Qadr, H. M. (2022). Quantum chemical study of heterocyclic organic compounds on the corrosion inhibition. *Chimica Techno Acta*, 9(2), <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.2.03>
- [17] Nataša Kovačević and Anton Kokalj, DFT Study of Interaction of Azoles with Cu(111) and Al(111) Surfaces: Role of Azole Nitrogen Atoms and Dipole–Dipole Interactions, *J. P. Chem. C* 2011 115 (49), 24189-24197, <https://doi.org/10.1021/jp207076w>.
- [18] P. Udhayakala, T.V. Rejendiran and S. Gunasekaren, Theoretical approach to the corrosion inhibition efficiency of some pyrimidine derivatives using DFT method, *Journal of computational Methods in Molecular Design*, 2012,2(1):1-15
- [19] Parr, R.G. and Pearson, R.G. (1983) Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105,7512-7516. <https://doi.org/10.1021/ja00364a005>.
- [20] Bouchachia R, Ameer S., mémoire de master, Valorisation via hémi-synthèse des huiles essentielles à chmotype aldéhyde, Université Blida 1, 2019.
- [21] BENSALD N., ZARROUGUI N., Mémoire de master, Variation de la concentration de l'huile essentielle et de ses constituants majoritaires lors de l'extraction à la vapeur d'eau, Ecole Nationale Polytechnique, 2021.
- [22] DI Njokua; MA Chidieberea et al.; *Advances in Materials and Corrosion*, 2013, 1, 54-61.
- [23] U.M. Eduok, S.A. Umoren, A.P. Udoh, Synergistic inhibition effects between leaves and stem extracts of *Sida acuta* and iodide ion for mild steel corrosion in 1M H₂SO₄ solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, Volume 5, Issue 3, 2012, 325-337, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.006>.

- [24] E.E. Oguzie, C.K. Enenebeaku, C.O. Akalezi, S.C. Okoro, A.A. Ayuk, E.N. Ejike, Adsorption and corrosion-inhibiting effect of Dacryodis edulis extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 1, 2010, 283-292, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.027>.
- [25] Zerga, B., Attayibat, A., Sfaira, M. Taleb, M., Hammouti, B., Ebn Touhami, M., Radi, S., Rais, Z., Effect of some tripodal bipyrazolic compounds on C38 steel corrosion in hydrochloric acid solution. *J. Appl. Electrochem*, 2010. [doi: 10.1007/s10800-010-0164-0](https://doi.org/10.1007/s10800-010-0164-0).
- [26] Noor, E., Al-Moubaraki, A., Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems, 110, 145-154, *Materials Chemistry and Physics*, [DO-10.1016/j.matchemphys.2008.01.028](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.028).
- [27] Abuelela, Ahmed M et al. "Electrochemical and DFT studies of Terminalia bellerica fruit extract as an eco-friendly inhibitor for the corrosion of steel." *Scientific reports* vol. 13,1 19367. 8 Nov. 2023, [doi:10.1038/s41598-023-45283-0](https://doi.org/10.1038/s41598-023-45283-0)
- [28] Snoussi M, Noumi E, Trabelsi N, Flamini G, Papetti A, De Feo V. Mentha spicata Essential Oil: Chemical Composition, Antioxidant and Antibacterial Activities against Planktonic and Biofilm Cultures of Vibrio spp. Strains. *Molecules*. 2015, [doi: 10.3390/molecules200814402](https://doi.org/10.3390/molecules200814402).
- [29] Ammar, S., Kouidri, Mokhtaria et al., Chemical Composition, Antioxidant and In vitro Antibacterial Activities of Essential Oils of Mentha spicata Leaf from Tiaret Area (Algeria). *Dhaka University Journal of Pharmaceutical Sciences*. 17(1): 87,2018, DOI:[10.3329/dujps.v17i1.37123](https://doi.org/10.3329/dujps.v17i1.37123)
- [30] H.B. Michaelson, The work function of the elements and its periodicity, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4729. <http://dx.doi.org/10.1063/1.323539>.
- [31] Oyenehin, Oluwatoba , Ojo, Nathanael et al. Investigation of the corrosion inhibition potentials of some 2-(4-(substituted) arylidene)-1H-indene-1,3-dione derivatives: density functional theory and molecular dynamics simulation. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*.2021, 11. 10.1186.<http://dx.doi.org/10.1186/s43088-022-00313-0>.