

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ferhat Abbas Sétif-1
UFAS (Algérie)**

THÈSE

Présentée à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière: Génie des Procédés Option: Génie Electrochimique

Par

Toukal Linda

Thème

Corrosion et inhibition des puits et collectes pétroliers.

Soutenu le : 29/12 /2018

Devant le jury composé de :

ABDI Djamila	Professeur	Université. Ferhat Abbas Sétif-1	Présidente
KERAGHEL Saida	Professeur	Université. Ferhat Abbas Sétif-1	Directrice
KEBBOUCHE Salima	Professeur	Université. M. Bougara Boumerdes	Examinatrice
CHOUDER Dalila	M.C.A.	Université. Ferhat Abbas Sétif-1	Examinatrice
MAKHLOUFI Laid	Professeur	Université A. Mira Bejaia	Examineur
BAHLOUL Ahmed	M.C.A.	Université Bordj Bou Arreridj	Examineur
GANA Med Lamine	Docteur	CRD Sonatrach Boumerdes	Invité

Dédicaces

A mes Chers Parents.

A mon Mari et à mes Enfants Mohamed Bahaa-Eddine et

Maram.

A mes Frères et Sœurs et à Leurs Enfants.

A toute ma Famille et ma Belle Famille et mes Amies.

Remerciements

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Electrochimie d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR) de la Faculté de Technologie de l'Université Ferhat ABBAS- Sétif-1, sous la direction du Professeur Madame KERAGHEL Saida.

La réalisation de cette thèse a été possible grâce à l'aide de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance. Tout d'abord, j'adresse mes plus vifs remerciements à Madame le Professeur KERAGHEL Saida, qui fut pour moi une directrice de thèse attentive et disponible malgré ses nombreuses charges. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Madame le Professeur BENGHANEM Fatiha la Directrice du laboratoire LEIMCR, pour m'avoir permis de réaliser mes travaux de recherche dans les meilleures conditions possibles et pour son aide et sa participation à l'élaboration de cette thèse.

Que Madame le Professeur Djamilia ABDI, de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, trouve l'expression de ma profonde reconnaissance d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie vivement Madame KEBBOUCHE Salima Professeur à l'Université M'hamed BOUGARA Boumerdès, Madame CHOUDER Dalila Maitre de Conférence classe A à l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1, monsieur MAKHLOUFI Laid Professeur à l'Université Abderrahmane MIRA Bejaia, monsieur BAHLOUL Ahmed Maitre de Conférence classe A à l'Université de Bordj Bou Arreridj et le Docteur GANA Mohamed Lamine Chef de Département au Centre de Recherche et Développement de Boumerdès d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le professeur Ali OURARI et Madame le professeur Djahida HAFFAR, qui m'ont aidé par leurs discussions et conseils scientifiques.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche et spécialement Najib CHAFAI, Louiza OUKSEL, Naima MAOUCHE, Malika FOUZIA et Nadia CHAHMANA.

Je remercie aussi tous les membres du laboratoire LEIMCR et tout le personnel des laboratoires de graduation attachés au Département de Génie des Procédés de l'Université Ferhat ABBAS Sétif-1 pour avoir répondu à toutes mes sollicitations.

Abréviations

AC : Courant Alternatif.

BacI : Bactéricide.

BacII : Bactéricide.

BFR : Bactéries Ferro-Oxydantes.

BI : 1-Benzyl-2-phényl-1H-benzimidazole.

BSO : Bactéries Sulfo-Oxydantes.

BSR : Bactérie Sulfato-Réductrice.

BTR : Bactéries Thiosulfato-Réductrices.

β_a : Pente anodique de Tafel.

β_c : Pente cathodique de Tafel.

CCM : chromatographie sur couche mince.

C_{dl} : Capacité de la double couche.

CIPC : Protection cathodique à courant Imposé.

C_{inh} : Concentration en inhibiteur.

CP : Protection cathodique.

CPE : Élément de phase constante.

^{13}C RMN : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13.

dE_{ad}/dN_i : Energie d'adsorption différentielle.

DFT : Théorie de densité fonctionnelle.

E_a : Energie d'activation.

$E_{a_{inh}}$: Energie d'activation en présence de l'inhibiteur.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

$E_{\text{Fe}+\text{H}_2\text{O}}$: Energie de la surface du fer avec les molécules de H₂O.

EI(%) : Efficacité Inhibitrice.

E_{inh} : Energie de la molécule de l'inhibiteur libre.

E_{inter} : Energie d'interaction.

$E_{liaison}$: Energie de liaison.

ET : Electrode de Travail.

E_{tot} : Energie totale du système de simulation.

h : constante de Planck.

HOMO : Orbitale moléculaire occupée la plus élevée.

^1H RMN : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton.

i_{corr} : densité du courant de corrosion.

$i_{\text{corr(inh)}}$: densité du courant de corrosion en présence de l'inhibiteur.

IR : Infra Rouge.

K_{ads} : Constante d'équilibre d'adsorption.

LUMO : Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MEP : Potentiel électrostatique moléculaire.

MIC : Corrosion influencée par les bactéries.

MMBI : 1-(4-méthoxybenzyl)-2-(4-méthoxyphényl)-1H-benzimidazole.

N : Nombre d'Avogadro.

NACE : National Association of Corrosion Engineers.

NBO : Orbitale de liaison naturelle.

Nd-YAG : Neodymium-doped yttrium aluminium garnet.

NNBI : 1-(4-nitrobenzyl)-2-(4-nitrophényl)-1H-benzimidazole.

OLED : Diode électroluminescente organique.

P_i : Densités de charges de Mulliken.

R : Constante des gaz parfaits.

R^2 : Coefficient de corrélation.

R_p : Résistance de polarisation.

R_s : Résistance d'électrolyte.

R_{tc} : Résistance de transfert de charge.

$R_{tc \text{ inhi}}$: Résistance de transfert de charge en présence de l'inhibiteur.

SM : Spectrométrie de masse.

SDM : Simulation de la dynamique moléculaire.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

ST : Solution simulant le sol algérien.

T : Température.

VWK : Théorie de la dépolarisation cathodique formulée en 1934 par Von Wolzogen
Kühr et Van Der Vlugt.

UV-Vis : Spectrophotométrie Ultra-Violet-Visible.

XC52 : Acier doux.

ΔE_{gap} : Energie du gap ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$).

$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$: Energie libre d'adsorption.

ΔH_a : Enthalpie d'activation.

ΔN : Fraction d'électrons transférés.

ΔS_a : Entropie d'activation.

μ : Moment dipolaire.

χ : Electronégativité.

η : Dureté globale.

σ : Mollesse.

δ : Constante de Hammett.

θ : Taux de recouvrement de la surface.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Corrosion dans les pipelines.	9
Figure I.2 : Action électrochimique des sels.	10
Figure I.3 : Mécanisme de corrosion par précipitation des sulfures de fer par les BSR.	12
Figure I.4 : Schéma illustrant l'accélération de la corrosion dans les pores de couche de sidérite/magnétite et la passivation partielle des pores par accumulation de mackinawite.	16
Figure I.5 : Imidazole et benzimidazole	29
Figure I.6 : Formes tautomères du benzimidazole.	29

Chapitre II

Figure II.1 : Allure générale et caractéristiques d'un voltampérogramme cyclique pour un processus électrochimique réversible.	40
Figure II.2 : Courbe de polarisation.	41
Figure II.3 : Représentation des courbes de Tafel pour un processus de corrosion (échelle semi-log).	42
Figure II.4 : Représentation physique de la résistance de polarisation.	43
Figure II.5 : Principe physique de l'impédancemétrie.	44
Figure II.6 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist, la flèche indique le sens des fréquences croissantes.	45
Figure II.7 : Représentation de Bode.	46
Figure II.8 : Circuit équivalent de Randles d'une interface électrochimique simple (corrosion avec formation d'un oxyde protecteur).	46
Figure II.9 : Montage expérimental (a) et cellule (b) utilisés pour les mesures électrochimiques.	50

Chapitre III

Figure III.1 : Spectre UV-Visible du MMBI trace dans le diméthylsulfoxyde (DMSO).	55
Figure III.2 : Spectre IR du MMBI.	55
Figure III.3 : Spectre ^1H RMN du MMBI.	56
Figure III.4 : Spectre ^{13}C RMN du MMBI.	57
Figure III.5 : Spectre de masse du MMBI.	58
Figure III.6 : Spectre UV-visible du BI.	59
Figure III.7 : Spectre IR de BI.	60
Figure III.8 : Spectre ^1H RMN du BI.	60
Figure III.9 : Spectre ^{13}C RMN du BI.	61
Figure III.10 : Spectre UV-visible du NNBI.	62
Figure III.11 : Spectre IR du NNBI.	62

Chapitre IV

Figure IV.1 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du MMBI à 293 K.	66
Figure IV.2 : Diagrammes de Nyquist pour la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du MMBI à 293 K.	68
Figure IV.3 : Circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.	69
Figure IV.4 : Courbes de Bode (a) et de l'angle de phase (b) de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du MMBI à 293 K.	70

Figure IV.5 : Variation de l'efficacité inhibitrice du MMBI en fonction de la concentration dans HCl 1M par les deux méthodes utilisées.	71
Figure IV.6 : Courbes de Tafel de corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures.	72
Figure IV.7 : Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de 10^{-4} M du MMBI dans HCl 1M à différentes températures.	74
Figure IV.8 : Tracés de l'état de transition en absence et en présence de 10^{-4} M du MMBI dans HCl 1M à différentes températures.	74
Figure IV.9 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures.	76
Figure IV.10 : Variation de l'efficacité inhibitrice du MMBI en fonction de la température dans HCl 1M par les deux méthodes utilisées.	77
Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption (a) de Langmuir, (b) de Fremkin et (c) de Temkin du MMBI dans HCl 1M à 293 K.	78
Figure IV.12 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du MMBI à différents temps d'immersion.	80
Figure IV.13 : Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction du temps d'immersion en absence et en présence du MMBI 10^{-4} M dans HCl 1M.	80
Figure IV.14 : Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion du MMBI 10^{-4} M dans HCl 1M.	80
Figure IV.15 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations de BI à 293 K.	81
Figure IV.16 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du BI à 293 K.	83
Figure IV.17 : Courbes de Bode (a) et de l'angle de phase (b) de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du BI à 293 K.	83
Figure IV.18 : Circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.	84
Figure IV.19 : Variation de l'efficacité inhibitrice du BI en fonction de la concentration dans HCl 1M obtenue par les deux méthodes utilisées.	85
Figure IV.20 : Courbes de Tafel de corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du BI à différentes températures.	86
Figure IV.21 : Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de 10^{-4} M du BI dans HCl 1M à différentes températures.	87
Figure IV.22 : Tracés de l'état de transition en absence et en présence de 10^{-4} M du BI dans HCl 1M à différentes températures.	87
Figure IV.23 : Diagrammes de Nyquist pour la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et présence (b) de 10^{-4} M du BI à différentes températures.	88
Figure IV.24 : Isotherme d'adsorption (a) de Langmuir, (b) de Fremkin et (c) de Temkin du BI dans HCl 1M à 293 K.	89
Figure IV.25 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et présence (b) de 10^{-4} M du BI à différents temps d'immersion.	91
Figure IV.26 : Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction du temps d'immersion en absence et en présence du BI 10^{-4} M dans HCl 1M.	91

Figure IV.27 : Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion du BI 10^{-4} M dans HCl 1M.	91
Figure IV.28 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du NNBI et à 293 K.	92
Figure IV.29 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du NNBI à 293 K.	93
Figure IV.30 : Courbes de Bode (a) et de l'angle de phase (b) de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du NNBI à 293 K.	94
Figure IV.31 : Circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.	94
Figure IV.32 : Variation de l'efficacité inhibitrice du NNBI en fonction de la concentration dans HCl 1M obtenue par les deux méthodes utilisées.	95
Figure IV.33 : Courbes de Tafel de corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du NNBI à différentes températures.	95
Figure IV.34 : Diagramme d'Arrhenius en absence et en présence de 10^{-4} M du NNBI dans HCl 1M à différentes températures.	97
Figure IV.35 : Tracés de l'état de transition en absence et en présence de 10^{-4} M du NNBI dans HCl 1M à différentes températures.	97
Figure IV.36 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du NNBI à différentes températures.	98
Figure IV.37 : Isotherme d'adsorption de Langmuir (a), de Fremkin (b) et de Temkin (c) du NNBI dans HCl 1M à 293 K.	100
Figure IV.38 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et présence (b) de 10^{-4} M du NNBI à différents temps d'immersion.	101
Figure IV.39 : Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction du temps d'immersion en absence et en présence du NNBI dans HCl 1M.	101
Figure IV.40 : Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion du NNBI 10^{-4} M dans HCl 1M.	101
Figure IV.41 : Evolution de la densité du courant de corrosion (i_{corr}) de MBBI, BI et NNBI en fonction de la concentration à 293 K.	102
Figure IV.42 : Evolution de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) de MBBI, BI et NNBI en fonction de la concentration à 293 K.	102
Figure IV.43 : Evolution de la capacité de la double couche (C_{dl}) de MBBI, BI et NNBI en fonction de la concentration à 293 K.	102
Figure IV.44 : Evolution de l'efficacité inhibitrice (EI (%)) de MBBI, BI et NNBI en fonction de la concentration à 293 K.	102
Figure IV.45 : Variation des taux de corrosion MMBI, BI et NNBI en fonction des constantes de Hammett.	105
Figure IV.46 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier XC52 dans H ₂ SO ₄ 0.5M à différentes concentrations du MMBI à 293 K.	106
Figure IV.47 : Mécanisme proposé pour l'adsorption d'un inhibiteur en milieu H ₂ SO ₄ .	108
Figure IV.48 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans H ₂ SO ₄ 0.5M à différentes concentrations du MMBI à 293 K.	109
Figure IV.49 : Courbes de Bode (a) et de l'angle de phase (b) de la corrosion de l'acier XC52 dans H ₂ SO ₄ 0.5M à différentes concentrations du MMBI à 293 K.	110

Figure IV.50 : Variation de l'efficacité inhibitrice du MMBI en fonction de la concentration dans H ₂ SO ₄ 0.5M obtenu par les deux méthodes utilisées.	111
Figure IV.51 : Courbes de Tafel de corrosion de l'acier XC52 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en absence (a) et en présence (b) de 10 ⁻⁴ M du MMBI à différentes températures.	111
Figure IV.52 : Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de 10 ⁻⁴ M du MMBI dans H ₂ SO ₄ 0.5M à différentes températures.	113
Figure IV.53 : Tracés de l'état de transition en absence et en présence de 10 ⁻⁴ M du MMBI dans H ₂ SO ₄ 0.5M à différentes températures.	113
Figure IV.54 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en absence (a) et en présence (b) de 10 ⁻⁴ M du MMBI à différentes températures.	114
Figure IV.55 : Isotherme d'adsorption de Langmuir(a), de Fremkin (b) et de Temkin (c) du MMBI dans H ₂ SO ₄ à 293 K.	116
Figure IV.56 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier XC52 dans ST à différentes concentrations du MMBI à 293 K.	120
Figure IV.57 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans ST à différentes concentrations du MMBI à 293 K.	121
Figure IV.58 : Courbes de Bode (a) et de l'angle de phase (b) de la corrosion de l'acier XC52 dans ST à différentes concentrations du MMBI à 293 K.	123
Figure IV.59 : Circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.	123
Figure IV.60 : Variation de l'efficacité inhibitrice du MMBI en fonction de la concentration dans ST obtenu par les deux méthodes utilisées.	123
Figure IV.61 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier XC52 dans ST en absence (a) et en présence (b) de 10 ⁻⁴ M du MMBI à différentes températures.	124
Figure IV.62 : Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de 10 ⁻⁴ M du MMBI dans ST à différentes températures.	125
Figure IV.63 : Tracés de l'état de transition en absence et en présence de 10 ⁻⁴ M de MMBI dans ST à différentes températures.	125
Figure IV.64 : Isothermes d'adsorption de Langmuir (a), de Fremkin (b) et de Temkin (c) du MMBI dans ST à 293 K.	127
Figure IV.65 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans ST en absence (a) et en présence (b) de 10 ⁻⁴ M de MMBI à différentes températures.	128
Figure IV.66 : Variation de l'efficacité inhibitrice du MMBI en fonction de la température dans ST obtenue par les deux méthodes utilisées.	129
Figure IV.67 : Evolution de l'efficacité inhibitrice du MMBI obtenue avec les deux méthodes utilisés en fonction de la concentration à 293 K dans HCl 1M, H ₂ SO ₄ 0.5M et ST.	132
Figure IV.68 : Micrographie (MEB) de la surface de l'acier XC52 après 24 h d'immersion A dans HCl 1M, B dans HCl 1M + MMBI (10 ⁻⁴ M), C dans H ₂ SO ₄ 0.5M, D dans H ₂ SO ₄ 0.5M + MMBI (10 ⁻⁴ M), E dans ST, F dans ST + MMBI (10 ⁻⁴ M), G (XC52) et C' dans H ₂ SO ₄ 0,5M.	134
Figure IV.69 : Micrographie (MEB) de la surface de l'acier XC52 après 24 h d'immersion B' dans HCl 1M + MMBI (10 ⁻⁴ M), D' dans H ₂ SO ₄ 0.5M + MMBI (10 ⁻⁴ M), F' dans ST + MMBI (10 ⁻⁴ M).	135
Figure IV.70 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier doux dans un milieu de culture contenant des BSR en absence (a) et en présence(b) de 22.10 ⁻³ M de Na ₂ SO ₄ .	138

Figure IV.71 : Evolution de l'efficacité de BaCl et BaClII avec la concentration.	142
Figure IV.72 : Evolution de l'efficacité inhibitrice du formaldéhyde en fonction de la Concentration.	143
Figure IV.73 : Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion pour différentes concentrations de formaldéhyde.	143

Chapitre V

Figure V.1 : Structure optimisée, distribution de la densité de l'orbitale moléculaire à la frontière (HOMO et LUMO) du MMBI donnée par B3LYP/ 631G (dp).	152
Figure V.2 : Cartographie MEP de MMBI. (a) Vue de face et (b) Vue arrière.	154
Figure V.3 : Structure optimisée, distribution de la densité orbitale moléculaire à la frontière (HOMO et LUMO) du BI donnée par B3LYP / 6-31G (dp)	157
Figure V.4 : Cartographie MEP de BI. (a) Vue de face et (b) Vue arrière.	159
Figure V.5 : Structure optimisée, distribution de la densité orbitale moléculaire à la frontière (HOMO et LUMO) du NNBI donnée par B3LYP / 6-31G (dp)	161
Figure V.6 : Cartographie MEP de NNBI. (a) Vue de face et (b) Vue arrière.	164
Figure V.7 : Les configurations d'équilibre d'adsorption des molécules MMBI(1), BI(2) et NNBI(3) sur la surface Fe (110) (a) vue de profil (b) vue de dessus.	167
Figure V.8 : Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation de l'adsorption du MMBI (a), du BI (b) et du NNBI (c) sur la surface Fe(110)	169
Figure V.9 : Les configurations d'équilibre d'adsorption des molécules MMBI (1), BI (2) et NNBI (3) sur la surface Fe (110) avec H ₂ O (a) vue de profil (b) vue de dessus.	170
Figure V.10 : Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation de l'adsorption du MMBI (a), du BI (b) et du NNBI (c) en présence d'H ₂ O sur la surface Fe (110).	171

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Structures de benzimidazoles.	28
Tableau I.2 : Schémas réactionnels de certains benzimidazoles.	30

Chapitre II

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier XC52 en pourcentage massique.	51
Tableau II.2 : Composition chimique de la solution simulant le sol algérien (ST) (g/l).	51
Tableau II.3 : Composition chimique du milieu de culture (g/l).	52

Chapitre III

Tableau III.1: Résultats de la microanalyse pour le MMBI.	58
---	----

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du MMBI à 293 K obtenus par courbes de Tafel.	67
Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du MMBI à 293 K obtenus par SIE.	70
Tableau IV.3 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures obtenus par courbes de Tafel.	73
Tableau IV.4 : Caractéristiques thermodynamiques du MMBI sur la surface de l'acier XC52 dans HCl 1M.	74
Tableau IV.5 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures obtenus par SIE.	76
Tableau IV.6 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du BI à 293 K obtenus par courbe de Tafel.	82
Tableau IV.7 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du BI à 293 K obtenus par SIE.	84
Tableau IV.8 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de 10^{-4} M du BI à différentes températures obtenus par courbe de Tafel.	86
Tableau IV.9 : Caractéristiques thermodynamiques du BI sur la surface de l'acier XC52 dans HCl 1M.	87
Tableau IV.10 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de 10^{-4} du BI à différentes températures obtenus par SIE.	89
Tableau IV.11 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du NNBI à 293 K obtenus par courbe de Tafel.	92
Tableau IV.12 : Paramètres électrochimique et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M a différentes concentrations du NNBI à 293 K obtenus par SIE.	94

Tableau IV.13 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de 10^{-4} M du NNBI à différentes températures obtenus par courbe de Tafel.	96
Tableau IV.14 : Caractéristiques thermodynamiques du NNBI sur la surface de l'acier XC52 dans HCl 1M.	97
Tableau IV.15 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion De l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de 10^{-4} M du NNBI à différentes températures obtenus par SIE.	99
Tableau IV.16 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans H ₂ SO ₄ 0,5M à différentes concentrations du MMBI à 293 K obtenus par courbe de Tafel.	107
Tableau IV.17 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans H ₂ SO ₄ 0,5M à différentes concentrations du MMBI à 293 K obtenus par SIE.	110
Tableau IV.18 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans H ₂ SO ₄ 0,5M en absence et en présence de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures obtenus par courbe de Tafel.	112
Tableau IV.19 : Caractéristiques thermodynamiques du MMBI sur la surface de l'acier XC52 dans H ₂ SO ₄ 0,5M.	113
Tableau IV.20 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans H ₂ SO ₄ 0,5M en absence et en présence de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures obtenus par SIE.	115
Tableau IV.21 : Comparaison des paramètres thermodynamiques de MMBI dans HCL 1M et H ₂ SO ₄ 0,5M.	118
Tableau IV.22 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans ST à différentes concentrations du MMBI à 293 K obtenus par courbe de Tafel.	120
Tableau IV.23 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans ST à différentes concentrations du MMBI à 293 K obtenus par SIE.	122
Tableau IV.24 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans ST en absence et en présence de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures obtenus par courbe de Tafel.	124
Tableau IV.25 : Caracteristiques thermodynamiques du MMBI sur la surface de l'acier XC52 dans ST.	126
Tableau IV.26 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans ST en absence et en présence de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures obtenus par SIE.	128
Tableau IV.27 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux en présence de BSR.	137
Tableau IV.28 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux par les BSR en présence de différentes concentrations de Na ₂ SO ₄ .	139
Tableau IV.29 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux par les BSR en présence de différentes concentrations de bactéricide I.	140
Tableau IV.30 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux par les BSR en présence de différentes concentrations de bactéricide II.	140
Tableau IV.31 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux par les BSR en présence de différentes concentrations de bactéricide III.	141

Tableau IV.32 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux en présence de BSR.	141
Tableau IV.33 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux en présence de BSR et en présence de différentes concentrations du formaldéhyde .	142

Chapitre V

Tableau V.1 : Paramètres chimiques quantiques calculés pour MMBI étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-31G (dp).	151
Tableau V.2 : Charges atomiques de Mulliken calculées pour MMBI.	156
Tableau V.3 : Paramètres chimiques quantiques pour BI étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-31G (d, p).	158
Tableau V.4 : Charges atomiques de Mulliken calculées pour BI.	160
Tableau V.5 : Les paramètres chimiques quantiques calculés pour NNBI étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP / 6-31G (d, p).	162
Tableau V.6 : Charges atomiques de Mulliken calculées pour NNBI.	165
Tableau V.7 : Résultats de la simulation de la dynamique moléculaire pour les configurations d'adsorption les plus basses des composés synthétisés sur l'interface Fe(110) en (Kj / mol).	167
Tableau V.8 : Résultats de la simulation de la dynamique moléculaire pour les configurations d'adsorption les plus basses des composés synthétisés sur l'interface Fe (110)/H2O en (Kj/mol).	170

Liste des schémas

Chapitre I

Schéma 1 : Mécanisme d'inhibition.	28
------------------------------------	-----------

Chapitre III

Schema 1 : Chemin réactionnel pour l'obtention du MMBI.	54
Schema 2 : Chemin réactionnel pour l'obtention du BI.	59
Schema 3 : Chemin réactionnel pour l'obtention du BI.	61

Sommaire

Introduction générale	1
CHAPITRE I	
I. Généralités et rappels bibliographiques.	4
I.1. Introduction.	4
I.2. Corrosion des pipelines.	5
I.2.1. Corrosion interne.	6
I.2.2. Corrosion externe.	7
I.2.2.1. Corrosion en milieux acides.	7
I.2.2.2. Corrosion dans le sol.	8
I.2.2.3 Corrosion en milieux marins	8
I.2.3. Facteurs de la corrosion pétrolière.	9
I.2.3.1. L'oxygène.	9
I.2.3.2. La salinité.	9
I.2.3.3. Les micro-organismes.	11
I.2.3.3.1. La microflore liée au cycle du soufre.	11
I.2.3.3.2. La microflore liée au cycle du fer.	13
I.2.3.4. Le CO ₂ .	14
I.2.3.5. Le H ₂ S.	14
I.2.4. Paramètres physico-chimiques de la corrosion pétrolière.	16
I.2.4.1. Le pH.	16
I.2.4.2. La température.	16
I.2.5. Synthèse bibliographique sur la corrosion dans les installations pétrolières.	17
I.3. Lutte contre la corrosion pétrolière.	19
I.3.1. Protection par revêtement.	19
I.3.2. Protection cathodique.	20
I.3.3. Protection par les inhibiteurs.	22
I.3.3.1. Les inhibiteurs organiques utilisés dans la protection des pipelines.	22
I.3.3.2. Hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion des aciers en milieu acide.	24
I.4. Quelques propriétés et applications des benzimidazoles.	29
I.4.1. Synthèse.	29
I.4.2. Applications.	31
CHAPITRE II	
II. Méthodes utilisées et mode opératoire.	40
II.1. Méthodes électrochimiques.	40
II.1.1. Voltampérométrie cyclique.	40
II.1.1.1. Courbes de polarisation.	40
II.1.1.2. Méthode des droites de Tafel.	41
II.1.1.3. Potentiel de corrosion.	42
II.1.1.4. Courant de corrosion.	42
II.1.1.5. Coefficients de Tafel anodique et cathodique.	43
II.1.1.6. Résistance de polarisation.	43

II.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).	44
II.1.2.1. Diagramme de Nyquist.	45
II.1.2.2. Résistance de transfert de charge.	45
II.1.2.3. Capacité de la double couche.	45
II.1.2.4. Diagramme de Bode.	46
II.1.2.5. Circuit équivalent.	46
II.2. Méthodes d'analyses spectroscopiques.	46
II.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM).	46
II.2.2. Spectrophotométrie d'absorption (UV-Vis).	47
II.2.3. Spectroscopie infrarouge (IR).	47
II.2.4. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN).	48
II.2.5. Spectrométrie de masse (SM).	48
II.2.6. Point de fusion.	48
II.2.7. Microanalyse.	49
II.2.8. Microscopie électronique à balayage (MEB).	49
II.3. Conditions opératoires.	49
II.3.1. Synthèse.	49
II.3.2. Mesures électrochimiques.	49
II.3.3. Composition de l'acier.	50
II.3.4. Solutions de travail	50

CHAPITRE III

III. Synthèse et caractérisation physico-chimique.	54
III.1. Introduction.	54
III.2. Synthèse et caractérisation du 1-(4-Méthoxybenzyl)-2-(4-méthoxyphényl)-1H-benzimidazole (MMBI).	54
III.2.1. Synthèse	54
III.2.2. Caractérisation et identification.	55
III.2.2.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible.	55
III.2.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge.	55
III.2.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (¹ H RMN).	56
III.2.2.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (¹³ C RMN).	56
III.2.2.5. Spectrométrie de masse (SM).	58
III.2.2.6. Analyse élémentaire.	58
III.3. Synthèse et caractérisation du 1-Benzyl-2-phényl-1H-benzimidazole.	58
III.3.1. Synthèse	58
III.3.2. Caractérisation et identification du BI.	59
III.3.2.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible.	59
III.3.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge.	59
III.3.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (¹ H RMN).	60
III.3.2.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (¹³ C RMN).	60
III.4. Synthèse et caractérisation du 1-(4-Nitrobenzyl)-2-(4-nitrophényl)-1H-benzimidazole (NNBI).	61
III.4.1. Synthèse	61
III.4.2. Caractérisation et identification.	61
III.4.2.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.	61
III.4.2.2. Spectroscopie d'absorption infra-rouge.	62

III.4.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (^1H RMN).	63
III.4.2.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (^{13}C RMN).	63

CHAPITRE IV

IV. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC52 par les dérivés du benzimidazole.	65
IV.1. Introduction.	65
IV.2. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC52 en milieu HCl 1M.	66
IV.2.1. Examen du pouvoir inhibiteur du MMBI.	66
IV.2.1.1. Effet de la concentration.	66
IV.2.1.1.a. Résultats de la polarisation potentiodynamique.	66
IV.2.1.1.b. Résultats de l'impédancemétrie (SIE).	68
IV.2.1.2. Effet de la température.	71
IV.2.1.2.a. Etude par polarisation potentiodynamique.	72
IV.2.1.2.b. Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	75
IV.2.1.3. Effet du temps d'immersion.	79
IV.2.2. Examen du pouvoir inhibiteur de BI.	81
IV.2.2.1. Effet de la concentration.	81
IV.2.2.1.a. Résultats de la polarisation potentiodynamique.	81
IV.2.2.1.b. Résultats de l'impédancemétrie (SIE).	83
IV.2.2.2. Effet de la température.	85
IV.2.2.3. Effet du temps d'immersion.	90
IV.2.3. Examen du pouvoir inhibiteur de NNBI.	91
IV.2.3.1. Effet de la concentration.	91
IV.2.3.1.a. Résultats de la polarisation potentiodynamique.	91
IV.2.3.1.b. Résultats de l'impédancemétrie (SIE).	93
IV.2.3.2. Effet de la température.	95
IV.2.3.3. Effet du temps d'immersion.	100
IV.2.4. Comparaison de l'action inhibitrice des trois composés en milieu acide chlorhydrique.	101
IV.3. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC52 en milieu H_2SO_4 0.5M par MMBI.	105
IV.3.1. Effet de la concentration.	106
IV.3.1.a. Résultats de la polarisation potentiodynamique.	106
IV.3.1.b. Résultats de l'impédancemétrie (SIE).	109
IV.3.2. Effet de la température.	111
IV.3.2.a. Résultats de la polarisation potentiodynamique.	111
IV.3.2.b. Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	114
IV.3.3. Comparaison de l'inhibition de MMBI dans les milieux HCl et H_2SO_4 .	117
IV.4. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC52 en milieu simulant le sol algérien (ST) par MMBI.	118
IV.4.1. Effet de la concentration.	119
IV.4.1.a. Résultats de la polarisation potentiodynamique.	119
IV.4.1.b. Résultats de l'impédancemétrie (EIS).	121
IV.4.2. Effet de la température.	124
IV.4.2. a. Etude par polarisation potentiodynamique.	124
IV.4.2.b. Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	127
IV.4.3. Mécanisme d'action de MMBI.	129
IV.5. Comparaison de l'inhibition de MMBI dans les milieux acides (HCl 1M, H_2SO_4 0.5M) et simulant le sol (ST).	131

IV.6. Etude morphologique par microscopie à balayage électronique (MEB).	132
IV.7. Conclusion	136
IV.8. Etude de la corrosion et la protection de l'acier doux en milieu bactérien	136
IV.8.1. Etude de la corrosion de l'acier doux en absence et en présence des bactéries sulfatoréductrices (BSR).	137
IV.8.2. Etude de la corrosion de l'acier doux en présence de BSR et en présence des sulfates.	137
IV.8.3. Etude de la corrosion de l'acier doux en présence de BSR et en présence de bactéricides industriels utilisés par SONATRACH.	139
IV.8.3.1. Bactéricide I.	139
IV.8.3.2. Bactéricide II.	140
IV.8.3.3. Bactéricide III.	141
IV.8.3.4. Biocides BacI et BacII.	141
IV.8.4. Etude de la corrosion de l'acier doux en présence de BSR et en présence de formaldéhyde.	142
CHAPITRE V	
V. Etude théorique par DFT et simulations de la dynamique moléculaire (SDM).	149
V.I. Introduction.	149
V.2. Etude théorique par DFT.	149
V.2.1. Étude chimique quantique et mécanisme d'action du MMBI.	151
V.2.1.1 Orbitales moléculaires HOMO et LUMO.	151
V.2.1.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).	153
V.2.1.3. Charges de Mulliken et analyse NBO.	155
V.2.2. Étude chimique quantique et mécanisme d'action du BI.	157
V.2.2.1. Orbitales moléculaires HOMO et LUMO	157
V.2.2.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).	158
V.2.2.3. Charges de Mulliken et analyse NBO.	159
V.2.3. Étude chimique quantique et mécanisme d'action du NNBI.	161
V.2.3.1. Orbitales moléculaires HOMO et LUMO.	161
V.2.3.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).	163
V.2.3.3. Charges de Mulliken et analyse NBO.	164
V.3. Simulations de la dynamique moléculaire (SDM).	166
V.3.1. Simulations de la dynamique moléculaire des systèmes [MMBI/Fe(110)], [BI/Fe(110)] et [NNBI/Fe(110)].	166
V.3.2. Simulations de la dynamique moléculaire des systèmes [MMBI/Fe(110)/H2O], [BI/Fe(110)/H2O] et [NNBI/Fe(110)/H2O].	169
V.4. Conclusion.	172
Conclusion générale.	175

Introduction générale

Introduction Générale

Des problèmes nuisibles de corrosion en particulier bactérienne, due aux bactéries sulfurogènes et sulfato-réductrices (BSR), peuvent survenir dans de nombreux systèmes de l'industrie pétrolière. Les données statistiques rapportées indiquent que l'altération des pipelines par la corrosion entraîne des pertes économiques importantes en matières premières. Ces dernières sont également causées par les arrêts de fonctionnement récurrents. Nombreuses pertes humaines notables et écologiques très nuisibles sont induites par ce phénomène.

Selon l'étude IMPACT NACE International, le coût global de la corrosion est estimé à 2,5 billions de dollars américains, soit 3,4% du produit intérieur brut (PIB) mondial. La corrosion dans les champs pétroliers se produit à tous les stades, depuis les puits de fond jusqu'aux équipements de surface et aux installations de traitement.

En outre, les solutions corrosives (HCl et H₂SO₄) notamment la première, sont largement utilisées pour le nettoyage à l'acide industriel, l'acidification de puits de pétrole etc. Il est noté aussi que l'acier XC52 est largement utilisé pour les pipelines et qu'il est sujet à la corrosion vu son instabilité chimique dans les milieux acides.

De ce fait, la recherche de moyens adéquats efficaces, économiques et surtout écologiques de prévention et de protection des pipelines contre la corrosion acide reste l'objectif de nombreux chercheurs. Les moyens de protection électriques et électrochimiques utilisés telles que la protection cathodique par anode sacrificielle ou galvanique par courant ou tension imposés restent à usage limité. Ces techniques sont très coûteuses, difficiles à être utilisées dans certaines régions et non écologiques.

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion en particulier les substances non toxiques, ajoutés en phase liquide constitue le meilleur moyen de protection contre la corrosion dans de nombreux systèmes industriels, notamment dans l'industrie pétrolière. Les inhibiteurs organiques, notamment à base d'amines, sont très utilisés dans les procédés de raffinage du pétrole. Ils peuvent former une couche protectrice sur la surface du métal en s'adsorbant sur cette dernière par le biais de liaisons covalentes (adsorption chimique) et/ou électrostatiques (adsorption physique). En plus, les composés hétérocycliques contenant des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre sont largement utilisés. Les propriétés inhibitrices de corrosion de ce type de composé sont dues à la capacité des hétéroatomes à donner des électrons, à la planéité des hétérocycliques et à la délocalisation des électrons π des cycles aromatiques.

Les benzimidazoles non toxiques et leurs dérivés constituent de bons inhibiteurs pour l'acier doux en solutions acides. Selon la littérature, il est à noter que le benzimidazole et ses dérivés aromatiques (2-aryl-1-arylméthyl-1H-benzimidazole) n'ont pas été étudiés en tant qu'inhibiteurs de corrosion en milieu acide vis-à-vis de l'acier XC52.

Dans cet objectif, et dans le but de contribuer dans les différentes recherches relatives à la corrosion des aciers doux et à son inhibition dans les différentes solutions rencontrées dans le secteur du pétrole brut et du gaz naturel, nous avons effectué ce travail de recherche.

L'étude de la performance d'inhibition des composés préalablement synthétisés à savoir 1-Benzyl-2-phényl-1H-benzimidazole (BI), le 1- (4-Méthoxybenzyl) -2- (4-méthoxyphényl) -1H-benzimidazole (MMBI) et le 1- (4-Nitrobenzyl) -2- (4-nitrophényl) -1H-benzimidazole (NNBI) contre la corrosion de l'acier XC52 est réalisée dans une solution d'acide chlorhydrique 1M par polarisation électrochimique potentiodynamique, par spectroscopie d'impédance électrochimique et par le calcul quantique théorique de la densité fonctionnelle (DFT) ainsi que par la méthode de simulation de la dynamique moléculaire (SDM). Par les mêmes méthodes électrochimiques, l'efficacité du MMBI est examinée dans l'acide sulfurique 0.5M et dans une solution simulant le sol algérien (ST).

Les résultats électrochimiques sont confirmés par une analyse morphologique de surface faite par microscopie électronique à balayage (MEB). Vu qu'il est rapporté que les bactéricides commerciaux utilisés par SONATRACH à base d'amines quaternaires, d'imidazolines et de formaldéhyde semblent être inefficaces, ce travail est consacré aussi à l'analyse du pouvoir inhibiteur de quelques bactéricides industriels commerciaux utilisés dans les puits et collectes en présence de bactéries sulfatoreductrices (BSR).

Le manuscrit comporte cinq chapitres :

- Le premier présente un aperçu général sur les problèmes spécifiques à la corrosion dans l'industrie pétrolière ainsi que sur les modes de prévention particulièrement par les inhibiteurs. Il comporte également une étude bibliographique sur l'utilisation des benzimidazoles comme inhibiteurs de corrosion des aciers en milieu acide. Il décrit aussi des généralités sur les benzimidazoles ainsi que sur leurs propriétés et leurs applications.
- Le deuxième chapitre concerne les principes théoriques des techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales appropriées.

- Le troisième chapitre décrit la synthèse et la caractérisation par les méthodes spectroscopiques d'analyse des dérivés de benzimidazole étudiés.
- Le quatrième chapitre rassemble les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la substitution et l'effet du milieu sur le pouvoir inhibiteur des dérivés du benzimidazole préparés vis à vis de la corrosion de l'acier XC52. Certains de ces résultats ont été complétés par l'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB). Il élucide également les résultats préliminaires de l'étude du pouvoir inhibiteur de quelques bactéricides industriels commerciaux en milieu bactérien.
- Dans le cinquième chapitre sont donnés les résultats de l'étude théorique par DFT et SDM.

Enfin une conclusion générale élucidant l'essentiel des résultats trouvés couronne le manuscrit.

Chapitre I

Généralités et rappels bibliographiques

I. Généralités et rappels bibliographiques.

I.1. Introduction.

Les pipelines représentent un moyen de transport du pétrole et du gaz naturel relativement sécuritaire comparativement aux autres modes de transport. Le réseau de transport des hydrocarbures liquides et gazeux est constitué d'un ensemble de canalisations, de stations de pompage, de stations de compression et de parcs de stockage, assurant le transport des effluents issus des champs de production, d'un centre de stockage ou d'un dispatching, vers les pôles industriels de traitement et de liquéfaction, de transformation, d'exportation et d'alimentation du marché national.

Le réseau de transport en Algérie s'étend sur une longueur de 19623 km, dont 21 oléoducs, 16 gazoducs, 82 stations de pompage et de compression, 127 bacs de stockage de pétrole brut et de condensat et 2 centres de dispatching [1, 2]. Les gazoducs sont le moyen de transport du gaz le plus utilisé car ils sont fiables et rentables, composés de tubes d'acier de diamètre variant entre 50 centimètres et un mètre, soudés pour former une canalisation où la pression peut atteindre 1 000 lb/po² (livre-force par pouce carré) ou plus [3, 4]. Quant aux oléoducs ils sont de même nature destinés au transport du pétrole, dont la pression se situe entre 600 et 1000 (lb/po²).

Pour des raisons de sécurité et d'environnement, les gazoducs et les oléoducs peuvent être terrestres ou sous-marins et bien qu'ils soient protégés contre la corrosion par un revêtement, des ennuis graves dus à ce phénomène sont rencontrés. Des tronçons de gazoducs sont remplacés en permanence en raison de dommages catastrophiques produits par le flux de gaz naturel entraînant des pertes économiques élevées. Par exemple, l'un des plus grands problèmes de fonctionnement des conduites d'écoulement est leur corrosion douce.

Une des méthodes les plus courantes et plus économique de réduction de la corrosion dans les secteurs de l'industrie pétrolière/gazière, est celle d'utilisation des inhibiteurs de corrosion mélangés aux solutions acides des procédés de décapage, de nettoyage industriel à l'acide, de l'acidification des puits de pétrole et de gaz et de l'élimination des produits de rouille, de calamine et de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion utilisés dans les champs de pétrole/gaz sont des composés organiques fonctionnels fortement polaires, basés sur l'azote, tels que les amines, les amides, les imidazolines ou les sels d'ammonium quaternaires, et comprennent des sels de molécules d'azote avec les acides carboxyliques, les composés contenant de l'azote polyoxyalkylé, hétérocycliques azotés et composés contenant P, S et O [5].

Les dérivés de l'imidazoline constituent un groupe important de dérivés azotés qui s'adsorbent généralement sur la surface métallique. Au cours des deux dernières décennies, la recherche dans le domaine de la corrosion s'est orientée vers l'utilisation de molécules efficaces ayant un impact écologique négatif (non toxiques). Par conséquent, les molécules biologiques présentent un intérêt considérable comme inhibiteurs de corrosion possible. L'adsorption peut se produire par physisorption et/ou par chimisorption. Ce dernier mode peut se produire si l'inhibiteur contient des paires d'électrons libres, des liaisons multiples ou système de liaison p conjugué. Le processus d'adsorption, et par conséquent l'efficacité d'inhibition et même le mécanisme d'inhibition, dépend des caractéristiques électroniques et structurales de l'inhibiteur, la nature de la surface, la température et la pression de la réaction, la vitesse d'écoulement ainsi que la composition de l'environnement agressif [6].

I.2. Corrosion des pipelines.

Le XC52 est un acier au carbone doux généralement utilisé pour la fabrication de pipelines d'écoulement et de transition dans l'industrie pétrolière et gazière en tant que tubulaires de forage, conduites d'écoulement et pipelines de transport [5, 6]. Cependant, l'un des problèmes majeurs liés à son utilisation est sa faible résistance à la corrosion dans de tels environnements où la corrosion est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif [7].

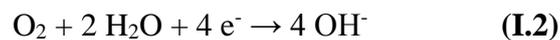
La corrosion des métaux en milieu aqueux est le plus souvent un phénomène électrochimique basé sur deux réactions :

- Une réaction anodique d'oxydation du fer :



- Une réaction cathodique de réduction d'un agent oxydant présent dans le milieu, oxygène dissous en milieu aéré, eau (H_2O ou H^+) en milieu désaéré.

- en milieu aéré basique ou neutre :



- en milieu acide :



L'apparition des problèmes de corrosion galvanique associés à l'utilisation de différents matériaux dissemblables dans des puits a suscité beaucoup d'attention.

Wilhelm [8] a rapporté que l'exemple le plus rencontré se compose d'une tubulure en alliage résistant à la corrosion en contact avec un tubage en acier de qualité inférieure. Une corrosion cavernueuse dans la zone occluse entre la tubulure et le tubage est observée.

Les pertes par corrosion, représentent une composante importante du pourcentage des pertes technologiques au cours du processus de transport par pipelines, ainsi qu'une considérable source de pollution du sol [8]. Le taux de corrosion dépend de la composition du fluide, par exemple du type d'huile, du rapport huile/eau, de la salinité de l'eau et de l'acidité de l'eau causée par le gaz carbonique (CO₂) et l'acide sulfureux (H₂S).

La corrosion interne et externe affecte de nombreux pipelines d'hydrocarbures. Elle est la cause principale de fuites et de ruptures de la canalisation. La corrosion induite par les microorganismes est responsable de 75% de la corrosion dans l'industrie pétrolière et de 50% des dégâts causés dans les pipelines et les conduits souterrains.

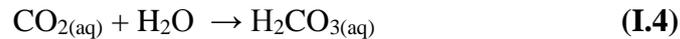
I.2.1. Corrosion interne.

Dans l'industrie pétrolière, la corrosion générale et localisée sont les types de corrosion les plus courantes. La corrosion interne est aussi le problème rencontré dans les conduites d'écoulement [6] principalement due à la fissuration par corrosion sous contrainte. Martinez et coll. [9] prétendent que la combinaison de la corrosion et de l'érosion est le principal problème dans la détérioration des tuyaux dans l'industrie pétrolière.

Ce type de corrosion dépend principalement de la composition de l'huile. La corrosion par le dioxyde de carbone, communément appelée corrosion douce ou « *Sweet corrosion* », est l'une des formes de corrosion les plus graves dans l'industrie de la production et du transport des gaz et des hydrocarbures [3, 4]. Les conditions défavorables dans les parois des tuyaux en acier sont dues à la forte concentration d'agents corrosifs présents dans le flux gazeux, tels que le CO₂, le H₂S, le calcium et les composés chlorés qui favorisent la détérioration du tuyau en acier, principalement en raison de l'érosion-corrosion. En plus, la présence d'eau salée condensée à l'intérieur du pipeline aggrave le processus de corrosion.

Les variables, telles que le débit, la pression et la conception du pipeline peuvent interagir pour créer un effet synergique de corrosion et d'usure érosive de la pipe. Le CO₂ est normalement présent dans les réservoirs de gaz naturel profond et il pourrait être présent dans le pétrole en raison de son injection dans le réservoir pour forcer le pétrole à s'écouler plus facilement pour une récupération assistée du pétrole. Il y a de nombreuses variables associées au processus de corrosion au CO₂, y compris le pH, la température, la pression, le régime d'écoulement, la composition de l'acier, l'inhibiteur, la composition chimique de la saumure,

la nature des films de surface ...etc. La dissolution du CO₂ dans l'eau produit de l'acide carbonique.



D'où le nom « corrosion acide ». Les produits formés sont principalement le CaCO₃ et le FeCO₃.

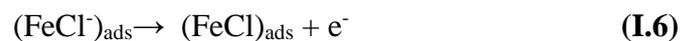
I.2.2. Corrosion externe.

Dû à l'environnement agressif, plusieurs raisons pour lesquelles la corrosion est présente sur les surfaces externes des pipelines sont notées.

I.2.2.1. Corrosion en milieux acides.

Les solutions acides sont généralement utilisées pour le décapage, le nettoyage industriel à l'acide, le détartrage acide, l'acidification du pétrole...etc. [9-14]. Généralement on utilise des acides fortement concentrés, entre 5 et 28% en poids, qui rendent l'environnement très corrosif pour les aciers doux, au carbone et faiblement alliés. Des acides chlorhydrique, fluorhydrique, acétique ou formique sont injectés dans les puits pendant le processus de stimulation acidifiante et provoquent de sérieux problèmes de corrosion [7].

Le choix de l'acide pour une situation donnée dépend des caractéristiques du réservoir souterrain et de l'intention spécifique du traitement. Parmi divers acides, l'acide chlorhydrique (HCl) est largement utilisé pour stimuler les réservoirs à base de carbonate comme la pierre à chaux et la dolomite. L'HCl est un milieu agressif fort pour l'équipement des puits de pétrole et de gaz [14, 15].



L'évolution de l'hydrogène cathodiquement suit les étapes suivantes :



I.2.2.2. Corrosion dans le sol.

La corrosion de l'acier dans le sol est un phénomène complexe, avec une multitude de variables impliquées. Parmi ces dernières qui affectent le taux de corrosion de l'acier dans le sol on cite l'eau, le degré d'aération, le pH, le potentiel redox, la résistivité, les espèces ioniques solubles et l'activité microbiologique. Le sol est un système hétérogène de matériaux poreux où l'espace entre les particules étant chargé d'eau ou de gaz [16]. La corrosion des structures en acier dans le sol est un problème important en raison de la contamination du sol causée par la défaillance des pipelines et d'autres structures. Il est bien connu que l'oxydation de l'acier est lente lorsqu'il est enterré dans des sols aérés avec un pH neutre et une résistivité élevée, c'est-à-dire du sable et du gravier. Alors que, dans des sols mal aérés avec un pH acide et une faible résistivité, l'oxydation est rapide [17, 18].

Les sols sablonneux sont considérés comme moins corrosifs vu qu'ils se caractérisent d'une résistivité élevée. Les sols argileux, en particulier ceux qui sont contaminés par de l'eau salée, se situent à l'opposé du spectre ($<1000 \mu\text{m}$). Le paramètre résistivité du sol, très largement utilisé en pratique, est généralement considéré comme variable dominante en l'absence d'activité microbienne [16].

Dans la littérature, différentes approches expérimentales ont été suggérées pour étudier le processus de corrosion dans les sols. D'une part, des mesures de perte de poids avec des coupons enterrés immergés à différentes profondeurs et conditions d'humidité ont été utilisées. D'un autre côté, les techniques électrochimiques sont généralement les plus utilisées pour établir ces effets [18-21].

La corrosion d'un métal dans un sol résulte de la formation de piles galvaniques ou de concentrations. La présence d'oxygène à la surface du métal dépend de la structure du sol : son épaisseur, sa porosité et plus particulièrement son taux de saturation en humidité.

I.2.2.3 Corrosion en milieux marins.

L'eau de mer contient de nombreux sels minéraux, des gaz dissous, notamment le dioxygène (O_2), des bactéries et d'autres organismes unis ou pluricellulaires, des matières en suspension et des sédiments qui parfois lui confèrent une grande turbidité. Les principaux ions dissous dans une eau de mer sont : Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^- , Br^- , H_2BO_3^- , CO_3^{2-} et F^- [22].

Les infrastructures portuaires en milieu marin constituées d'aciers non alliés sont exposées à deux types de corrosion : la corrosion généralisée (uniforme) et la corrosion localisée (caverneuse ou par piquûre) [23].

Dans ce cas la réaction de dissolution du fer provoque l'accumulation de Fe^{2+} dans le milieu confiné. En parallèle, les ions Cl^- de l'eau de mer vont se concentrer au niveau de l'interstice. La réaction des ions ferreux avec l'eau produit alors l'hydroxyde ferreux et l'acide chlorhydrique :



Le milieu confiné dans la crevasse tend donc à s'acidifier (la diminution du pH au sein de la cavité) d'où l'accélération de la dissolution anodique. Ce phénomène est donc qualifié d'auto-catalytique.

I.2.3. Facteurs de la corrosion pétrolière.

Les produits pétroliers et gaziers contiennent des composés tels que le CO_2 , le H_2S , l' O_2 , le H_2O , le Cl^- et certains acides organiques et bactéries. Toutes ces substances influent sur la corrosion des aciers au carbone (**Figure I.1**).

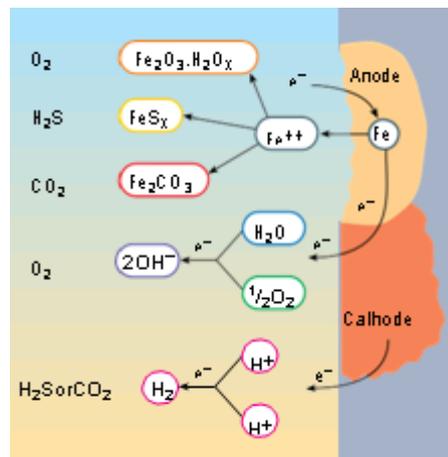


Figure I.1 : Corrosion dans les pipelines.

I.2.3.1. L'oxygène.

L'infiltration de l'oxygène dans les environnements acides a un impact négatif et néfaste, souvent associé à la corrosion localisée et compliquant davantage la corrosion acide. Les mécanismes généraux de la corrosion en environnements acides ont été bien étudiés. Il est démontré que la présence d' O_2 pourrait affecter la corrosion acide de plusieurs façons soit par formation de divers composés soufrés oxydés soit par des hydroxydes dus à la réduction de l'oxygène en milieu aqueux [24].

I.2.3.2. La salinité.

De nombreux problèmes de corrosion se posent dans les conduites en raison de l'agressivité des liquides qu'elles transportent (**Figure I.2**).

Ces derniers contiennent du pétrole, une quantité considérable d'anions sulfates, du soufre et des concentrations de chlorures très élevées [25]. L'accroissement de la salinité induit une augmentation de la mobilité des ions au sein de la solution d'où l'élévation de la conductibilité. Ainsi la circulation du courant est rendue facile d'où une agressivité de plus en plus grande. Alors que, l'augmentation de la salinité au-delà d'une certaine limite engendre une difficulté de déplacement des ions au sein de l'eau. Ces derniers sont gênés par des effets de friction. Ceci engendre une difficulté dans le transport du courant d'où une chute de l'agressivité. Il est ainsi normal de constater que des eaux trop salines sont moins corrosives que des eaux faiblement salines. De plus, l'augmentation de la salinité d'une eau est accompagnée par une réduction de la solubilité de gaz dont certains ont un caractère agressif tels que l'oxygène et le dioxyde de carbone [26].

En outre, les bactéries en particulier les Sulfato-Réductrices (BSR) ne survivent pas à une salinité supérieure à 200 g.l^{-1} .

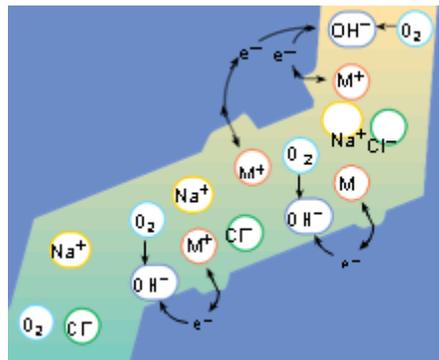


Figure I.2 : Action électrochimique des sels.

Les cations et les anions présents dans une solution de sol simulée peuvent diminuer la résistance de cette dernière. L'influence des ions sur l'agressivité de l'électrolyte de corrosion peut résider dans leurs rayons et leur énergie d'adsorption. Les ions de rayon court peuvent être adsorbés à des sites spéciaux de la surface des électrodes, conduisant ainsi à une densité de courant de corrosion plus élevée. Les ions ayant un rayon plus court et une énergie d'adsorption élevée peuvent préférentiellement être adsorbés sur les sites spéciaux de la surface des électrodes en acier au carbone, ce qui entraîne une densité de courant de corrosion plus élevée. L'agressivité inférieure des cations à celle des anions réside dans la capacité de leur précipitation à la surface de l'électrode en acier au carbone et par conséquent inhibent sa vitesse de dissolution [27].

I.2.3.3. Les micro-organismes.

La corrosion associée aux microorganismes a été reconnue depuis plus de 50 ans et pourtant l'étude de l'influence microbiologique sur la corrosion (MIC) est relativement nouvelle. La MIC peut se produire dans des environnements divers et dans des atmosphères humides. L'encrassement biologique des systèmes d'eau industriels est le phénomène où les surfaces en contact avec l'eau sont colonisées par des microorganismes, qui sont omniprésents dans notre environnement [28].

Les procaryotes (organismes dont la cellule ne possède pas de noyau) représentent la plus grande majorité des espèces biologiques sur terre. Ils sont impliqués dans les cycles du soufre et du fer [29].

I.2.3.3.1. La microflore liée au cycle du soufre.

Le soufre se trouve naturellement en grande quantité, lié à d'autres éléments sous forme de sulfures et de sulfates. Il se présente sous forme libre près des sources chaudes et dans les régions volcaniques. Les réservoirs de soufre mobile sont l'atmosphère, les lacs et les rivières, les sols et les végétaux terrestres, les océans et leurs sédiments ainsi que la biosphère marine. Le cycle du soufre est un cycle biologique majeur et complexe. Dans la nature, les deux parties du cycle du soufre, aérobie et anaérobie, sont en général superposées et se complètent. En anaérobiose, le cycle du soufre est entièrement microbien. Le sulfure provient de la réduction des sulfates ou du soufre par les bactéries sulfato-réductrices, de la réduction des thiosulfates par les bactéries thiosulfato-réductrices et de la décomposition bactérienne des protéines soufrées [30].

a) Bactéries Sulfato-Réductrices (BSR).

Les bactéries sulfato-réductrices sont celles qui ont été et sont encore les plus étudiées dans le domaine de la biocorrosion des aciers. En particulier, les sulfures générés par les bactéries réduisant les sulfates (BSR) pourraient être responsables jusqu'à 80% de tous les dommages causés par la corrosion des machines d'exploitation et des champs pétroliers induisant ainsi de graves pertes économiques [31-33].

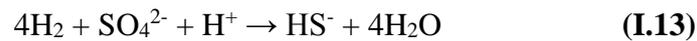
Les bactéries sulfato-réductrices représentent un groupe de bactéries anaérobies [34]. Il existe de nombreuses molécules organiques pouvant être utilisées comme source de carbone et d'énergie par les BSR, telles que le lactate, le pyruvate, le malate ou certains alcools primaires simples [35]. La capacité d'oxydation des substrats permet de classer les BSR en deux groupes [36]:

- *Desulfovibriodesulfuricans* ou *Desulfomaculumnigrificans*.

- *Desulfobacterium autotrophicum*, *Desulfomonas* ou *Desulfobacter*.

L'oxydation complète du substrat carboné par ces dernières aboutit à la formation du CO_2 alors qu'elle est incomplète et s'arrête au stade de l'acétate ou propionate pour la première catégorie.

En effet, les BSR peuvent utiliser le sulfate, le thiosulfate, le sulfite, le soufre élémentaire mais aussi les nitrates et les nitrites. En plus de ces capacités métaboliques, certaines BSR sont aussi aptes à réaliser des fermentations. Le métabolisme des BSR conduit à la génération de sulfures (**Figure I.3**) selon la réaction suivante :



Au pH de l'eau de mer, l'espèce HS^- prédomine et ces ions sulfures précipitent avec les ions ferreux en sulfures de fer selon la réaction suivante :



Le FeS ainsi formé catalyse la réduction du proton ou de l'eau sur la surface du matériau en hydrogène moléculaire créant des zones cathodiques à côté de zones anodiques composées de fer (Fe) conduisant à une pile galvanique qui provoque la formation de piqûres à la surface du métal. La corrosion dépend de l'uniformité du dépôt de FeS, de son état cristallin, de la nature de l'acier, des défauts de surface de l'acier...etc.

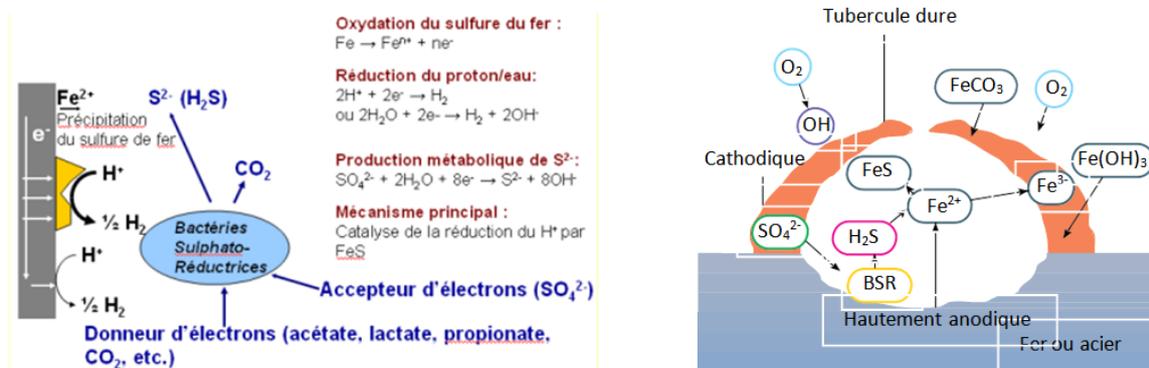


Figure I.3 : Mécanisme de corrosion par précipitation des sulfures de fer par les BSR [37].

Il est démontré qu'en présence de BSR utilisant le sulfate comme accepteur terminal d'électrons, la vitesse de corrosion peut se stabiliser à quelques mm par an tandis qu'elle atteint 1 cm par an, si ces bactéries utilisent du thiosulfate.

b) Bactéries Thiosulfato-Réductrices (BTR).

La thiosulfato-réduction apparaît comme un facteur de risque majeur en biocorrosion, ce qui conforte en partie le modèle de l'autorégulation du pH, qui prévoit (en théorie) une pile différentielle plus forte dans le cas du thiosulfate que dans celui du sulfate. La présence de ces bactéries dans divers lieux corrodés est attestée par l'odeur particulière que dégagent les sulfures accumulés [38].

c) Bactéries sulfo-oxydantes (BSO).

Les micro-organismes sulfo-oxydants comprennent des bactéries chimiolithotrophes (qui tirent leur énergie de l'oxydation d'un substrat minéral) et des bactéries photosynthétiques (qui utilisent la lumière comme source initiale d'énergie). Ces deux groupes bactériens ont pour particularité d'assimiler le carbone du CO₂ tout en oxydant des composés minéraux tels que les sulfures, le soufre élémentaire, le thiosulfate ou le sulfite, afin de générer de l'énergie. Il est possible de trouver des bactéries sulfo-oxydantes (BSO) dans des milieux allant de la saturation en oxygène jusqu'à l'anaérobiose [39].

I.2.3.3.2. La microflore liée au cycle du fer.

Les microorganismes associés au métabolisme du fer constituent le deuxième groupe le plus fréquemment cité dans les phénomènes de biocorrosion des aciers. On y retrouve les bactéries ferro-oxydantes (BFO) et les bactéries ferri-réductrices (BFR).

a) Bactéries ferro-oxydantes (BFO).

L'oxydation chimique de l'ion ferreux en solution dépend du pH et de la concentration en oxygène : le taux d'oxydation augmente lorsque le pH et la concentration en oxygène augmentent. A un pH acide (pH < 4), l'oxydation chimique de l'ion ferreux n'est plus significative et l'ion ferreux est alors oxydé en ion ferrique par les BFO acidophiles pour obtenir l'énergie nécessaire à leur croissance [40].

b) Bactéries ferri-réductrices (BFR).

Des communautés bactériennes aéroanaérobies facultatives ou anaérobies strictes, les BFR, utilisent le Fe (III) comme accepteur d'électrons pour leur respiration. Les donneurs d'électrons sont nombreux tels que les produits de fermentation (hydrogène, acétate, lactate, alcools...), les acides organiques, les acides gras à longue chaîne ou encore les composés aromatiques. Ces derniers peuvent provenir de la décomposition de la biomasse végétale [41, 42].

La présence de BFR pourrait modifier localement la couche de rouille, ce qui initie la création de zones anodiques et induit une différence de potentiel électrochimique propice au développement d'un processus de corrosion localisée [43].

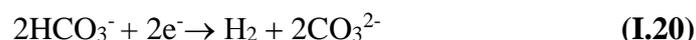
I.2.3.4. Le CO₂.

L'un des environnements les plus fréquents et les plus agressifs dans l'industrie pétrolière est un fluide contenant de fortes concentrations de chlorures contenant du dioxyde de carbone, ce qui entraîne une corrosion au CO₂. De nombreuses variables cités ci-dessus sont associées au processus de corrosion par le CO₂. La dissolution du CO₂ dans l'eau produit de l'acide carbonique corrosif pour l'acier au carbone [5].

En effet, la présence de CO₂ dans l'atmosphère va entraîner l'apparition d'ions carbonate et hydrogénocarbonate suite aux réactions suivantes :



Les réductions de l'eau (I.2) et du proton (I.3) sont les réactions cathodiques probables. Cependant, il est rapporté que le courant de dégagement cathodique de H₂ sur les aciers est plus élevé dans une solution contenant du CO₂ dissous que dans une solution d'acide fort de même pH [44, 45]. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence d'acide carbonique et d'ions hydrogénocarbonates qui peuvent être réduits directement à la surface de l'électrode selon les réactions suivantes [45, 46] :



Le principal produit de corrosion observé lors de la corrosion en milieu CO₂ est la sidérite (FeCO₃). Elle se forme lorsque la dissolution anodique du fer est couplée à la présence d'ions carbonates dans la solution, selon la réaction suivante :



I.2.3.5. Le H₂S.

Le H₂S très soluble dans l'eau, est 200 fois plus soluble que l'oxygène et trois fois plus que le CO₂ à pression atmosphérique et à température ambiante. Le H₂S corrode l'acier et forme diverses formes de sulfure de fer qui entraînent une corrosion par piqûres [24].

La corrosion en milieu pétrolier est également liée le plus souvent à la présence d'hydrogène sulfuré. Comme H_2S est plus soluble mais moins acide que CO_2 , le pH final de la solution aqueuse est très proche pour une même pression partielle de H_2S ou de CO_2 .

Les produits de la corrosion généralisée sont des sulfures de fer qui, en général, ont un caractère assez protecteur. Il ressort des nombreuses études effectuées à ce sujet, que les vitesses de corrosion augmentent avec la teneur en H_2S du moins sur des périodes courtes [47-49]. Cette augmentation serait principalement due à une accélération de la réaction cathodique de réduction de l'hydrogène [49]. En phase aqueuse, H_2S peut conduire à la formation de deux espèces dissoutes (HS^- et S^{2-}) et la production de deux protons selon les équations suivantes :



Sachant que ces réactions ont un effet tampon limitant l'augmentation du pH interfacial, elles peuvent jouer un rôle indirect sur la réduction du proton.

Notons que certains auteurs proposent des réactions alternatives et/ou parallèles aux précédentes qui conduisent à la formation du dihydrogène [50, 51]. Selon Kittel [52], il s'avère que l'effet de H_2S sur la vitesse de corrosion est essentiellement de nature électrochimique (Eq. I.17 et I.18) et non chimique (Eq. I.15 et I.16).



ou encore



Cependant, les vitesses de corrosion en présence de H_2S sont intimement liées aux produits de corrosion formés. En effet, la présence de sulfures en solution est très discutée car bien que la solution soit très corrosive, les sulfures permettent de former dans la plupart des cas une couche protectrice [53].

D'autre part les sulfures pourraient favoriser la repassivation aux défauts de la couche préexistante. Ce dernier point est illustré par la **figure I.4**. Les auteurs proposent que l'accélération initiale de la corrosion dans les pores (et autres défauts) de la couche de magnétite-sidérite induite par les ions sulfures permet la formation rapide de FeS dans ces pores, augmentant en fin de compte le caractère protecteur de la couche de produits de corrosion [54].

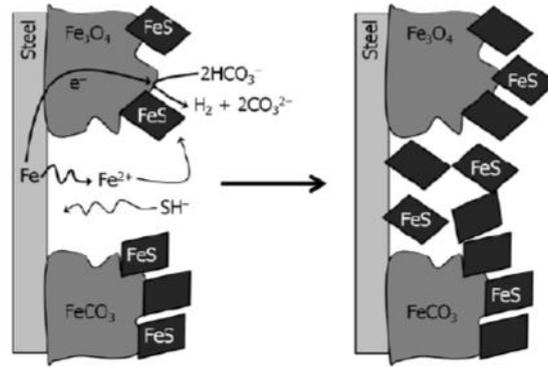


Figure I.4 : Schéma illustrant l'accélération de la corrosion dans les pores de couche de sidérite/magnétite et la passivation partielle des pores par accumulation de mackinawite (FeS_{1-x}).

I.2.4. Paramètres physico-chimiques de la corrosion pétrolière.

I.2.4.1. Le pH.

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu. Ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La présence des substances chimiques telles que: CO₂, H₂SO₄, HCl, H₂S,...etc, conduit à une acidification de l'eau contenue dans le brut. Lorsque, le pH est dans le domaine acide (pH < 4), en plus de la réduction d'oxygène (milieu aéré), la formation d'hydrogène devient une réaction cathodique supplémentaire. Le film d'oxyde ferreux est dissous et la vitesse de corrosion augmente. Alors que, dans la zone de pH intermédiaire, soit 4 à 10, le taux de corrosion est presque constant, un dépôt d'oxyde ferreux poreux, peu dense et soluble, recouvre la surface métallique. Il est continuellement renouvelé par le processus de corrosion. Si le pH est élevé (pH > 10.5), la vitesse de corrosion chute encore. Un film d'oxyde ferreux protecteur se forme à la surface du fer, qui ne se dissout qu'à pH encore plus élevé, en raison de la transformation du fer en espèces type anionique telles que HFeO²⁻.

I.2.4.2. La température.

Etant donné que les micro-organismes peuvent être considérés comme des catalyseurs d'un phénomène de nature électrochimique dit corrosion dans l'industrie pétrolière, la température et la lumière à côté de la composition du biotope et l'état du matériau sont des paramètres qui conditionnent la biocorrosion.

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue la stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. Cependant cette influence diffère selon le milieu corrosif dans lequel se trouve le

matériau [55]. La viscosité peut affecter la circulation des ions et la diffusion. La solubilité de certains produits de la réaction peut être affectée par la température [56].

Le développement et la croissance des bactéries est lui aussi fonction de la température. A titre d'exemple la température du développement des BSR est de 30 à 40°C pour les mésophiles et de 55°C pour les thermophiles [57].

La température affecte la corrosion de plusieurs façons. Si la vitesse de corrosion est dirigée complètement par le processus élémentaire de l'oxydation du métal, la vitesse de corrosion augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la température. Cette relation se traduit par l'expression d'Arrhenius [58, 59].

I.2.5. Synthèse bibliographique sur la corrosion dans les installations pétrolières.

Le problème de l'industrie pétrolière c'est la corrosion, Des études antérieures ont été faites pour mieux comprendre ce majeur problème.

Le comportement de l'acier faiblement allié de pipeline vis-à-vis de la corrosion a été étudié par effet du temps d'immersion pour refléter la microstructure du matériau testé et la caractérisation de la morphologie de la corrosion [60-62]. Une méthode de simulation numérique est adoptée pour analyser les effets de trois types de géométries de défauts, ((1) un seul défaut sur la surface interne, (2) un seul défaut sur la surface externe et (3) un double défaut coaxial sur la surface interne et la surface externe)), sur la résistance résiduelle de tubes en acier X60 corrodés et sur la répartition équivalente des contraintes et des déformations plastiques de la zone de défauts locaux. Les résultats montrent que la géométrie des défauts exerce des effets évidents sur la distribution contrainte-déformation [63].

Des études antérieures sur le comportement à la corrosion de l'acier de pipeline X80 à diverses fréquences CA a été étudié dans une solution de carbonate/bicarbonate. Une nouvelle compréhension de la corrosion CA de l'acier en milieu alcalin est proposée. La diminution de la fréquence CA déplace négativement le potentiel de corrosion et augmente le taux de corrosion de l'acier, ainsi les piqûres de corrosion se produisent plus facilement. Le courant alternatif superposé décale le potentiel de piqûre critique et dégrade la passivité de l'acier.

Le courant alternatif réduit la compacité et l'uniformité du film passif formé sur l'acier et augmente la possibilité de rupture du film, ainsi que l'épaisseur du film [64, 65].

Les gazoducs en acier sont exposés à l'extérieur aux dommages causés par les phénomènes de corrosion et de fissuration de la surface. Il s'agit du principal mécanisme de dégradation des revêtements et de la protection cathodique susceptibles de réduire l'intégrité structurelle des gazoducs de transport de gaz enterrés, où l'agressivité du sol et l'activité bactérienne apparaissent. Le phénomène de corrosion est accentué par l'influence des paramètres des sols tels que la résistivité, le pH, la température, la teneur en humidité et la composition chimique des électrolytes contenus dans le sol. Les paramètres du sol influencent le comportement à la corrosion de l'acier des pipelines [66-68].

Dans l'industrie pétrolière, les BSR et les BTR sont les micro-organismes corrosifs les plus souvent rencontrés. Les dégradations des aciers ont lieu le plus souvent sous forme de cratères sous les zones d'accrochage du biofilm. La corrosion peut atteindre des vitesses de 10 à 15 mm/an notamment lorsque les BTR sont présentes.

Les organismes vivants se nourrissent d'éléments du milieu et rejettent des produits qui modifient les réactions cathodiques ou anodiques dans le processus de corrosion. Le film protecteur de surface est ainsi modifié engendrant des conditions corrosives en produisant des dépôts.

Les BSR peuvent bien pousser dans le sol et se fixer à la surface de l'acier, ce qui entraîne une corrosion microbiologique (MIC) de l'acier. Les BSR sont capables d'accélérer remarquablement la corrosion de l'acier. Une augmentation de la teneur en eau dans le sol favorise la croissance des BSR, augmentant l'épaisseur du biofilm formé sur la surface de l'acier et accélérant la MIC en acier [69, 70].

H.R. Vanaei [71] a examiné les formes courantes de corrosion des pipelines, les outils ILI de pointe et les modèles de taux de croissance de la corrosion. Les formes courantes de corrosion des pipelines présentées dans cet article sont la corrosion uniforme / générale, la corrosion par piqûre, la corrosion par cavitation et l'érosion, la corrosion par courant parasite et la corrosion sous influence microbactérienne (MIC).

L'effet de l'injection de nitrates sur la communauté microbienne a été évalué dans le cadre de la production de l'industrie pétrolière en mer, mais n'a pas été étudié sur terre, comme dans les champs pétroliers algériens. Dans ce contexte, Gana et coll. [72] ont mis le premier rapport sur l'utilisation des nitrates dans la lutte contre la corrosion dans l'industrie pétrolière algérienne.

Comme la protection cathodique est très souvent utilisée pour confronter la corrosion des installations pétrolières, une corrosion interne peut avoir lieu. En effet, si la partie de

conduite non protégée cathodiquement est en contact avec le sol, le courant de protection rentre dans cette partie de conduite, contourne le joint isolant par le liquide conducteur, ce qui provoque une corrosion interne au point de sortie du courant. Cette corrosion est généralement rapide (une conduite de 6 mm d'épaisseur peut se percer en un mois). Pour éviter le saut de courant à travers le liquide conducteur, il est souvent nécessaire d'installer des manchettes isolantes [73].

La corrosion des aciers au carbone faiblement alliés par le dioxyde de carbone dissous dans l'eau se manifeste sous plusieurs formes : corrosion généralisée et localisée à savoir :

- La corrosion par piqûre qui apparaît dans des conditions de faible vitesse de circulation et pour des températures proches du point de rosée de l'eau.
- La mesa attack qui apparaît lorsqu'il y a instabilité lors de la formation de la couche de carbonate de fer et pour des vitesses de circulation faibles ou moyennes du fluide.
- L'érosion est provoquée par des turbulences hydrodynamiques.

En milieu CO_2 , il est également admis que la présence d' H_2S diminue fortement la vitesse de corrosion généralisée (lorsque $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{CO}_2} > 1/19$). Avec H_2S dissous dans l'eau, les vitesses de corrosion généralisée sont assez faibles ($< 70 \mu\text{m/an}$) et la spécification d'une surépaisseur de corrosion des équipements en acier au carbone est généralement préconisée.

L' H_2S ($p_{\text{ka}} = 7.24$) étant plus soluble mais moins acide que CO_2 , ($p_{\text{ka}} = 6.4$) on pourra finalement retenir que le pH d'une solution saturée en H_2S est très similaire à celui qui serait obtenu en saturant cette même solution avec CO_2 [74].

Selon M. Singer et coll. [75], en présence de CO_2 et de H_2S , la nature des produits de corrosion qui se forment à la surface des aciers dépend essentiellement de la teneur en H_2S du mélange et de la température.

I.3. Lutte contre la corrosion pétrolière.

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ainsi dans l'industrie notamment pétrolière, l'accent est mis sur les économies de coûts et la recherche constante de nouvelles technologies et de solutions innovantes pour prolonger la durée de vie des infrastructures existantes tout en réduisant leur impact sur l'environnement.

I.3.1. Protection par revêtement.

Les revêtements de protection fonctionnent à la fois par effet de barrière et par effet sacrificiel (cas des revêtements métalliques, des peintures riches en zinc,..) [76].

L'inhibition de la corrosion de deux composés azolés fonctionnels mercapto comprenant le mercaptobenzimidazole (MBI) et le 2-mercaptobenzoxazole (MBO) pour l'acier doux dans une solution de NaCl 1M a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats du brouillard salin ont révélé une protection améliorée contre la corrosion par des revêtements formulés avec du MBI et du MBO [77].

Le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) a été évalué pour atténuer la biocorrosion de l'acier inoxydable conventionnel (SS), grade AISI 304, exposé à l'eau de mer naturelle. Le PEDOT a été obtenu par voie électrochimique sur l'acier et les coupons revêtus ont été immergés dans une installation d'exposition à flux continu alimentée en eau de mer fraîche. Les résultats obtenus indiquent que le PEDOT retarde la croissance du biofilm sur la surface en acier modifiée d'au moins 35 jours, produisant une communauté bactérienne moins variable au fil du temps par rapport à la surface en acier non revêtue. De plus, le PEDOT conserve la stabilité électrochimique tout au long de l'exposition, ce qui est principalement attribué aux propriétés intrinsèques du polymère conducteur [78].

Différents revêtements époxy incorporés avec différentes additions allant jusqu'à 0,78% en polyaniline (PANI) ont été fabriqués. Les mesures ont prouvé que ces revêtements avaient d'excellentes propriétés mécaniques et offraient une bonne protection contre la corrosion, ce qui est supérieur aux revêtements époxy classiques. Les résultats ont également indiqué que le PANI peut être considéré comme une alternative appropriée pour remplacer les pigments anticorrosifs inorganiques dangereux actuellement utilisés dans les formulations de revêtements [79].

La polymérisation électrochimique du polythiophène (PTh), du polypyrrole (PPy) et du polyterthiophène (PTTh) a été étudiée sur une électrode en acier doux (MS). Les revêtements multicouches, consistant en des combinaisons des polymères conducteurs PTh et PPy, ont également été étudiés sur une électrode en acier doux. Tous les films polymères protègent le substrat contre la corrosion, mais le revêtement bicouche PPy/PTh offre la meilleure efficacité de protection dans tous les acides utilisés, atteignant 97% dans une solution d'acide phosphorique [80].

I.3.2. Protection cathodique.

La technologie de protection cathodique (PC) pour les pipelines était considérée au début des années 1990 comme une technologie « mature » dans l'industrie pétrolière. Les trois réactions importantes sont la dissolution du fer, la réduction de l'oxygène et l'évolution de l'hydrogène.

La disponibilité de l'oxygène est la réaction la plus importante car la réaction est contrôlée par transfert de masse. La réaction cathodique détermine le taux de corrosion des structures non protégées et détermine également la densité de courant pour la protection cathodique.

Les principaux paramètres à prendre en compte sont : le type de matériaux, le soudage, le revêtement/conditions de surface, l'O₂ contenu, la coulée, la température, le pH/dépôt calcaire et la pression hydrostatique.

S. Eliassen [81] a donné de nouveaux concepts de protection cathodique des pipelines pour réduire la fragilisation par l'hydrogène qui induit le craquage (HISC) de l'acier inoxydable de haute résistance. Les interférences CA sur les structures métalliques ont constitué un défi majeur pour les services opérationnels des services publics dans le monde entier. En raison de l'installation fréquente de pipelines métalliques dans le couloir de distribution d'énergie des lignes de transport, le problème des interférences CA est important.

Un domaine de recherche majeur est le développement d'un potentiel de protection cathodique (PC) optimal pour protéger le pipeline en présence de CA. T.H. Shabangu et coll. [82] ont étudié l'influence de la variation du potentiel alternatif sur la nature de la stabilité de certains potentiels de PC. Une partie des potentiels de PC a été réalisée à l'aide de petits bancs d'essais expérimentaux dérivés de la situation réelle de l'emprise pipeline-ligne électrique. Un résultat prometteur a été observé lorsqu'un PC de -1150 mV est appliqué à l'éprouvette en acier.

Ibrahim M. Gadala et coll. [83] ont utilisé des simulations numériques pour étudier l'influence de l'aération sur la conception de la corrosion externe et de la protection cathodique des aciers de pipeline enterrés. Les formulations théoriques sont fusionnées de manière unique avec des expériences de corrosion conduites sur des échantillons d'acier de pipeline, améliorant considérablement les résultats de la simulation. L'effet des fluctuations potentielles de la protection cathodique sur la corrosion par piqûre du X100, acier de pipeline, est étudié par Mingjie Dai et coll. [84]. Les résultats montrent que la corrosion par piqûre peut se produire sur l'acier à polarisation cathodique et principalement sur la matrice en acier plutôt que sur des inclusions non métalliques.

Les signaux électromagnétiques (EM) à basse fréquence générés par des réseaux d'infrastructures techniques tels que les lignes électriques, les pipelines ou les chemins de fer peuvent constituer un moyen peu coûteux et efficace pour effectuer un sondage EM en profondeur des quelques kilomètres supérieurs de la Terre.

Tobias Lindau et coll. [85] rapportent les tentatives d'utilisation des signaux émis par un système de protection cathodique à courant imposé (PCCI) d'un segment de gazoduc de 35 km de long dans le nord-ouest de l'Allemagne.

I.3.3. Protection par les inhibiteurs.

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est actuellement la méthode la plus courante de protection contre la corrosion dans toutes les installations pétrochimiques du monde. Selon les dernières données, 3,7 milliards de dollars sont dépensés chaque année pour atténuer la corrosion dans l'industrie pétrolière et gazière. La combinaison optimale de réducteurs de traînée (exhausteurs de flux) et d'inhibiteurs de corrosion notamment organiques est un moyen efficace d'augmenter la production du pétrole et de prolonger considérablement la durée de vie des pipelines [86].

La protection anticorrosion par inhibiteurs repose principalement sur la modification de la surface métallique par adsorption de molécules d'inhibiteurs et la formation subséquente d'une couche protectrice. Les inhibiteurs sont généralement testés dans l'intervalle de concentration de 50 à 200 ppm dans l'électrolyte et en présence de CO₂ et de H₂S en conditions statique et dynamique [7, 10, 57, 73-76, 86-89]. Un seuil H₂S/CO₂ d'environ 100 ppm a été déduit, en dessous duquel la corrosion localisée s'est produite. Il existe parfois, une relation entre la concentration en ions chlorures d'une solution et la concentration en ions inhibiteurs nécessaires à la prévention de la corrosion, de type $\log [Cl^-] \propto \log [\text{inhibiteurs}]$ [90].

I.3.3.1. Les inhibiteurs organiques utilisés dans la protection des pipelines.

Les inhibiteurs de corrosion typiques utilisés dans les applications pétrolières/gazières sont organiques. Presque toutes les molécules organiques utilisées sont des composés fortement polaires, dont beaucoup sont à base d'azote, comme les amines, les amides, les imidazoles ou les sels d'ammonium quaternaire, et des composés qui contiennent des acides carboxyliques, de l'azote polyoxyalkylé, des hétérocycliques azotés [5]. Ils sont en général constitués par une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'une ou plusieurs fonctions polaires à base d'azote, de soufre ou d'oxygène qui leur permet de s'adsorber sur la surface du métal par des forces électrostatiques ou chimisorption [7]. Les inhibiteurs organiques sont généralement identifiés comme des substances filmantes. Ils agissent par formation d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif par adsorption sur la surface métallique.

L'un des premiers inhibiteurs utilisés dans la production pétrolière est le formaldéhyde additionné à des composés inorganiques comme les chromates ou les polyphosphates [91].

A peu près 90 % des inhibiteurs utilisés actuellement dans l'industrie pétrochimique sont des composés organiques azotés avec de longues chaînes hydrocarbonées (généralement C18) [92].

Parmi les propriétés les plus recherchées de ces molécules organiques en plus de leur stabilité thermique, c'est leur solubilité dans l'eau et leur disponibilité à prix bas en plus de leur non toxicité. Par exemple, l'imidazole peut être transformé en un inhibiteur soluble dans le pétrole si un acide de haut poids moléculaire et un solvant aromatique sont ajoutés. Donc les études ont montré que l'efficacité inhibitrice d'un composé organique dépend de sa solubilité dans le milieu, de sa partie hydrophobe et aussi de l'effet conjugué de tous les paramètres polaires [93].

Nous décrivons ci-après quelques travaux antérieurs ayant analysé l'action inhibitrice de quelques amines, imidazoles et triazines généralement utilisés dans l'industrie pétrolière.

Les composés organiques ayant plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S et les liaisons multiples dans leur structure moléculaire, sont d'un intérêt particulier en raison de leur meilleure efficacité d'inhibition par rapport à ceux contenant N ou S seuls.

P. Morales-Gil et coll. [15] ont rapporté l'effet inhibiteur de quatre types de molécules hétérocycliques dans l'acide sulfurique 1M sur la vitesse de corrosion des échantillons d'acier de pipeline grade API 5L X52 afin de comparer l'efficacité d'inhibition de la corrosion des composés organiques contenant N, S et O. Les hétérocycles inhibiteurs testés étaient le 2-mercaptobenzimidazole (MBI), le 5-mercapto-Sel de sodium de 1-tétrazoleacétique (MTAc), le 1-hydroxybenzotriazole (HBT) et le benzimidazole (BIA). Les résultats ont prouvé que MBI est le meilleur inhibiteur de corrosion pour une concentration de 25 ppm. Ce dernier est un inhibiteur mixte qui est adsorbé sur la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir.

Dans le même contexte, M. Heydari et coll. [5] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier API 5L X52 en milieu saturé à 3% en poids de NaCl en présence de CO₂, par un dérivé d'amido-imidazole en absence et en présence d'ions iodures. Les résultats ont montré que le dérivé amido-imidazole inhibe la corrosion de l'acier et qu'il agit comme un inhibiteur mixte selon le même mécanisme trouvé par P. Morales-Gil et coll. [15]. En outre, l'efficacité d'inhibition de l'amido-imidazole est augmentée par l'addition d'ions iodure.

En 2009, Boris M Miksic et coll. [86] ont évalué plusieurs types d'inhibiteurs de corrosion à savoir des amines à longue chaîne, des amides gras, des imidazoles, des acides

gras et leurs sels dans l'intervalle de concentration de 50 à 200 ppm dans un mélange d'électrolyte/hydrocarbure en présence de CO₂ et de H₂S dans des conditions statiques et dynamiques et en présence de modificateurs de débit. Il en résulte que les inhibiteurs examinés sont efficaces dans la gamme des débits testés et sont compatibles avec ces derniers.

Une autre étude [9] a été effectuée en vue d'examiner l'effet des inhibiteurs de type amine ajoutés aux eaux résiduaires transportées avec du gaz dans les pipelines sur la corrosion de l'acier XC52. Les produits de corrosion sont facilement desserrés à cause de l'érosion provoquée par les conditions d'écoulement entraînant une défaillance rapide des conduites. Il est noté que le taux de corrosion est réduit, mais le taux d'usure est augmenté dans les essais dynamiques, comme cela se produit dans les conduites de gaz.

Une année avant, M.A. Migahed et coll. [14] ont évalué l'efficacité du 6-méthyl-5-[m-nitro styryl] -3-mercapto-1, 2,4-triazine comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux dans une solution de HCl à 12% et à 50°C en utilisant diverses techniques chimiques et électrochimiques. Les résultats ont montré que la dissolution anodique de l'acier doux a été remarquablement diminuée pendant l'acidification des puits de pétrole. La forte capacité d'adsorption de ce nouveau composé synthétisé peut être attribuée à la présence de plusieurs centres d'adsorption d'azote ainsi qu'aux groupements électrodonneurs. L'adsorption du 6-méthyl-5-[m-nitro styryl] -3-mercapto-1,2,4-triazine sur une surface en acier doux se produit directement via l'interaction donneur – accepteur entre les électrons de l'hétérocyclique et les orbitales d vacantes de l'acier doux ou par des forces d'attraction électrostatiques entre les atomes d'azote chargés négativement et la surface métallique chargée positivement.

I.3.3.2. Hétérocycles utilisés comme inhibiteurs de corrosion des aciers en milieu acide.

Les propriétés inhibitrices de la corrosion des composés hétérocycliques [15, 94-99] sont attribuées à leurs structures moléculaires. La planéité de la molécule (p-liaisons) et la paire d'électrons délocalisée présente sur les hétéroatomes, sont les saillants caractéristiques structurales qui déterminent l'adsorption de ces molécules sur les surfaces métalliques. L'effet de la structure moléculaire sur l'activité chimique a fait l'objet d'un intérêt intense dans toutes les disciplines de la chimie. La sélection de ces inhibiteurs est basée sur leur mécanisme d'action et par exemple leur capacité à donner des électrons.

Parmi les hétérocycliques utilisés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier dans ce milieu, les benzimidazoles différemment substitués ont donné satisfaction. Généralement ce type de composés organiques sont des inhibiteurs efficaces mixtes avec prédominance de la réaction cathodique. Ceci a été mis en évidence par certaines méthodes telle que la perte de

pois, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie à balayage électronique (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la méthode de la densité fonctionnelle théorique (DFT) couplée à la méthode de simulation dynamique (DMS). Leur adsorption sur la surface de l'acier au carbone obéit à l'isotherme de Langmuir [100-102]. Le cycle benzénique fusionné au cycle hétérocyclique et à travers les hétéroatomes du cycle est responsable de l'adsorption [103]. L'efficacité de ce genre d'inhibiteurs augmente avec l'accroissement du pouvoir donneur d'électrons des substituants selon l'ordre suivant : -NH₂> -pyridyle> -CH₂NH₂> -OH> -H [101].

Il est à noter que les benzimidazoles aminés sont les plus efficaces et que la position de la chaîne latérale dans la fraction benzimidazole affecte l'activité inhibitrice des dérivés du benzimidazole [104-106]. En outre, la configuration moléculaire planaire est en faveur pour une bonne efficacité inhibitrice [107]. Les bis-benzimidazole (BBI) substitués ou non, sont également de bons inhibiteurs de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M notamment lorsque le substituant est un groupement pyridinique [107, 108]. La présence des halogénures dans les milieux acides améliore le pouvoir inhibiteur des benzimidazoles [109, 110]. Les dérivés de benzimidazole alkyl-substitué à longue chaîne sont d'une grande application potentielle en tant qu'inhibiteurs de corrosion [111].

Y. El Aoufir et coll. [100] ont étudié en 2017 la performance d'inhibition du 5-méthoxy-2-[(4-méthoxy-3,5-diméthyl-pyridin-2-yl) méthylsulfinyl] benzimidazole (MSB) sur la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M. Ils ont trouvé que le composé testé a une efficacité inhibitrice élevée, 95% à une concentration de 10⁻³M. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et diminue un peu avec l'élévation de la température de 303 à 333 K. Des calculs chimiques quantiques utilisés pour mieux comprendre le mécanisme d'action d'inhibition du MSB ont confirmé les résultats expérimentaux.

De leur côté en 2012, F. Zhang et coll. [102] ont comparé la performance d'inhibition du 2-(4-pyridyl)-benzimidazole (PBI) à celle du benzimidazole (BI) et de la pyridine (Py) vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M. Ils ont trouvé que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, mais elle diminue avec l'augmentation de la température et de la concentration de l'acide. D'après l'étude théorique, le fragment benzimidazole dans la molécule PBI peut agir comme site primaire pour donner des électrons et former une liaison de coordination avec des orbitales d inoccupées du métal tandis que le groupe de la pyridine est le site dominant pour accepter les électrons des orbitales d du métal afin de former une liaison inverse. Comparé à BI et Py, l'écart plus faible

entre E_{HOMO} et E_{LUMO} favorise l'adsorption de PBI sur la surface du fer et améliore l'inhibition de la corrosion. Il est montré aussi que les molécules de PBI s'adsorbent à la surface du fer de manière plate et que l'énergie de liaison entre la surface du PBI et celle du fer est la plus élevée.

Au cours de la même année, des calculs chimiques quantiques utilisant la méthode de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ont été effectués par M.M Kabanda et coll. [104] sur des dérivés du triazole et du benzimidazole. L'objectif est de déterminer les centres réactifs qui pourraient interagir avec la surface métallique lors de l'adsorption du 2-aminobenzimidazole (ABI), 1,3-benzothiazole (BTH), le benzotriazole (BTA), le 2-méthylbenzimidazole (MBI), 2- (2-pyridyl) benzimidazole (PBI), 2- (amino-méthyl) benzimidazole (AMBI), 5-amino-3-mercapto-1,2,4-triazole (5AMTZ), 2-hydroxybenzimidazole (HBI), benzimidazole (BI) et 5-amino-1,2,4-triazole (5ATZ) sur la surface métallique. Les espèces protonées des composés étudiés s'adsorbent physiquement plutôt que chimiquement sur la surface métallique.

La nature et la position du substituent sur le benzimidazole affecte beaucoup le pouvoir inhibiteur de ce type de molécules. L'action inhibitrice de certains dérivés du benzimidazole différemment substitués, à savoir le 2-aminobenzimidazole (AB), le 2-(2-pyridyl)benzimidazole (PB), le 2-l'aminométhylbenzimidazole (MB), le 2-hydroxybenzimidazole (HB) et le benzimidazole (B), vis-à-vis de la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique a été étudiée par K.F Khaled en 2003[101]. L'efficacité de ces inhibiteurs suit la séquence suivante : AB> PB> MB> HB>B. La substitution avec le groupement électrodonneur amine offre une adsorption plus forte et par conséquent une action inhibitrice plus élevée. Une corrélation entre l'énergie d'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (E_{HOMO}) et les efficacités d'inhibition a été démontrée.

On a montré aussi en 2010 [105] que la position de la chaîne latérale dans la fraction benzimidazole affecte l'activité inhibitrice de certains dérivés du benzimidazole, à savoir le 2-(2-furanyl) -1H-benzimidazole (FB), le 2- (2-pyridyl) benzimidazole (PB) et le 2- (4-thiazolyl) benzimidazole (TB). Les paramètres électroniques calculés confirment que l'efficacité des dérivés de benzimidazole suit l'ordre TB> PB> FB.

Les bis-benzimidazole (BBI) substitués ou non, sont également testés en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans HCl1M. Les résultats trouvés en 2015 par A. Dutta et coll. [107] pour quatre composés, ont révélé une bonne efficacité d'inhibition pendant une longue période d'exposition. La configuration moléculaire planaire, la présence

d'un noyau pyridine reliant deux fragments BI et d'autres facteurs moléculaires favorables ont fait du 2,6-bis-(2-benzimidazolyl) pyridine (BBP) l'inhibiteur de corrosion le plus efficace comparé aux bis-(2-benzimidazolylmethyl) sulphide (BBMS), bis-(2-benzimidazolylmethyl) oxide (BBMO) et 1,2-bis-(2-benzimidazolyl) ethyl (BBE). L'inhibition de la corrosion du 2,2'-bis (benzimidazole) peut être interprétée par un simple blocage des sites actifs liée à l'adsorption sur la surface de l'acier de l'espèce inhibitrice selon l'isotherme de Langmuir [108].

Vu que les ligands aminés sont de bons inhibiteurs de corrosion, E. Garcia-Ochoa et coll. [106] ont examiné en 2016 la N, N'-bis (benzimidazole-2-yl-méthyl) amine (L1) et la N, N'-bis (benzimidazole-2-yl-méthyl) hydroxyéthylamine (L2) par méthodes électrochimiques et théoriques. Ils ont trouvé que ΔG°_{ads} est égale à $-32,96 \text{ kJ mol}^{-1}$. Etant donné que cette valeur est supérieure à -20 kJ mol^{-1} mais inférieure à -40 kJ mol^{-1} , ceci montre une étape de conversion de l'adsorption physique en adsorption chimique ou adsorption complète.

La capacité d'inhibition du benzimidazole et de ses dérivés contre la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M a été étudiée par J. Aljourani et coll. [112]. L'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration dans l'ordre de 2 mercapto-benzimidazole (2-SH-BI) > 2-méthylbenzimidazole (2-CH₃-BI) > benzimidazole (BI). Ces auteurs ont examiné le pouvoir inhibiteur des mêmes composés dans H₂SO₄ 1M. La séquence trouvée pour l'inhibition est idem que la précédente. L'analyse comparative de l'adsorption de l'inhibiteur dans les deux milieux, ainsi que l'effet synergique des ions bromure (Br⁻) dans la solution H₂SO₄, suggère que l'adsorption de la forme cationique de BI et de 2-CH₃-BI se produit selon une physisorption, tandis que le 2-SH-BI est adsorbé chimiquement.

Un effet synergique entre BI, 2-CH₃-BI et les bromures est observé. En effet, l'effet inhibiteur de 2-SH-BI en présence d'ions bromures est inchangé, tandis que celui de BI et 2-CH₃-BI est considérablement augmenté [110].

Aussi des études comparatives réalisées dans H₂SO₄ 1M et H₂SO₄ 1M+KI 10⁻⁴M ont précédemment montré que les ions halogènes facilitent l'adsorption des inhibiteurs. L'adsorption électrostatique de la forme cationique du composé semble plus probable. Le comportement du 2-mercaptobenzimidazole (2-SH-BI) contraste avec ceux des autres substances étudiées. L'adsorption chimique est plus probable dans ce cas [109].

L'efficacité d'inhibition du 1,8-bis (1-chlorobenzyl-benzimidazolyl)-octane (CBO) augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et de HCl [113]. Un mécanisme d'inhibition (Schéma 1) a été proposé :

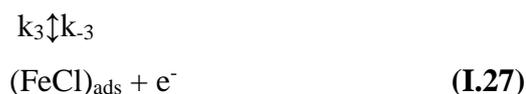


Schéma I.1 : Mécanisme d'inhibition [113].

L'action inhibitrice du chlorure du : 2,2'bidibenzimidazolylméthane (a), 2-benzylbenzimidazolium (b), 2-méthylbenzimidazolium (c) et de l'o-phénylènediacétamide (d) a été étudiée et a donnée par ordre décroissant : a> d> b> c [114].

Tableau I.1 : Structures de benzimidazoles.

Nomenclature des composés	Références
2- (4-pyridyl)-benzimidazole (PBI) et benzimidazole (BI)	[102]
2-mercapto benzimidazole (2MBI)	[115]
2- (1- (morpholinométhyl) -1Hbenzo [d] imidazol-2-yl) phénol (MBP), 2- (1 - ((pipérazine-1-yl) méthyle) - 1H-benzo [d] imidazol-2-yl) phénol (PzMBP) et 2- (1 - ((pipéridine-1-yl) méthyl) -1H-benzo [d] imidazol-2-yl) phénol (PMBP)	[116]
propylbenzimidazole	[98]
5 - ((2-éthyl-1Hbenzoimidazol-1-yl) méthyl) -1,3,4-oxadiazole-2-thiol (EBIMOT)	[103]
5 - ((4-chlorophényl) -benzimidazol-1-yl) -méthyl) -quinoléin-8-ol (Q-Cl) et le 5 - ((2-phénylbenzimidazol-1- yl) -méthyl) -quinoléine-8-ol (QH)	[117]
1. Benzimidazole BI 1 2. 2-Aminobenzimidazole 2-NH2-BI 3. 2-Mercaptobenzimidazole 2-SH-BI 4. 1-Benzylbenzimidazole 1-BBI 5. 1,2-Dibenzylbenzimidazole 1,2-DBBI	[109]
5-methoxy-2-[(4-methoxy-3,5-diméthyl-pyridin-2-yl)méthylsulfanyl]benzimidazole (MSB)	[100]

L'effet de la température sur l'action inhibitrice de certains dérivés du benzimidazole sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M a été étudié. L'efficacité d'inhibition des hétérocycles présentés au **tableau I.1** augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs et diminue avec l'augmentation de la température.

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a permis de prédire avec précision l'efficacité d'inhibition des inhibiteurs de corrosion sur la base des interactions électroniques et les propriétés moléculaires. Elle met aussi en évidence les sites d'adsorption et par conséquent la réactivité des inhibiteurs. La DFT a été utilisée pour certains benzimidazoles afin de corrélérer les résultats expérimentaux [100, 102-105, 111,116]. Il a été prouvé que les efficacités d'inhibition de la corrosion et la réactivité chimique globale se rapportent à l'énergie totale, E_{HOMO} , E_{LUMO} , l'énergie du gap (ΔE_{gap}), le moment dipolaire (μ), l'électronégativité (χ), la dureté globale (η), la mollesse (σ) et la fraction d'électrons transférés de la molécule inhibitrice à l'atome métallique (ΔN). Il est à noter que le fragment protoné s'adsorbe plus fortement sur la surface métallique que la structure neutre.

I.4. Quelques propriétés et applications des benzimidazoles.

I.4.1. Synthèse.

Le benzimidazole est un composé organique aromatique hétérobicyclique qui consiste en la fusion du benzène et de l'imidazole. C'est un solide incolore obtenu pour la première fois par F. Hoebreckeren 1872 lors de la préparation du 2,5 diméthylbenzimidazole par réduction du 2-nitro-4-méthylacétanilide [118]. Le benzimidazole (2) (**Figure I.5**) est un composé hétérocyclique aromatique résultant de la fusion d'un cycle benzénique et d'un cycle imidazole sur les positions 4 et 5 du cycle imidazole. Ce composé bi-cyclique possède un caractère basique ($pK_a = 5.68$) plus faible que celui de l'imidazole et un caractère acide du NH plus prononcé ($pK_a = 12.75$). Similairement à l'imidazole, le benzimidazole présente en solution le phénomène de tautomérie. Les benzimidazoles possédant un hydrogène imino libre et un azote tertiaire donnent les formes tautomères (3) et (4) (**Figure I.6**).

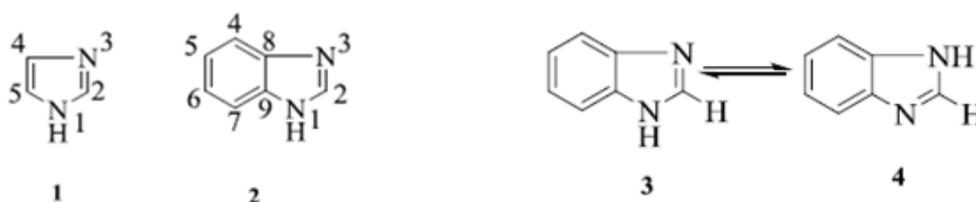


Figure I.5 : Imidazole et benzimidazole. **Figure I.6 :** Formes tautomères du benzimidazole.

Tableau I.2: Schémas réactionnels de certains benzimidazoles.

<p>Method A: P-toluensulfonic acid/graphite, 75 °C</p> <p>Method B: N,N-diméthylaniline/graphite, EtOH, 75 °C</p>	dérivés de benzimidazole	[132]
<p>AcOH / O₂ (air) MW (50 °C) or reflux (80 °C)</p>	2-aryl-1-(arylméthyl)-1H-benzimidazoles	[134]
<p>VB₁ Solvent</p> <p>VB₁ DMF</p> <p>VB₁ DMF</p>	dérivés de 1H-benzimidazole	[128]
<p>Amm. Molybdate CH₃CN,))))</p> <p>Major Product</p> <p>Minor Product</p>	2-aryl-1-(arylméthyl)-1,3-benzimidazoles	[135]
<p>Amberlite IR III, 50 °C 0.5-1.5 h, EtOH/ H₂O</p> <p>Ortho-Phenylenediamine</p> <p>Aromatic aldehydes</p> <p>2-Aryl-1-arylméthyl-1H-benzimidazoles</p> <p>12 Examples (82 - 96 %) yield</p>	2-aryl-1-arylméthyl-1H-benzimidazoles	[130]
<p>nano Fe₃O₄ EtOH, r.t.</p>	dérivés de benzimidazoles 1,2-disubstitués	[125]
<p>Chlorosulphonic acid (10%) 2-Propanol RT</p>	2-aryl-1-arylméthyl-1H-benzimidazoles	[121]

Les propriétés des benzimidazoles sont très variées et très importantes ce qui confère à ces produits des applications très diverses [119]. De ce fait, la synthèse des benzimidazoles a fait l'objet de beaucoup d'organiciens. Le **tableau I.2** regroupe quelques différents travaux antérieurs de synthèse de benzimidazoles par des méthodes variables. Certains auteurs utilisent des catalyseurs seuls [120-132], d'autres des catalyseurs en utilisant les ultra-sons [123, 130], sans solvant [131] et sous microondes [133] pour préparer ce type de composés organiques.

I.4.2. Applications.

Dans des études antérieures, citées ci-dessus, il a été noté que les composés contenant des groupes benzimidazole étaient compétents comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide, ce qui explique leur applicabilité dans l'industrie du pétrole, principalement dans le nettoyage des chaudières et les échangeurs de chaleur [7, 15, 136].

L'optique non linéaire est à la pointe de la recherche actuelle en raison de son rôle important dans la génération de seconde harmonique, la conversion de fréquence, la modulation optique et l'oscillation paramétrique optique dans des domaines tels que les télécommunications, le traitement du signal et l'optique [137]. Les propriétés thermiques et non optiques du monocristal du benzimidazole développé par N. Vijayan et coll. [138] ainsi que l'émission de la lumière verte par le benzimidazole en utilisant le laser Nd-YAG comme source [139] sont confirmées.

En outre, les benzimidazoles sont utilisés dans les cristaux liquides, OLED's, les dispositifs de commutation, les intercalateurs d'ADN [140-143]. De plus, les benzimidazoles sont appliqués notablement en chimie de coordination. En effet, ils peuvent jouer le rôle de ligands via l'azote pyridinique ou de ponts formant des complexes polynucléaires.

Le benzimidazole et ses dérivés sont utilisés comme produits vétérinaires et agrochimiques [144]. Ce type de composés bi-cycliques aromatiques est également présent dans de nombreux fongicides [145, 146]. Les dérivés des benzimidazoles sont des molécules biologiquement actives dont les applications industrielles en chimie médicinale et pharmaceutique sont très intéressantes [122, 136, 144, 147].

Un certain nombre de dérivés du benzimidazole possèdent une action antiparasitaire (nématocides intestinaux) très efficace et d'autres sont décrits comme de puissants inhibiteurs de la sécrétion de l'acide gastrique (pompe à protons). Le noyau benzimidazole reste d'une importance stratégique dans la synthèse de médicaments tels que les anti-inflammatoires, les

analgésiques, les anti-hypertensifs et les anticancéreux ainsi que les bactéricides [136, 144, 148].

Il a récemment été rapporté que les dérivés de benzimidazole présentent une activité antioxydante significative [149]. Ils piègent les radicaux libres et de ce fait ils sont utilisés pour la prévention ou le traitement de maladies humaines (troubles neurodégénératifs, l'athérosclérose, la polyarthrite rhumatoïde et la carcinogénèse).

Références bibliographiques

- [1]: P. W. Parfomak, Congressional Research Service, (2015).
- [2]: Code reseasonatrach–spa, (2015) 1.
- [3]: G. Gusmano, P. Labella, G. Montesperelli, A. Privitera, S. Tassinari, *Corrosion*, 62 (2006) 576.
- [4]: X. Zhang, F. Wang, Y. He, Y. Du, *Corrosion Science*, 43 (2001) 1417.
- [5]: M. Heydari, M. Javidi, *Corrosion Science*, 61 (2012) 148.
- [6]: S. Ghareba, S. Omanovic, *Corrosion Science*, 52 (2010) 2104.
- [7]: M. Finšgar, J. Jackson, *Corrosion Science*, 86 (2014) 17.
- [8]: S. M. Wilhelm, *Corrosion*, 48 (1992) 691.
- [9]: D. Martínez, R. Gonzalez, K. Montemayor, A. Juarez-Hernandez, G. Fajardo, M. A. L. Hernandez-Rodriguez, *Wear*, 267 (2009) 255.
- [10]: Q. B. Zhang, Y. X. Hua, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 1881.
- [11]: E. Machnikova, K. H. Whitmire, N. Hackerman, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 6024.
- [12]: W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6386.
- [13]: M. A. Amin, S. S. Abd El-Rehim, E. E. F. El-Sherbini, R. S. Bayoumi, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3588.
- [14]: M. A. Migahed, I. F. Nassar, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2877.
- [15]: P. Morales-Gil, G. Negron-Silva, M. Romero-Romo, C. Angeles-Chavez, M. Palomar-Pardave, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4733.
- [16]: V. C. Lins, M. L. M. Ferreira, P. A. Saliba, *Journal of Materials Research and Technology*, 1 (2012) 161.
- [17]: G. Doyle, M. V. Seica, M. W. F. Grabinsky, *Canadian Geotechnical Journal*, 40 (2003) 225.
- [18]: L. J. Cosmes López, E. Arce, J. Torres, J. Vazquez-Arenas, J. M. Hallen, R. Cabrera-Sierra, *Corrosion*, 67 (2011) 1.
- [19]: L. F. P. Dick, L.M. Rodrigues, *Corrosion*, 62 (2006) 35.
- [20]: D. K. Kim, S. Muralidharan, T-H. Ha, J-H. Bae, Y-C. Ha, H-G. Lee, J. D. Scantlebury, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5259.
- [21]: E. E. Oguzie, I. B. Agochukwu, A.I. Onuchukwu, *Chemistry and Physics*, 84 (2004) 1.
- [22]: DOE: Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Seawater; version 2.0, (Dickson, A. G. and Goyet, C.), US Department of Energy CO₂ Science Team Report, (1994).
- [23]: La corrosion des matériaux métalliques en eau de mer, Accoast.

- [24]: Y. Song, A. Palencsár, G. Svenningsen, J. Kvarekval, T. Hemmingsen, *Corrosion*, 68 (2012) 662.
- [25]: A. Y. El-Etre, M. Abdallah, *Corrosion Science*, 42 (2000) 731.
- [26]: M. ABAD, "Evaluation de la corrosivité des eaux de région de Hassi-Messaoud", (2007).
- [27]: T. M. Liu, Y. H. Wu, S. X. Luo, C. Sun, *Material Wissens Und Werkstofftechnik*, 41 (2010) 228.
- [28]: S. E. Coetser, T.E. Cloete, *Critical Reviews in Microbiology*, 31 (2005) 213.
- [29]: W. B. Whitman, D. C. Coleman, W. J. Wiebe, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 95 (1998) 6578.
- [30]: T. V. Mishanina, M. Libiad, R. Banerjee, *Nature Chemical Biology*, 11 (2015) 457.
- [31]: S. Pineau, R. Sabot, L. Quillet, M. Jeannin, Ch. Caplat, I. Dupont-Morrall, Ph. Refait, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1099.
- [32]: W. Lee, Z. Lewandowski, P.H. Nielsen, W.A. Allan, *Biofouling*, 8 (1995) 165.
- [33]: N. Lenchi, O. Inceoglu, S. Kebbouche-Gana, M. L. Gana, M. Lliros, P. Servais, T. Garcia-Armisen, *Microbial Communities in Oil Reservoirs*, 8 (2013) 1.
- [34]: M. L. Gana, S. Kebbouche-Gana, A. Touzi, M. A. Zorgani, A. Pauss, H. Lounici, N. Mameri, *The Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 38 (2011) 391.
- [35]: T.A. Hansen, *Antonie van Leeuwenhoek*, 66 (1994) 165.
- [36]: R. Marchal, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 54 (1999) 649.
- [37]: M. MEHANNA, Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers: Application à *Geobactersulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*, Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, (2009).
- [38]: J. Qian, L. Wang, Y. Wu, P. L. Bond, Y. Zhang, X. Chang, B. Deng, L. Wei, Q. Li, Q. Wang, *Chemosphere*, 176 (2017) 212.
- [39]: F. Widdel, N. Pfennig, *Archives of Microbiology*, 129 (1981) 395.
- [40]: K. L. Straub, M. Benz, B. Schink, *Federation of European Microbiological Societies*, 34 (2001) 181.
- [41]: D. Lovley, *The Prokaryotes*, 2 (2006) 635.
- [42]: D. R. Lovley, *Geomicrobiology Journal*, 5 (1987) 375.
- [43]: A. K. Lee, D. K. Newman, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 62 (2003) 134.
- [44]: S. Nesic, B. F. M. Pots, J. Postlethwaite, N. Thevenot, *Journal of Corrosion Science and Engineering*, 1(1995) 1.
- [45]: W. Zhao, H. Zhang, Y. Zou, *International Journal of Electrochemical Science*, 12 (2017)

679.

- [46]: C. de Waard, U. Lotz, D. E. Milliams, *Corrosion*, 47 (1991) 976.
- [47]: S. N. Esmaeely, W. Zhang, B. Brown, M. Singer, S. Nestic, *Corrosion*, 73 (2017) 1098.
- [48]: S. N. Smith, M. W. Joosten, *Corrosion*, (2015) 5484.
- [49]: R. L. Martin, R. R. Annand, *Corrosion*, 36 (1981) 297.
- [50]: W. Sun, S. Nestic, *Corrosion*, 65 (2009) 291.
- [51]: S. Nestic, J. Postlethwaite, S. Olsen, *Corrosion*, 52 (1996) 280.
- [52]: J. Kittel, F. Ropital, F. Grosjean, E. M. M. Sutter, B. Tribollet, *Corrosion Science*, 66 (2012) 324.
- [53]: N. I. Mursalov, *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 18 (2017) 215.
- [54]: B. W. A. Sherar, P. G. Keech, J. J. Noël, R.G. Worthingham, D. W. Shoemith, *Corrosion*, 69 (2013) 67.
- [55]: P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, 207th meeting of the electrochemical society, Canada, (2005) 15.
- [56]: E. Frederick, E. Daniel, R. Gordon, M. Ronald, "Standard Handbook of petroleum and Natural Gas Engineering", Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1 (1996).
- [57]: F. Gauthier "Biofilm et qualité biologique de l'eau potable au cours de sa distribution» Mémoire de DESS Qualité et Gestion de l'Eau" l'Université de Picardie–Amiens, (2002).
- [58]: H. Bentrach, "Corrosion des ouvrages pétroliers :Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42 ", These Doctorat, (2015).
- [59]: S. Tricoit, "Modélisation et simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres du fer en milieu chloruré : contribution à l'évaluation de la durabilité des aciers au carbone en conditions de stockage géologique", Thèse doctorat, Université de Bourgogne, (2012).
- [60]: S. B. Chaouche, A. Lounis, G. Nezzal, *International Journal of Microstructure and Materials Properties*, 6 (2011) 526.
- [61]: G. G. Mattioli, A. H. Martins, V. F. C. Lins, P. R. G. Brandão, A. S. G. Torres, *REM-International Engineering Journal*, 71 (2018) 203.
- [62]: L. Zhenguang, G. Xiuhua, L. Jianping, B. Xiaolei, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science*, 31(2016) 654.
- [63]: Z. Liang, Y. Xiao, J. Zhang, *Journal of Pressure Vessel Technology*, (2018)
[doi:10.1115/1.4041434](https://doi.org/10.1115/1.4041434).
- [64]: M. Zhu, C.W. Du, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26 (2017) 221.

- [65]: H. Wan , D. Song , Z. Liu, C. Du, Z. Zeng, Z. Wang, D. Ding, X. Li, *Construction and Building Materials*, 154 (2017) 580.
- [66]: M. Wasim, S. Shoaib, N. M. Mubarak, Inamuddin, A.M. Asiri, *Environmental Chemistry Letters*, 16 (2018) 861.
- [67]: A. Benmoussa, M. Hadjel, M. Traisnel, *Materials and Corrosion*, 57 (2006) 771.
- [68]: C. Du, T. Zhao, Z. Liu, X. Li, D. Zhang, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 23 (2016) 176.
- [69]: H. Liu, T. Gu, G. Zhang, H. Liu, Y.F. Cheng, *Corrosion Science*, 136 (2018) 47.
- [70]: H. Liu, Y. F. Cheng, *Electrochimica Acta*, 253 (2017) 368.
- [71]: H. R. Vanaei, A. Eslami, A. Egbewande, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 149 (2017) 43.
- [72]: S. Kebbouche-Gana, M. L. Gana, *Ann Microbiol*, 62 (2012) 203.
- [73]: M. J. Pezou, M. M. L .Carles, D. Copin, "Protection cathodique", Ed Technip (1986).
- [74]: F. Ropital, " Corrosion des matériaux dans l'industrie pétrolière", *Technique de L'ingénieur*, Université Pierre et Marie curie, Paris, 750 (2010)1.
- [75]: M. Singer, B. Brown, A. Camacho, S. Nestic, *Corrosion*, 07661 (2007).
- [76]: Z. Mirzakhazadeh, A. Kosari, M. H. Moayed, R. Naderi, P. Taheri, J. M. C. Mol, *Corrosion science*, 138 (2018) 372.
- [77]: M. Mahdavian, S. Ashhari, *Progress in Organic Coatings*, 68 (2010) 259.
- [78]: J. Aguirre, L. Daille, D. A. Fischer, C. Galarce, G. Pizarro, I.Vargas, M. Walczak, R.de la Iglesia, F. Armijo, *Progress in Organic Coatings*, 113 (2017) 175.
- [79]: U. A. Samad, M. A. Alam, El.M. Sherif, O. Alothman, A. H. Seikh, S. Al-Zahrani, *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015) 5599.
- [80]: S. H. Sanad, E. M. Fayyad, A.A. Ismail, *Silicon*, (2018)1.
- [81]: S. Eliassen, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 39 (2004) 1.
- [82]: T. H. Shabangu, P. Shrivastava, B. T. Abe, K. B. Adedeji, P. A. Olubambi, *IEEE Africon Proceedings*, (2017) 618.
- [83]: I. M. Gadala, M. Abdel Wahab, A. Alfantazi, *Materials and Design*, 97 (2016) 287.
- [84]: M. Dai, J. Liu, F. Huang, Y. Zhang et Y. Frank Cheng, *Corrosion Science*, (2018).
- [85]:T. Lindau et M. Becken, *Geophysics*, (2018) 1.
- [86]: B. M. Miksic, A. Y. Furman, M. A. Kharshan, *Corrosion*, 9 (2009) 573.
- [87]: P. Altoé, G. Pimenta, C. F. Moulin, S. L. DiAz, O. R. Mattos, *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 1165.
- [88]: K. Matsunami, T. Kato, K. Sugimoto, *International Journal of Pressure Vessels*

- and Piping, 45 (1991) 179.
- [89]: L. Zhang, H-x. Li, F-x. Shi, J-w. Yang, L-h. Hu, M-x. Lu, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 24 (2017) 401.
- [90]: H. P. Leckie, H. H. Uhlig, *Journal of the Electrochemical Society*, 113 (1966) 1262.
- [91]: F.B. Growcock, *Corrosion*, 45 (1989) 1003.
- [92]: H. Zendaoui, "Prévention de la corrosion par inhibition", Groupement Institut Algérien du Pétrole, «CorporateUniversity» IAP-CU, (2005).
- [93]: M. A. Migahed, A. M. Al-Sabagh, *Chemical Engineering Communications*, 196 (2009) 1054.
- [94]: R. Solmaz, G. Kardas, M. Culhab, B. Yazıcı, M. Erbil, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 5941.
- [95]: N. A. Negm, M. A. El Hashash, A. Abd-Elaal, S. M. Tawfik, A. Gharieb, *Journal of Molecular Liquids*, (2018). doi:10.1016/j.molliq.2018.02.078.
- [96]: F. Bentiss, M. Lagrenee, M. Traisnel, C. Hornez, *Corrosion Science*, 41 (1999) 789.
- [97]: D. A. Winkler, *Metals*, 7 (2017) 1.
- [98]: R. Mohan, A. Joseph, *Egyptian Journal of Petroleum*, (2016)
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.12.003>.
- [99]: S. Cao, D. Liu, P. Zhang, L. Yang, P. Yang, H. Lu, J. Gui, *Scientific Reports*, 7 (2017) 8773.
- [100]: Y. El Aoufir, Y. El Bakri, H. Lgaz, A. Zarrouk, R. Salghi, I. Warad, Y. Ramli, A. Guenbour, E. M. Essassi, H. Oudda, *Journal of Materials and Engineering Structures*, 8 (2017) 3290.
- [101]: K.F. Khaled, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 2493.
- [102]: F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wua, Y. Chen, *Corrosion Science*, 61 (2012) 1.
- [103]: P. R. Ammal, M. Prajila, A. Joseph, *Egyptian Journal of Petroleum*, (2017)
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.12.004>
- [104]: M. M. Kabanda, L. C. Murulana, M. Ozcan, F. Karadag, I. Dehri, I. B. Obot, E. E. Ebenso, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 5035.
- [105]: K. F. Khaled, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6523.
- [106]: E. Garcia-Ochoa, S. J. Guzmán-Jiménez, J.G. Hernández, T. Pandiyan, J. M. Vásquez-Pérez, J. Cruz-Borbolla, *Journal of Molecular Structure*, 1119 (2016) 314.
- [107]: A. Dutta, S. Kr. Saha, P. Banerjee, D. Sukul, *Corrosion science*, 98 (2015) 5679.
- [108]: Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, A. Cherqaoui, D. Takky, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 8178.

- [109]: A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corrosion Science*, 45 (2003) 33.
- [110]: J. Aljourani, M.A. Golozar, K. Raeissi, *Materials Chemistry and Physics*, 121 (2010) 320.
- [111]: D. Zhang, Y. Tang, S. Qi, D. Dong, H. Cang, G. Luc, *Corrosion Science*, 102 (2016) 517.
- [112]: J. Aljourani, K. Raeissi, M. A. Golozar, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1836.
- [113]: X. Wang, H. Yang, F. Wang, *Corrosion Science*, 53 (2011) 113.
- [114]: A. Lamkaddem, R. Tourir, E. M. Essassi, M. Ebntouhami, *Scientific Study Research*, VIII (1) (2007) 19.
- [115]: M. Benabdellah, A. Tounsi, K.F. Khaled et B. Hammouti, *Arabian Journal of Chemistry*, 4 (2011) 17.
- [116]: M. Yadav, S. Kumar, T. Purkait, L.O.Olasunkanmi, I. Bahadur, E.E. Ebenso, *Journal of Molecular Liquids*, 213 (2016) 122.
- [117]: M. Rbaa, M. Galai, M. El Faydy, Y. El Kacimi, M. EbnTouhami, A. Zarrouk, B. Lakhrissi, *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 9 (2017) 904.
- [118]: F. Hobrecker, *Berichte der Deutschenchemischen Gesellschaft*, 5 (1872) 920.
- [119]: N. Srestha, J. Banerjee, S. Srivastava, *IOSR Journal of Pharmacy*, 4 (2014) 28.
- [120]: S.V. Patil, S.S. Patil, V.D. Bobade, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (2016) 515.
- [121]: N.V. Shitole, K.S. Niralwad, B.B. Shingate, M.S. Shingare, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (2016) 858.
- [122]: S. R. Rithe, R. S. Jagtap, S. S. Ubarhande, *Rasayan Journal of Chemistry*, 8 (2015) 213.
- [123]: B. Kumar, K. Smita, B. Kumar, L. Cumbal, *Journal of Chemical Sciences*, 126 (2014) 1831.
- [124]: M. R. Mohammadzadeh, S. Z. Taghavi, *E-Journal of Chemistry*, 8 (2011) 101.
- [125]: D. M. Reddy, V.K. Reddy, *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5 (2016) 983.
- [126]: K. Dänoun, I. Jioui, M. Bouhrara, M. Zahouily, A. Solhy, M. Jouiade, C. Lenf, A. Fihri, *Current Organic Chemistry*, 19 (2015) 1.
- [127]: A. R. Momeni, S. Bagheri, *Iranian Journal of Catalysis*, 2 (2012) 31.
- [128]: M. Lei, L. Ma, L. Hu, *Synthetic Communications*, 1 (2012) 2981.
- [129]: P. P. Patil, M. B. Deshmukh, A. G. Mulik, D. R. Chandam, D.R. Patil, S. D. Jagdale, P. V. Anbhule, D. K. Salunkhe, S.A. Sankpal, *Der Pharma Chemica*, 3 (2011) 599.
- [130]: S. H. Nile, B. Kumar, S.W. Park, *Arabian Journal of Chemistry*, 8 (2015) 685.

- [131]: H.Thakuria, G. Das, *Arkivoc*, xv (2008) 321.
- [132]: H. Sharghi, O. Asemani, S. M. H. Tabaei, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 45 (2008) 1293.
- [133]: J. P. Wan, S. F. Gan, J. M. Wu, Y. Pan, *Green Chemistry*, 11 (2009) 1633.
- [134]: D. Azarifar, M. Pirhayati, B. Maleki, M. Sanginabadi, R. Yami, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75 (2010) 1181.
- [135]: P. R. Maddiguda, S. Angapalley, Sh. Sawner, A. Mohammed, *Heterocyclic Letters*, 7 (2017) 65.
- [136]: I. B. Obot, U.M. Edouk, *Journal of Molecular Liquids*, 246 (2017) 66.
- [137]: M. J. J. B. Gilda, M. A. Rajkumar, D. P. Anand, *Sciencia Acta Xaveriana An International Science Journal*, 9 (2018) 23.
- [138]: N. Vijayan, N. Balamurugan, R. R. Babu, R. Gopalakrishnan, P. Ramasamy, W. T. A. Harrison, *Journal of Crystal Growth*, 267 (2004) 218.
- [139]: N. Vijayan, G. Bhagavannarayana, K. Nagarajan, V. Upadhyaya, S. Das, *Materials Letters*, 62 (2008) 1252.
- [140]: V. Rajendiran, M. Murali, E. Suresh, S. Sinha, K. Somasundaram, M. Palaniandavar, *Dalton Transactions*, (2008) 2157.
- [141]: S. J. Hsu, K. M. Hsu, M. K. Leong, I. J. B. Lin, *Dalton Transactions*, (2008) 1924.
- [142]: W. Xie, Y. Zhao, C. Li, S. Liu, *Solid-State Electron*, 51 (2007) 1129.
- [143]: L. Li, G. J. Clarkson, *Organic Letters*, 9 (2007) 497.
- [144]: S. I. Alaqeel, *Journal of Saudi Chemical Society*, 21 (2017) 229.
- [145]: M. Lezcano, W. Al-Soufi, M. Novo, E. Rodriguez-Nunezet, J.V.Tato, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (2002) 108.
- [146]: N. M. Aghatabay, M. Somer, M. Senel, B. Dulger, F. Guçin, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 42 (2007) 1069.
- [147]: F. Alam, B. K. Dey, K. Sharma, A. Chakraborty, P. Kalita, *Drug journal, drug research journal*, 4 (2014) 31.
- [148]: M. Gaba, S. Singh, C. Mohan, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 76 (2014) 494.
- [149]: S. R. archie, B. K. das, MD. S. Hossain, U. Kumar, A. S. S. Rouf, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 9 (2017) 308.

Chapitre II

Méthodes utilisées et mode opératoire

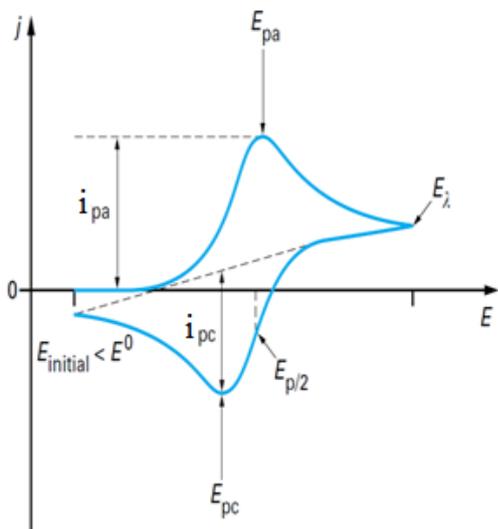
II. Méthodes utilisées et mode opératoire.

Ce chapitre est consacré à la description des principes des méthodes électrochimiques et techniques d'analyse utilisées à savoir la voltampérométrie cyclique, l'impédancemétrie, la chromatographie sur couche mince (CCM), la spectrophotométrie d'absorption ultraviolet et visible (UV-Vis), la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectrométrie de masse (SM) ainsi qu'à la présentation des conditions expérimentales. On donne également un bref rappel théorique sur la microscopie à balayage électronique (MEB) qui a permis la caractérisation morphologique de la surface de l'acier étudié.

II.1. Méthodes électrochimiques.

II.1.1. Voltampérométrie cyclique.

La voltamétrie cyclique est une méthode d'analyse potentiodynamique transitoire dans laquelle on applique à l'électrode de travail une tension (potentiel) qui varie linéairement en fonction du temps avec une vitesse (v) appelée vitesse de balayage. La **figure II.1** montre les différentes grandeurs expérimentales mesurées par cette méthode.



- E_{pa} et E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.
- $E_{1/2}$: potentiel de demi-vague
- i_{pa} : densité de courant de pic anodique.
- i_{pc} : densité de courant de pic cathodique.

Figure II.1 : Allure générale et caractéristiques d'un voltampérogramme cyclique pour un processus électrochimique réversible.

II.1.1.1. Courbes de polarisation.

Les courbes intensité-potentiel $I = f(E)$ obtenues en mode potentiodynamique sont obtenues en faisant varier de façon linéaire le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis

une valeur initiale E_i jusqu'à une valeur finale E_f , tout en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante (**Figure II.2**).

La vitesse de balayage des potentiels doit être suffisamment lente pour assurer le régime stationnaire à l'interface de l'électrode [1, 2].

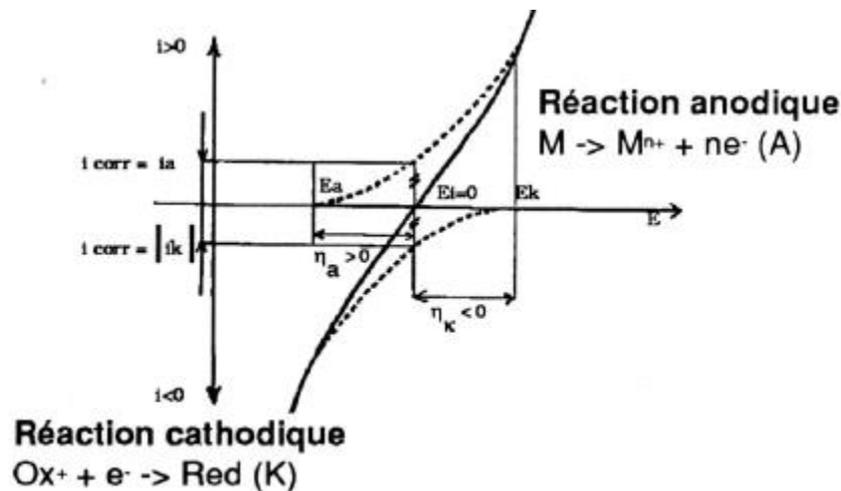


Figure II.2 : Courbe de polarisation.

II.1.1.2. Méthode des droites de Tafel.

C'est une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $i = f(E)$ de Butler-Volmer [3]. Par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique.

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{II.1})$$

où : i_0 est le courant d'échange

$\eta = (E - E_{eq})$ est la surtension

β_a et β_c coefficients de Tafel anodique et cathodique respectivement.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i = f(E)$ (**Figure II.3**), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion.

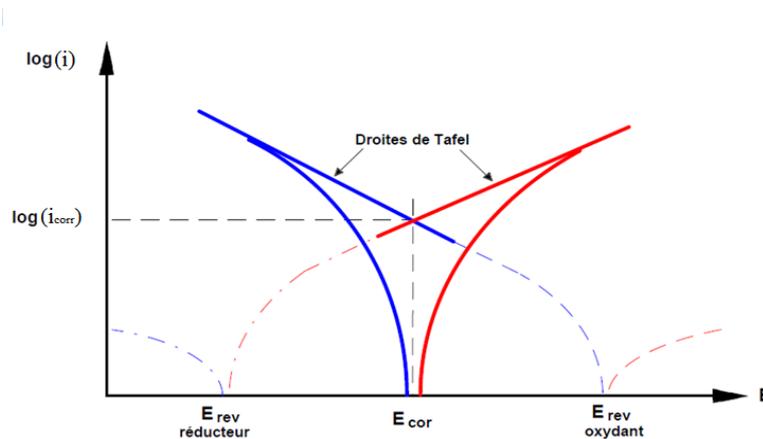


Figure II.3 : Représentation des courbes de Tafel pour un processus de corrosion (échelle semi-log).

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (i_{cor}), le potentiel de corrosion (E_{cor}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p) et les courants limites de diffusion.

II.1.1.3. Potentiel de corrosion.

C'est la tension d'un métal ou d'un alliage métallique au contact d'un électrolyte nommé aussi potentiel à l'abandon. Elle est mesurée par rapport à une électrode de référence lorsque le courant est nul. L'unité de mesure est le V/réf.

II.1.1.4. Courant de corrosion.

Il est déterminé graphiquement à partir des courbes $\log i = f(E)$, donné par la relation (II.2) et exprimé en A/cm². La valeur de l'intensité du courant de corrosion (i_{cor}) peut alors être obtenu en extrapolant les droites de Tafel, cathodique et anodique, jusqu'au potentiel de corrosion (E_{cor}).

$$i = i_0 \frac{zF}{RT} \eta \quad (\text{II.2})$$

F : constante de faraday.

z : nombre d'électrons échangés.

I : intensité globale correspondant à la surtension

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

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue.

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

II.1.1.5. Coefficients de Tafel anodique et cathodique.

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation (II.1) devient négligeable [4].

Dans le cas d'une surtension anodique (η_a), on aura :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta_a\right) \quad (\text{II.3})$$

et pour une surtension cathodique (η_c)

$$i = i_c = i_0 \exp\left(-\left(1-\alpha\right) \frac{zF}{RT} \eta_c\right) \quad (\text{II.4})$$

Dans les relations (II.3) et (II.4) on peut définir les coefficients de Tafel anodique (β_a) et cathodique (β_c) par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad (\text{II.5})$$

et :

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \quad (\text{II.6})$$

II.1.1.6. Résistance de polarisation.

La résistance de polarisation (R_p) est un paramètre défini par l'analogie avec la loi d'Ohm. Elle est établie à partir de l'équation de Butler-Volmer pour de petites variations de potentiel η ($\pm 10\text{mV}$) autour du potentiel réversible [4] :

$$R_p = \frac{1}{i_0} \frac{RT}{zF} \quad (\text{II.7})$$

Cette analogie électrique peut se représenter par le schéma de la **figure II.4** où R_p représente la résistance au passage du courant de corrosion à l'interface matériau-milieu :

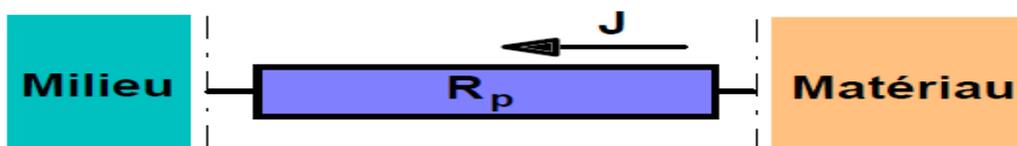


Figure II.4 : Représentation physique de la résistance de polarisation.

La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta i$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est l'ohm/cm². Elle est inversement proportionnelle au courant de corrosion.

Toutefois, l'expression analytique de la résistance de polarisation telle qu'établie à partir de l'équation de Butler-Volmer d'une électrode n'est pas satisfaisante dans le cas d'un système de corrosion où les processus à l'électrode deviennent mixtes. Les méthodes stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). En effet, la dissolution d'un matériau s'accompagne souvent d'une perte de matière par passage en solution et de la formation d'une couche de produits de corrosion plus ou moins protectrice ayant pour effet de diminuer la vitesse de corrosion du matériau. Par suite, l'utilisation des techniques transitoires telles que la spectroscopie d'impédance devient alors indispensable [5-8].

II.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La spectrométrie d'impédance électrochimique (impédancemétrie) est une technique qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques présentes à la surface du métal corrodé.

De manière classique, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A\sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B\sin(\omega t + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ (**Figure II.5**).

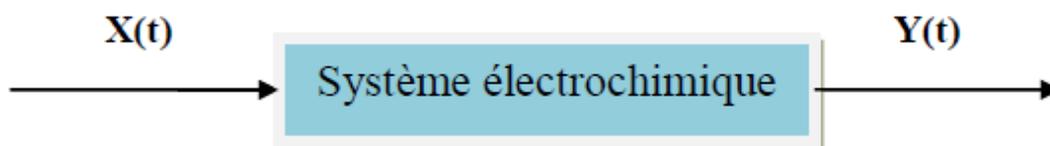


Figure II.5 : Principe physique de l'impédancemétrie.

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II.8})$$

où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

Il est possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation en courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée. La fonction de transfert est définie en termes d'impédance à condition que le système soit linéaire et l'interface soit stable à travers le temps.

II.1.2.1. Diagramme de Nyquist.

Le diagramme de Nyquist est la représentation de la fonction complexe (réponse harmonique). On reporte dans le plan la partie réelle sur l'axe horizontal et la partie imaginaire sur l'axe vertical (**Figure II.6**) [9].

$$Z(j\omega) = \text{Re}(\omega) + j\text{Im}(\omega) \quad (\text{II.9})$$

L'analyse du diagramme de Nyquist associé au système électrochimique apporte des informations. Les capacités et les résistances associées aux processus électrochimiques qui ont lieu à l'interface sont déduites à partir de ces diagrammes.

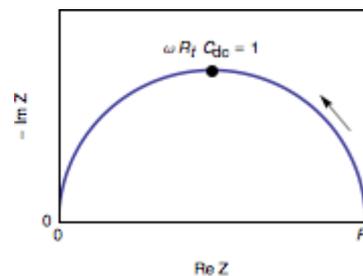


Figure II.6 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist, la flèche indique le sens des fréquences croissantes.

II.1.2.2. Résistance de transfert de charge.

La résistance de transfert de charge (R_{tc}) est due à un processus faradique, qui est impliqué par les transferts d'électrons à travers l'interface électrode/solution. Lors des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode, la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge. La contribution faradique au courant mesuré est indépendante de la fréquence et n'influe que sur l'amplitude de la réponse du système. Cette résistance est définie comme la dérivée partielle de la densité du courant faradique par rapport au potentiel [10].

II.1.2.3. Capacité de la double couche.

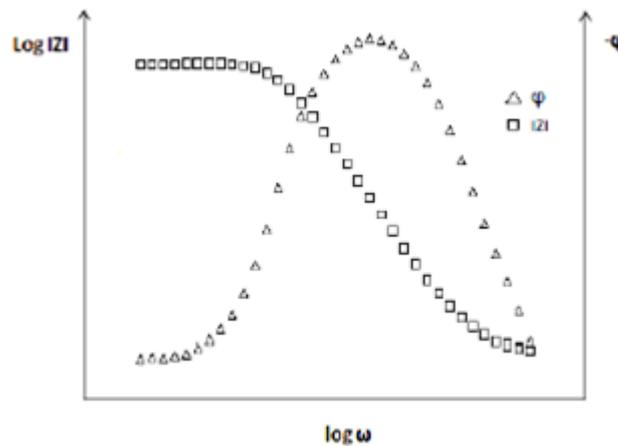
Le paramètre C_{dl} traduit l'effet capacitif dû à la double couche électrochimique formée à l'interface électrode-électrolyte. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. L'impédance C_{dl} est donnée par la relation (II.10) [8] :

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega Z} \quad (\text{II.10})$$

où : $\omega = 2\pi f$ [rad.s⁻¹] et f est la fréquence du signal en Hertz.

II.1.2.4. Diagramme de Bode.

La représentation des deux composantes polaires, $\log|Z|$ et φ , en fonction de la fréquence ω est appelée diagramme de Bode (**FigureII.7**).



FigureII.7 : Représentation de Bode.

II.1.2.5. Circuit équivalent.

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent **en** simulant les courbes d'impédance par le logiciel Zview (**Figure II.8**).

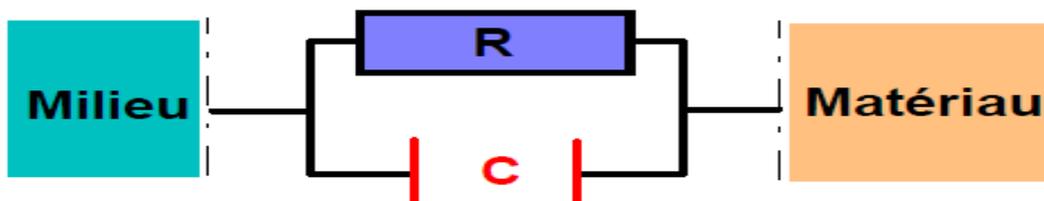


Figure II.8 : Circuit équivalent de Randles d'une interface électrochimique simple (corrosion avec formation d'un oxyde protecteur).

R : résistance due à la dissolution (R_{tc}).

C : capacité due à la formation de l'oxyde protecteur (C_{dl}).

II.2. Méthodes d'analyses spectroscopiques.

II.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM).

Cette méthode est couramment utilisée pour séparer des composants dans un but analytique ou de purification.

Elle repose principalement sur les phénomènes d'affinité chimique du soluté sur la phase stationnaire (couche mince de matériau absorbant). Les mesures sont basées sur la détermination d'un rapport frontal (R_f) défini par l'expression :

$$R_f = h/H \quad (\text{II.11})$$

où h : hauteur parcourue par le composé.

H : hauteur parcourue par le solvant.

Nous avons utilisé comme phase stationnaire une plaque de gel de silice et le dichlorométhane comme éluant. Une lampe UV, model Fischer est employée pour la révélation des produits synthétisés.

II.2.2. Spectrophotométrie d'absorption (UV-Vis).

Cette méthode d'analyse quantitative et qualitative met en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm – 1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueur d'onde, les substrats analysés, absorbent une partie d'énergie de la radiation électromagnétique. Ceci entraîne une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Les mesures sont déduites de la loi de Beer Lambert exprimée par la relation suivante :

$$A = \log (I/I_0) = \epsilon l C \quad (\text{II.12})$$

où ϵ : coefficient d'extinction molaire

l : longueur de la cuve en cm

C : concentration du substrat en mol/l

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

Dans ce travail, les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM UV 300. La cellule employée dans cette étude est en quartz de 1cm d'épaisseur. Le solvant choisi est le diméthylsulfoxyde (DMSO). Les spectres électroniques ont été tracés dans l'intervalle de longueur d'onde entre 200 et 700nm.

II.2.3. Spectroscopie infrarouge (IR).

C'est une méthode qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales. Les différentes fonctions chimiques présentes sur la structure d'une molécule donnée sont identifiées par des bandes d'absorption caractéristiques.

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes, de la liaison et aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée, les molécules l'absorbent (ΔE) et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement du nombre d'onde, on observe des signaux (pics).

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil PERKIN ELMER type SECTROM série FTIR à transformée de Fourier en utilisant une pastille de KBr dans laquelle est dispersé notre produit (concentration 3% dans 150 mg de KBr séché préalablement) pressée sous 80 tonnes/cm².

II.2.4. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN).

Cette méthode exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est basée sur la propriété magnétique de certains atomes (ou noyaux) dont le proton (¹H), le carbone (¹³C) ou encore le phosphore (³¹P) ou d'autres atomes. La ¹H RMN et la ¹³C RMN sont les applications les plus importantes en chimie organique.

Les spectres ¹H RMN, ¹³C RMN ont été mesurés sur un spectromètre Bruker AVANCE 400 MHz en utilisant du tétraméthylsilane (TMS, $\delta = 0$ ppm) comme étalon interne, au Laboratoire d'Innovation Thérapeutique - UMR 7200 Faculté de Pharmacie Illkirch Strasbourg France.

II.2.5. Spectrométrie de masse (SM).

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui permet la détermination des masses moléculaires des composés analysés ainsi que leur identification et leur quantification. Elle est fondée sur la séparation et la détection d'ions formés dans une source d'ionisation ou dans une chambre de collision. Ces ions proviennent de la fragmentation de la molécule analysée.

Le spectre de masse présenté dans cette étude est obtenu au laboratoire d'Innovation Thérapeutique - UMR 7200 Faculté de Pharmacie à Strasbourg en France sur un spectromètre de masse Bruker BIFLEXIII.

II.2.6. Point de fusion.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un BANC KOEFLER type WME, Nr 6865 à gradient de température de 60 à 260 °C, préalablement étalonné.

II.2.7. Microanalyse.

La microanalyse permet d'identifier les structures chimiques en déterminant le pourcentage des divers éléments : C, H, O, N...etc.

Les analyses élémentaires ont été effectuées à l'aide d'un microanalyseur Elementar Vario EL-III CHNSO à Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante. Spain

II.2.8. Microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée.

La morphologie de la surface corrodée de chaque spécimen a été étudiée après immersion pendant 24h dans les différentes solutions à l'aide d'un Leon 440 SEM au département de Chimie, Faculté des Sciences et Art, Cukurova University, Adana, Turquie.

II.3. Conditions opératoires.

II.3.1. Synthèse.

Les produits utilisés pour la synthèse de nos ligands sont l'O-phenelenediamine et les aldéhydes (benzaldehyde, 4-methoxybenzaldehyde et 4-nitrobenzaldehyde).

Les solvants ALDRICH utilisés sans traitement préalable sont : le méthanol(C_2H_5OH), le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et le diethylether ($(C_2H_5)_2O$).

II.3.2. Mesures électrochimiques.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un Voltalab40, piloté par un logiciel d'analyse « Voltmaster 4 » (**Figure II.9**). Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale à 2mV/s.

Le potentiel de l'électrode de travail (ET) atteint sa stabilité après une attente de 30 minutes. La surface de l'électrode de travail est $0.25cm^2$. Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl saturé en KCl placée le plus près possible de l'échantillon pour minimiser la chute ohmique. L'électrode de travail est un acier doux de forme carrée de surface $0.25cm^2$. La contre électrode ou électrode auxiliaire, est une plaque de platine d'une surface de $1cm^2$.

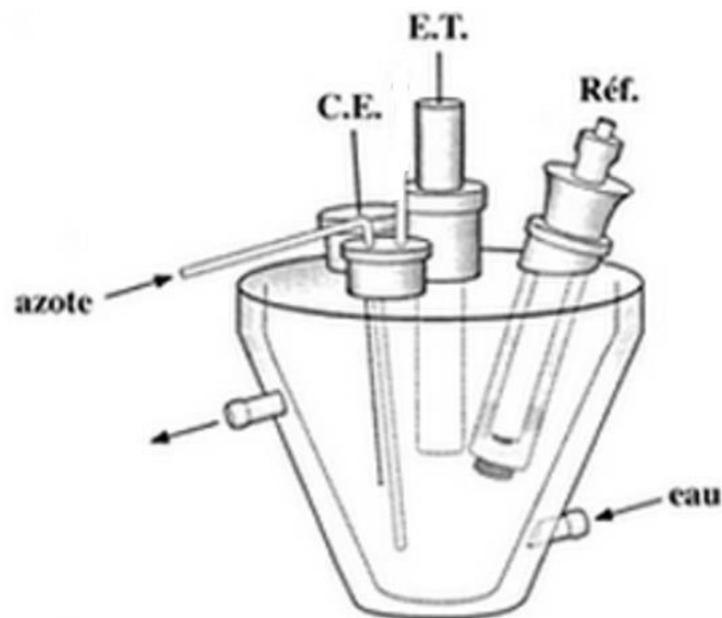
Pour les mesures par impédancemétrie, l'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10mV, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 Hz.

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en pyrex, à double paroi de capacité de 20ml.

Un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution à la valeur désirée.



(a)



(b)

Figure II.9 : Montage expérimental (a) et cellule (b) utilisés pour les mesures électrochimiques.

II.3.3. Composition de l'acier.

L'acier utilisé comme électrode de travail est l'acier XC52. Sa composition est donnée dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier XC52 en pourcentage massique.

Eléments	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
%	0.1038	0.1261	0.971	0.002	0.0021	0.01	0.005	0.005	0.0032
Eléments	Co	Cu	No	Ti	V	W	Sn	Fe	
%	0.50	0.01	0.0419	0.0025	0.005	0.05	0.005	98.67	

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage mécanique à l'aide d'un papier abrasif de différentes granulométrie (180, 320, 600, 800, 1000, 1200 et 2500) suivi d'un rinçage à l'eau distillée jusqu'à ce que sa surface devienne lisse et brillante.

II.3.4. Solutions de travail.

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme solution corrosive les solutions aqueuses d'acide sulfurique 0.5M et d'acide chlorhydrique 1M préparées à partir des solutions commerciales 96% et 37% respectivement. La solution simulant le sol algérien est préparée selon la composition citée au **tableau II.2**. Pour l'étude de la corrosion par les BSR, nous avons préparé un milieu de culture sélectif selon la norme NACE International enrichie avec les composés organiques et inorganiques nécessaires à la croissance des bactéries sulfato-réductrices (BSR) (**Tableau II.3**).

Les souches de BSR ont été isolées à partir de l'eau d'injection prélevée d'un centre principale d'injection d'eau à Hassi Messaoud .

Les bactéricides industriels utilisés (BacI), (BacII) et les bactéricides I, II et III sont ramenés du centre de recherche et développement (CRD) de Hassi Messaoud.

L'étude de l'effet des sulfates sur la corrosion par les BSR a été faite en ajoutant les sulfates de sodium (Na_2SO_4) dans le milieu bactérien avec des concentrations variant entre $2.2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ et $8.8 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

Tableau II.2: Composition chimique de la solution simulant le sol algérien (ST) (g/l) [11].

CaSO_4	MgSO_4	K_2SO_4	NaCl	Na_2SO_4	NaHCO_3
2.00	29.04	1.82	22.69	37.48	0.16

Tableau II.3 : Composition chimique du milieu de culture (g/l) [12].

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	K_2HPO_4	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}_4$	Agar-Agar	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3$
1	1	1	1	0.2	0.2	0.1	4

Références bibliographiques

- [1]: A. J. Bard, L. R. Faulkner, R. Rosset, D. Bauer, "Électrochimie principes, méthodes et Applications", Ed. Masson, (1983).
- [2]: J. E. B. Randles, Transactions of the Faraday Society, 44 (1948) 327.
- [3]: B. Tremillon, "Electrochimie analytique et réactions en solution" Tome2, Ed. Masson et Cie, (1993).
- [4]: M. Stern, A. L. Geary, Journal of The Electrochemical Society, 104 (1957) 56.
- [5]: W. Lorenz, F. Mansfeld, Corrosion Science, 21 (1981) 647.
- [6]: Y. T. Tan, B. Kinella et S. Bailey, Corrosion and Prevention 95, Australian corrosion Association, Perth, (1995).
- [7]: O. Benali, Thèse de Doctorat d'état, Université de Tlemcen, (2006), Algérie.
- [8]: N. Hackerman, H. R. Schimidts, Corrosion, 5 (1949) 237.
- [9]: D. E. Williams, J. Asher, Corrosion Science, 24 (1984) 185.
- [10]: F. Mansfeld, M. W. Kendig, Corrosion, 41 (1985) 490.
- [11]: A. Zenati, A. Benmoussat, A. Bourdim, Journal of Materials and Environmental Science, 6 (2015) 1896.
- [12]: Jean Chantereau, "Corrosion bactérienne bactéries de la corrosion", 2^{ème} Ed. Techniques et Documentation, (1993).

Chapitre III

Synthèse et caractérisation
physico-chimique.

III. Synthèse et caractérisation physico-chimique.

III.1. Introduction.

Afin d'examiner leurs pouvoir inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieux acides et simulant le sol algérien, trois benzimidazoles différemment substitués ont été synthétisés et caractérisés par les différentes méthodes physico-chimiques d'analyse usuelles à savoir : la spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV-Vis), la spectroscopie infra rouge (IR), la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone (^1H RMN, ^{13}C RMN) et la spectroscopie de masse (SM). L'analyse élémentaire est employée pour identifier et proposer la structure des composés préparés. La procédure de synthèse suivie est sélective et écologique. Les produits synthétisés directement sans utilisation de catalyseurs ou autres :

- Le 1-(4-Méthoxybenzyl)-2-(4-méthoxyphényl)-1H-benzimidazole symbolisé par MMBI.
- Le 1-Benzyl-2-phényl-1H-benzimidazole symbolisé par BI.
- Le 1-(4-Nitrobenzyl)-2-(4-nitrophényl)-1H-benzimidazole symbolisé par NNBI.

III.2. Synthèse et caractérisation du 1-(4-Méthoxybenzyl)-2-(4-méthoxyphényl)-1H-benzimidazole (MMBI).

III.2.1. Synthèse.

La préparation du MMBI (**Schéma1**) a été réalisée selon la littérature [1].

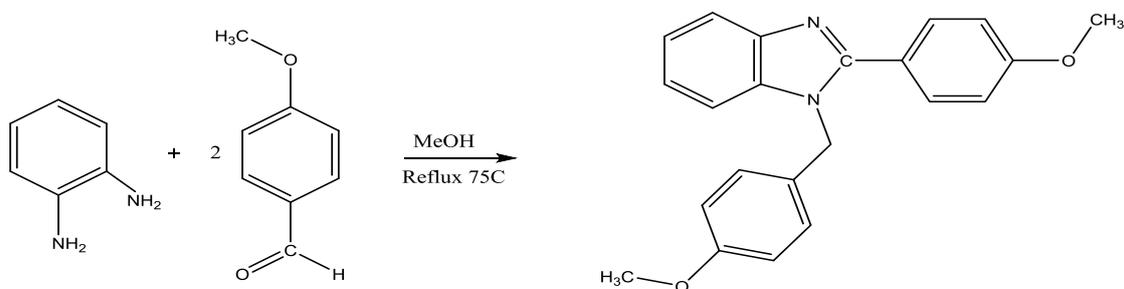


Schéma1 : Chemin réactionnel pour l'obtention du MMBI.

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un réfrigérant, contenant (5,5 mmoles, 1 ml) de 4-méthoxybenzaldéhyde dissoute dans du méthanol (10 ml) on ajoute lentement (2,75mmoles, 0,3g) de o-Phénylènediamine solubilisée dans 10 ml du méthanol et cela sous agitation et atmosphère d'azote. Après 24 heures de réaction on observe la formation d'un précipité blanc. Ce dernier est obtenu par filtration, lavé avec du méthanol froid et l'éther diéthylique et séché sous vide pendant une nuit. La pureté du produit de la réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) sur une plaque de gel de silice comme phase

stationnaire et en utilisant le dichlorométhane comme éluant. La température de fusion mesurée pour ce produit est de 130°C [2]. Le rendement de la réaction est de 75 %.

III.2.2. Caractérisation et identification.

III.2.2.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible.

La **figure III.1** présente le spectre UV-Vis du MMBI. On observe un épaulement à 225 nm et deux bandes d'absorption. La première bande d'absorption située à 260 nm est attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondant au noyau aromatique [3] tandis que la deuxième bande observée à 300 nm, elle correspondant à une transition $n \rightarrow \pi^*$ de l'imine (C=N) [4].

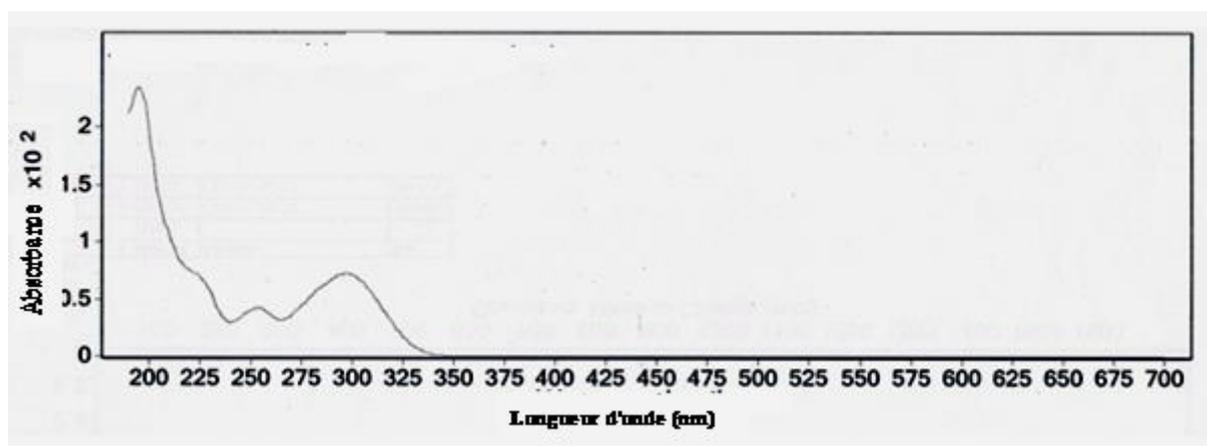


Figure III.1 : Spectre UV-Visible du MMBI tracé dans le diméthylsulfoxyde (DMSO).

III.2.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge.

Les principales bandes de vibration des différents groupements fonctionnels constituant la structure moléculaire du MMBI sont présentées dans la **figure III.2**.

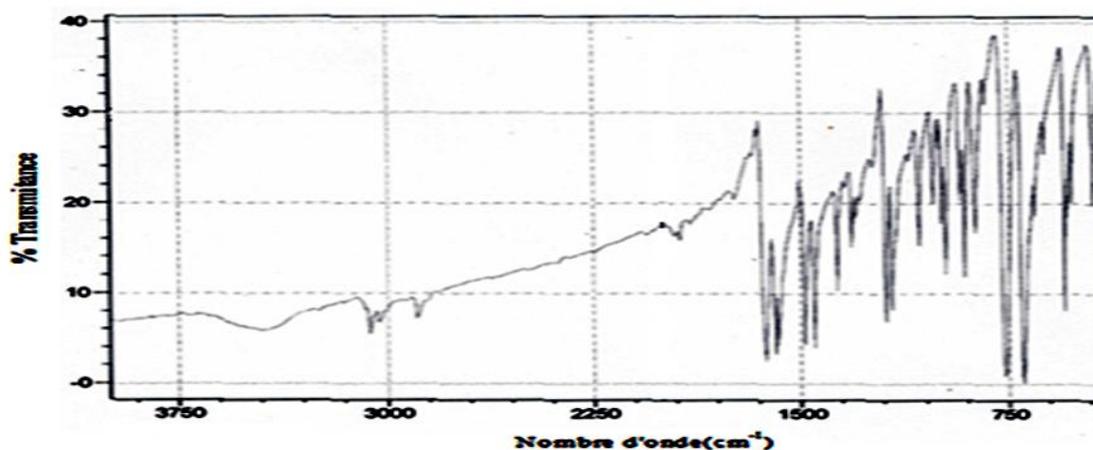


Figure III.2 : Spectre IR du MMBI.

observés à δ C(ppm): δ C-O(160,86), δ C-O(159,02), δ C=N(153,66), δ C-N(143,20), δ C-N(136,33), δ O-CH₃(55,59), δ O-CH₃(55,51), δ N-CH₂(47,42), 48.39, 48.60, 48.81, 49.02, 49.24, 112.15, 115.4, 119.62, 123.09, 124.19, 128.58, 129.88, 131.93 [5,7]. Tous les signaux trouvés confirment la structure moléculaire du MMBI.

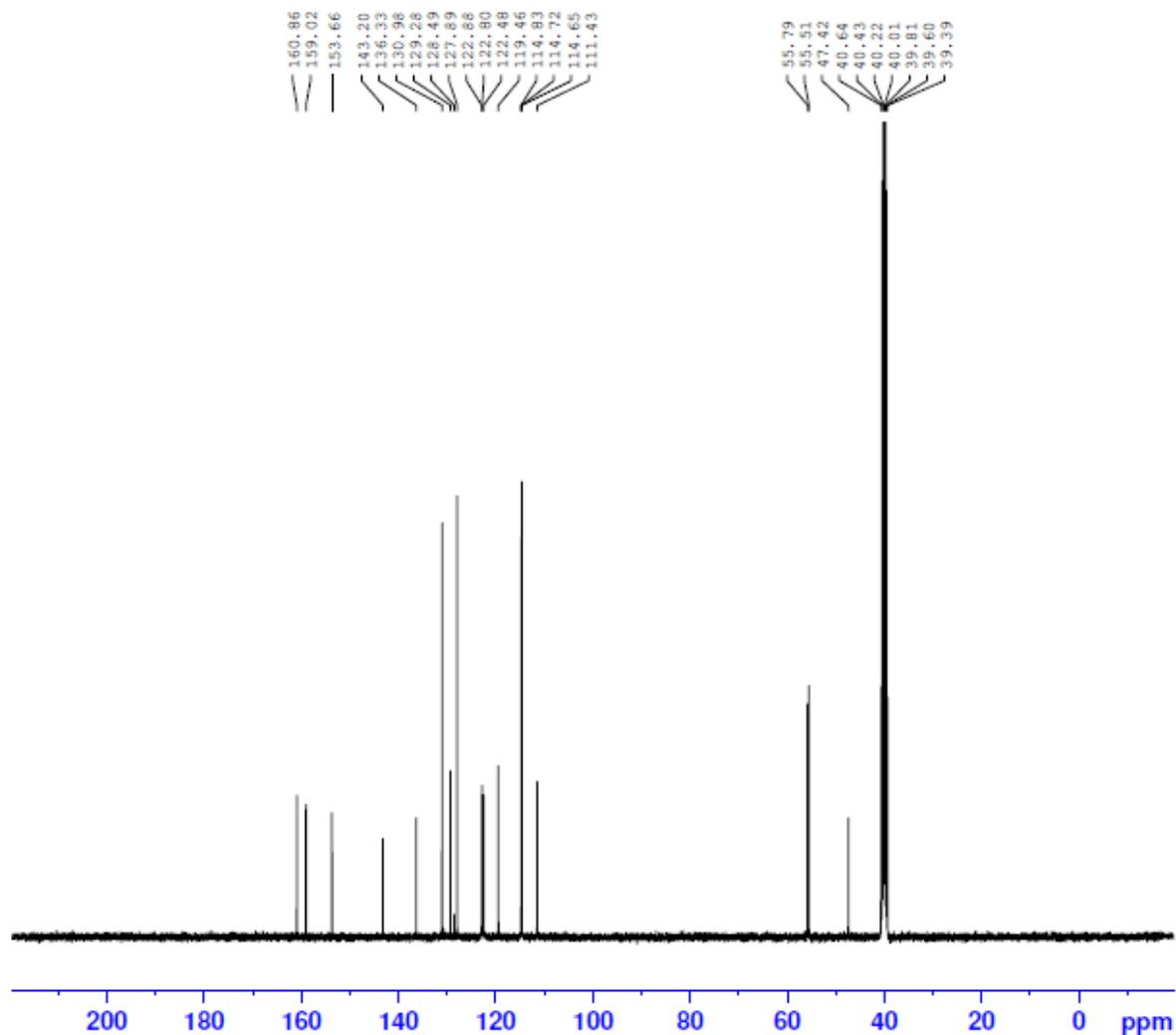


Figure III.4 : Spectre ¹³C RMN du MMBI.

III.2.2.5. Spectrométrie de masse (SM).

Le spectre de masse du ligand représenté sur la **figure III.5** montre que le pic observé à $m/z = 345.16067$ correspond à la masse moléculaire du MMBI avec un proton [$M^+ + 1H^+$].

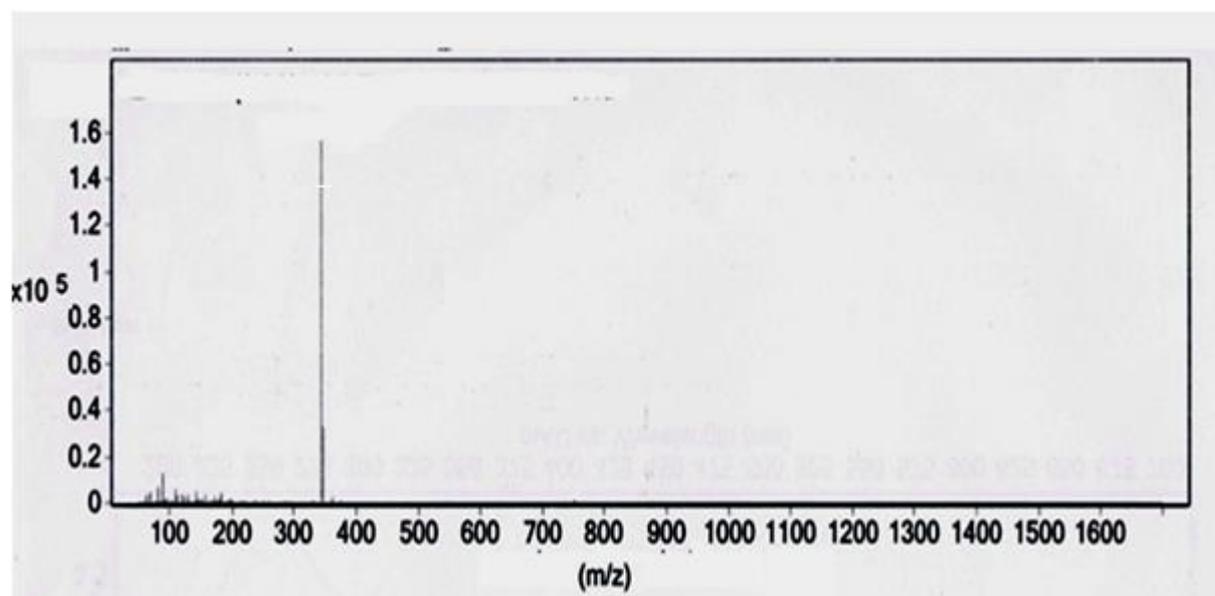


Figure III.5 : Spectre de masse du MMBI.

III.2.2.6. Analyse élémentaire.

Les résultats de l'analyse élémentaire trouvés sont en bon accord avec ceux calculés (**Tableau III.1**). Ce qui nous a permis de confirmer la structure du MMBI proposée.

Tableau III.1 : Résultats de la microanalyse pour le MMBI.

Pourcentage	%C	%H	%N
Expérimental	76.72	5.85	8.13
Théorique	77.12	5.80	8.04

III.3. Synthèse et caractérisation du 1-Benzyl-2-phényl-1H-benzimidazole.

III.3.1. Synthèse.

De la même façon précédente, à une quantité du benzaldéhyde (5,5 mmoles, 1.562 g) dissoute dans du méthanol (10 ml), on a ajouté lentement une quantité de l'o-phenylenediamine (2,75mmoles, 0,3 g) dissoute dans 10 ml du méthanol. Le mélange obtenu a été chauffé au reflux et agité sous atmosphère d'azote pendant 24 heures. Le précipité blanc obtenu a été filtré et lavé plusieurs fois avec du méthanol et de l'éther diéthylique. La pureté du produit de la réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant le dichlorométhane comme éluant. On note que le rendement de la réaction est de 80 %. La température de fusion mesurée pour le produit formé est 134°C [2, 9, 10].

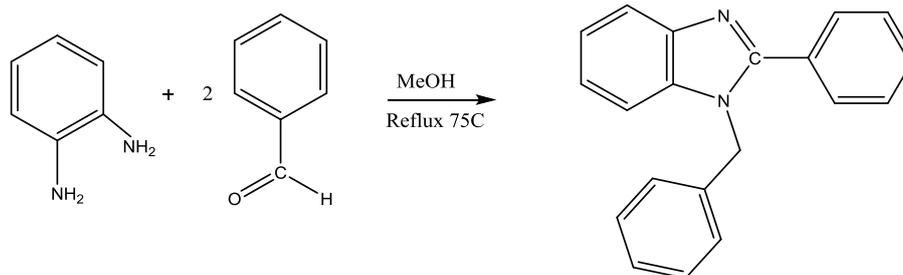


Schéma2 : Chemin réactionnel pour l'obtention du BI.

III.3.2. Caractérisation et identification du BI.

III.3.2.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-visible.

La **figure III.6** présente le spectre UV-Vis du BI. On y observe une bande d'absorption située à 310 nm attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de C=N [11].

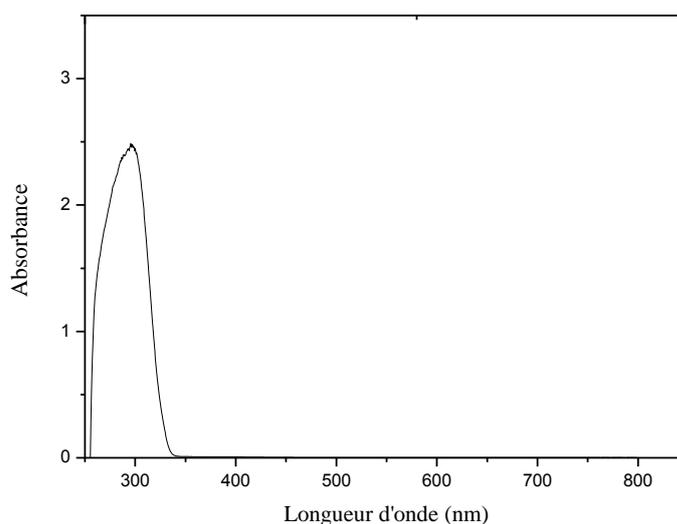


Figure III.6 : Spectre UV-Visible du BI.

III.3.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge.

Le spectre infrarouge du BI est illustré sur la **figure III.7**. Un pic d'absorption est observé à 3060 cm^{-1} dû à l'absorption de déformation des C-H du cycle aromatique. On observe un pic à 2935 cm^{-1} qui est attribué à l'absorption de déformation de C-H aliphatique. On observe aussi deux bandes de l'imidazole. La première est située à 1603 cm^{-1} due à l'absorption de déformation de C=N et la deuxième à 1241 cm^{-1} est attribuée à l'absorption de déformation de C-N. Les deux bandes situées aux alentours de 1526 et 1461 cm^{-1} sont attribués à l'absorption de déformation de C=C du cycle aromatique [5, 7, 8, 10].

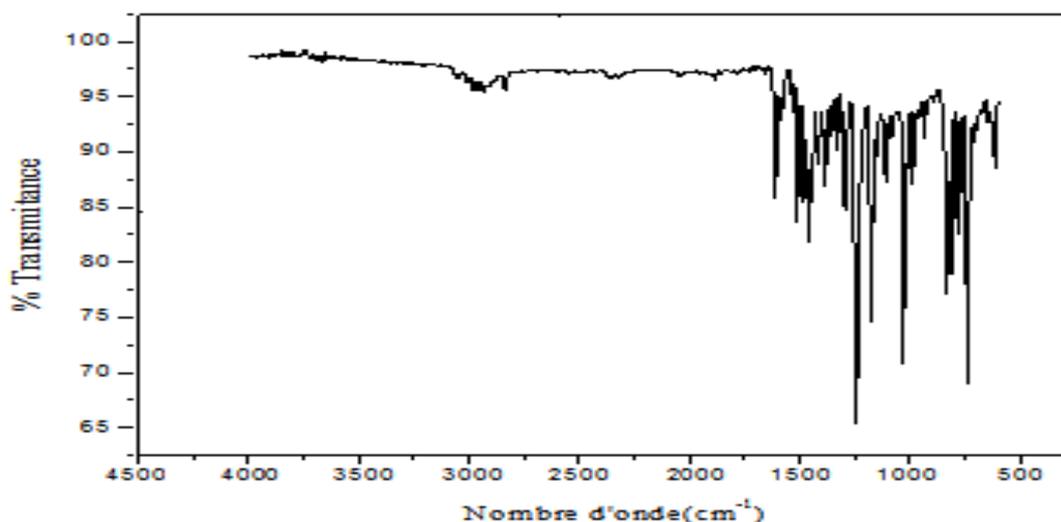


Figure III.7 : Spectre IR du BI.

III.3.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (^1H RMN).

Le spectre ^1H RMN du BI est représenté sur la **figure III.8**. Il présente un singlet observé à 5.5 ppm qui correspond aux deux protons du CH_2 . Les protons aromatiques sortent sous forme de multiplets entre 6.80 et 8.4 ppm [2, 5, 7-10].

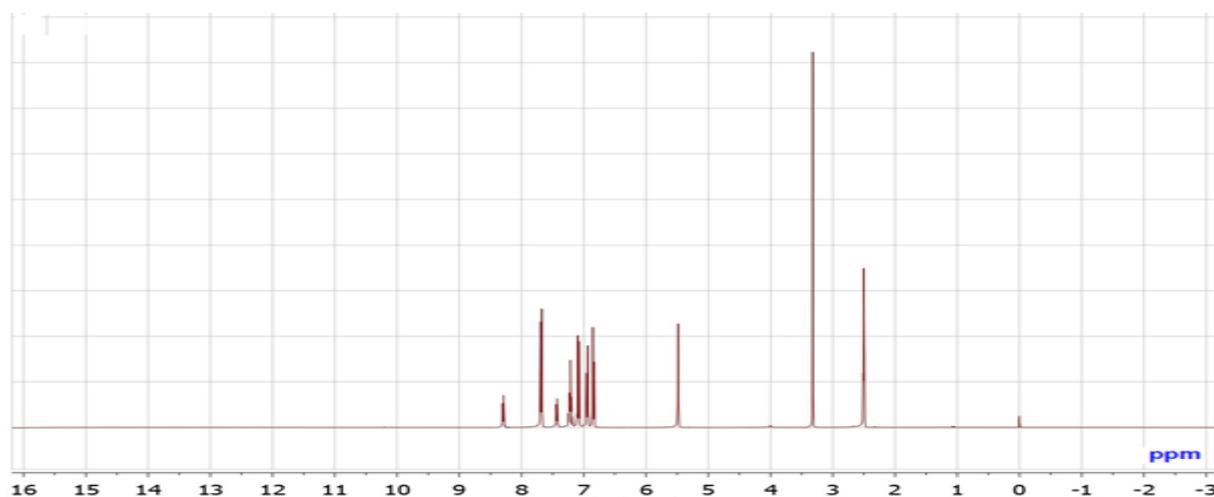


Figure III.8 : Spectre ^1H RMN du BI.

III. 3.2.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (^{13}C RMN).

Les principaux déplacements chimiques de l'analyse par ^{13}C RMN concernant le BI (**Figure III.9**) sont observés à $\delta \text{C}(\text{ppm})$: $\delta \text{C}=\text{N}$ (154.00), $\delta \text{C}-\text{N}$ (144.1), $\delta \text{C}-\text{N}$ (136.50), $\delta \text{N}-\text{CH}_2$ (48.00), 110.9, 115, 119.9, 124.1, 128, 130, 132 [5, 7, 8].

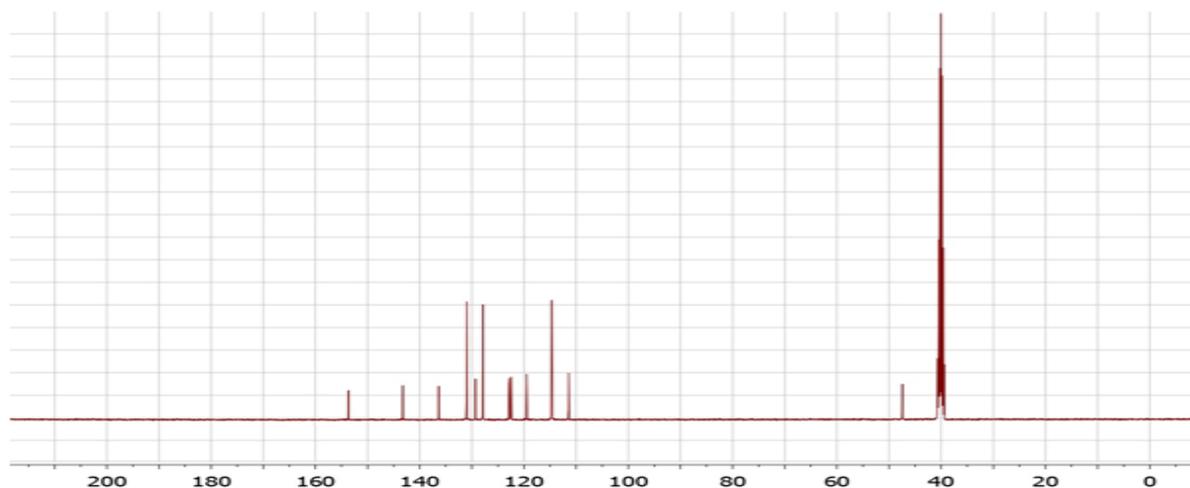


Figure III.9 : Spectre ^{13}C RMN du BI.

III.4. Synthèse et caractérisation du 1-(4-Nitrobenzyl)-2-(4-nitrophényl)-1H-benzimidazole(NNBI).

III.4.1. Synthèse.

Avec le même protocole précédent, nous avons préparé le 1-(4-nitrobenzyl)-2-(4-nitrophényl)-1H-benzimidazole (NNBI) (**Schéma 3**). A (5.5 mmol, 2.057g) de 4-Nitrobenzaldéhyde dissout dans 10 ml du méthanol on a ajouté 2.75mmoles de o-Phenylenediamine solubilisé dans 10 ml du méthanol (10 ml). Le précipité obtenu par filtration après 24 heures coloré en jaune pâle est lavé par du méthanol et de l'éther diéthylique. La pureté du produit de la réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant une plaque de gel de silice comme phase stationnaire et le dichlorométhane comme éluant. Le produit est obtenu avec un rendement de 60 %. Sa température de fusion mesurée est de 200°C [10, 12].

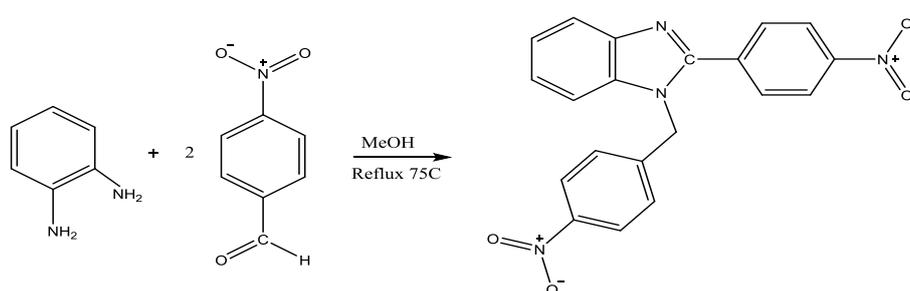


Schéma3 : Chemin réactionnel pour l'obtention du NNBI.

III.4.2. Caractérisation et identification.

III.4.2.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.

Sur la **figure III.10**, on observe un épaulement situé à 320 nm et une bande d'absorption à 275 nm attribués à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondant au noyau aromatique [5]

alors que la dernière bande située à 360 nm correspond à une transition $n \rightarrow \pi^*$ du groupement azométhine (C=N) [11].

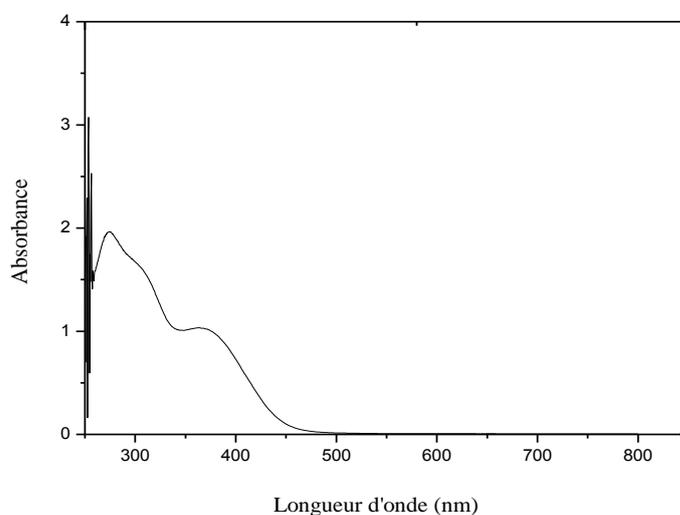


Figure III.10 : Spectre UV-visible du NNBI.

III.4.2.2. Spectroscopie d'absorption infra-rouge.

La bande d'absorption située à 1617 cm^{-1} correspond à la liaison C = N de l'anneau imidazole (**Figure III.11**). L'absorption de la liaison NO_2 est observée à 1340 cm^{-1} et à 1526 cm^{-1} . La présence des pics à 1507 cm^{-1} et à 1445 cm^{-1} caractérise les groupements C = C aromatiques. On note une absorbance à 1390 cm^{-1} qui correspond à la liaison C-N imidazole. Par contre les liaisons C-H aliphatique et C-H aromatique se caractérisent par les bandes à 2933 cm^{-1} et 3070 cm^{-1} respectivement [5, 7, 8].

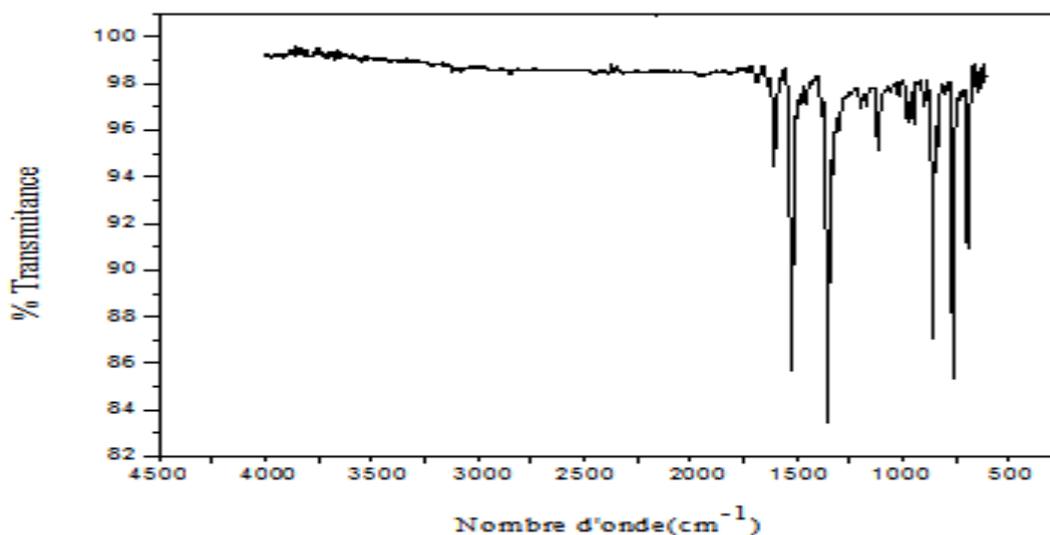


Figure III.11 : Spectre IR du NNBI.

III.4.2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (^1H RMN).

Les principaux signaux, confirmant la structure du NNBI par ^1H RMN sont un singlet observé à 5.25 ppm correspondant aux deux protons du CH_2 . Les protons aromatiques sortent sous forme de multiplets entre 7.00 et 7.80 ppm [8, 7-10, 12, 13].

III.4.2.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (^{13}C RMN).

Les déplacements chimiques trouvés et qui confirment la structure du NNBI sont proches de ceux établis par plusieurs auteurs [7, 8, 12].

L'ensemble des résultats montre que les synthèses effectuées avec un bon rendement ont abouti à trois benzimidazoles différemment substitués de haute pureté démontrée par différentes techniques spectroscopiques. Les résultats de ces analyses spectrales sont conformes aux structures proposées et concordent bien avec la littérature.

Références bibliographiques

- [1]: V. Z. Mota, G. S. G. de Carvalho, A. D. da Silva, L. A. S. Costa, P. M. de Almeida, E. S. Coimbra, C. V. Ferreira, S. M. Shishido, A. Cuin, *Biometals*, 27 (2014) 183.
- [2]: N. V. Shitole, K. S. Niralwad, B. B. Shingate, M. S. Shingare, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (2016) 858.
- [3]: Z. A. Taha, A. M. Ajlouni, W. Al Momani, A. A. Al-Ghzawi, *Spectrochimica Acta Part A*, 81 (2011) 570.
- [4]: A. M. Ajlouni, Z. A. Taha, W. Al Momani, A. K. Hijazi, M. Ebqa'ai, *Inorganica Chimica Acta*, 388 (2012) 120.
- [5]: B. Kumar, K. Smita, B. Kumar, L. Cumbal, *Journal of Chemical Sciences*, 126 (2014) 1831.
- [6]: H. Sharghi, O. Asemani, S. M. H. Tabaei, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 45 (2008) 1293.
- [7]: D. Azarifar, M. Pirhayati, B. Maleki, M. Sanginabadi, R. N. Yami, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75 (2010) 1181.
- [8]: D. M. Reddy, V. K. Reddy, *Jordan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 5 (2016) 930.
- [9]: R. Mohammad, M. Zadeh, S. Z. Taghavi, *E-Journal of Chemistry*, 8 (2011) 101.
- [10]: P. P. Patil, M. B. Deshmukh, A. G. Mulik, D. R. Chandam, D. R. Patil, S. D. Jagdale, P. V. Anbhule, D. K. Salunkhe, S. A. Sankpal, *Der Pharma Chemica*, 3 (2011) 599.
- [11]: I. V. Korendovych, E. V. RybaK-Akimova, *Acta Crystallographica Section C*, 60 (2004) 82.
- [12]: M. Lei, L. Ma, L. Hu, *Synthetic Communications*, 42 (2012) 2981.
- [13]: P. R. Maddiguda, S. Angapalley, S. Sawner, A. Mohammed, *Heterocyclic Letters*, 7 (2017) 65.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC52 par les dérivés du benzimidazole.

IV.1. Introduction.

Les solutions acides largement utilisées dans divers procédés industriels tels que l'acidification des puits de pétrole, le décapage à l'acide, le nettoyage à l'acide industriel et le détartrage à l'acide entraînent une grave corrosion de l'acier doux.

Vu que l'utilisation de l'acide chlorhydrique est économique, efficace et peu nuisible comparée aux autres acides minéraux [1, 2] nous l'avons choisi pour réaliser la première partie de notre étude focalisée sur l'examen de l'action inhibitrice de trois dérivés de benzimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone utilisé dans les pipelines.

Ces dernières années, le benzimidazole et ses dérivés, non toxiques, ont fait l'objet d'une attention considérable dans le domaine de la chimie vue leurs propriétés chélatantes très intéressantes. Ainsi, il est montré qu'ils permettent une inhibition efficace de la corrosion due à leur forte adsorption sur la surface métallique [3].

Le benzimidazole, composé organo-aromatique hétérocyclique, consiste en la fusion du benzène et de l'imidazole. L'atome d'azote et le cycle aromatique dans la structure moléculaire facilitent l'adsorption des dérivés benzimidazole sur la surface métallique [4] par le biais des paires d'électrons libres et des électrons π . C'est pour laquelle on a choisi ce type de composés organiques en vue de l'utiliser comme inhibiteurs de corrosion de l'acier doux en milieu acide (HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M), en milieu simulant le sol (ST) et enfin en milieu bactérien en présence des bactéries sulfatoréductrices (BSR).

L'étude est réalisée par voltamétrie cyclique en mode potentiodynamique et par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Le pouvoir inhibiteur des dérivés de benzimidazole : le 1-(4-Méthoxybenzyl)-2-(4-méthoxyphényl)-1H-benzimidazole (MMBI), le 1-(4-Nitrobenzyl)-2-(4-nitrophényl)-1H-benzimidazole (NNBI) et le 1-Benzyl-2-phényl-1H-benzimidazole (BI), vis à vis de la corrosion de l'acier XC52 en milieu acide est évalué en variant la concentration de l'inhibiteur, la température et le temps d'immersion.

Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption et d'activation (ΔG°_{ads} , ΔH_a , ΔS_a et E_a) sont calculés à partir des isothermes d'adsorption. Pour compléter ces études et afin de les confirmer et visualiser le film protecteur, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB).

IV.2. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC52 en milieu HCl 1M.

IV.2.1. Examen du pouvoir inhibiteur du MMBI.

IV.2.1.1. Effet de la concentration.

IV.2.1.1.a. Résultats de la polarisation potentiodynamique.

Les courbes de polarisation obtenues pour l'acier XC52 dans une solution de HCl 1M en présence et en absence de diverses concentrations de MMBI sont montrées sur la **figure IV.1**. Le potentiel de corrosion (E_{corr}), les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), les pentes cathodiques et anodiques de Tafel (β_c et β_a), le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité d'inhibition EI(%) déterminés pour différentes concentrations de MMBI dans HCl 1M sont résumés dans le **tableau IV.1**.

L'efficacité inhibitrice (EI(%)) et le taux de recouvrement (θ) sont définis comme suit :

$$EI(\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr(inh)}}}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

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

où i_{corr} et $i_{\text{corr(inh)}}$ sont les valeurs des densités du courant de corrosion de l'acier déterminées par exploitation des droites de Tafel respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

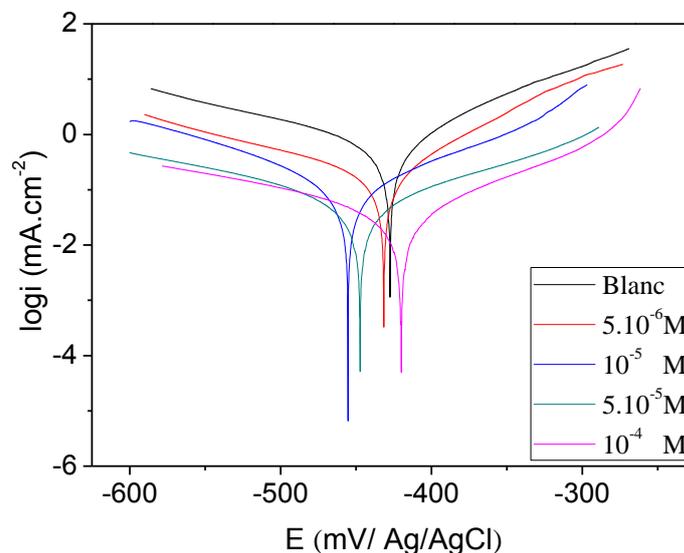


Figure IV.1 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du MMBI à 293 K.

Comme illustré sur cette figure, les deux réactions partielles de la corrosion ont été affectées après l'ajout de MMBI au milieu acide.

On remarque que la cathode est plus polarisée ($\beta_c > \beta_a$) (**Tableau IV.1**), la cinétique de la dissolution de l'acier est donc limitée par la réaction cathodique de décharge des protons sur la surface métallique. Selon l'allure des courbes de Tafel obtenues, on constate que l'addition de MMBI provoque une diminution des densités de courant. Cela montre que le processus d'inhibition se produit suite à l'adsorption de MMBI à la surface de l'acier. La concentration optimale conduisant à une efficacité d'inhibition la plus élevée est de **10⁻⁴M** (**Tableau IV.1**).

L'augmentation des pentes des droites de Tafel anodique et cathodique avec la concentration indique que la présence de l'inhibiteur réduit la vitesse de réduction des ions hydrogène. Ce qui indique une augmentation de la barrière énergétique pour la décharge de protons. Ceci suggère que le composé MMBI influence la cinétique de la réduction de l'hydrogène et de la dissolution du métal. Ce résultat implique que le composé étudié a d'abord été adsorbé sur la surface métallique conduisant au blocage des sites de la surface de l'acier sans agir sur le mécanisme de la réaction anodique [1, 2, 5-7].

Bockris et Srinivasan [8] ont expliqué qu'un tel comportement reflète la diminution du coefficient de transfert cathodique et peut donc être attribué à l'épaississement de la double couche électrique due aux molécules inhibitrices adsorbées.

Tableau IV.1 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du MMBI à 293 K obtenus par courbe de Tafel.

C (M)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/Ag/AgCl)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	EI (%)	θ
Blanc	427	0.63	82	159	-	-
5.10 ⁻⁶	432	0.18	72	149	72	0.72
10 ⁻⁵	455	0.14	117	126	77	0.77
5.10 ⁻⁵	447	0.08	143	194	88	0.88
10⁻⁴	420	0.04	109	200	93	0.93

Selon les résultats présentés au **tableau IV.1**, il n'y a pas de variation régulière du potentiel de corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Le composé agit comme un inhibiteur mixte. Il est établi qu'un inhibiteur peut être classé comme type cathodique ou anodique si le déplacement en E_{corr} lors de l'ajout de l'inhibiteur est supérieur à 85mV par rapport au potentiel de corrosion de l'acier en milieu exempt d'inhibiteur. Si ce déplacement est inférieur à la dernière valeur, l'inhibiteur peut être considéré comme mixte [1,9,10].

Les lignes de Tafel étant parallèles (**Figure IV.1**) montrent que le processus suit un mécanisme de transfert de charge. L'ajout de l'inhibiteur ne modifie pas le mécanisme d'évolution et de réduction de l'hydrogène sur la surface métallique.

Les résultats expérimentaux confirment que le MMBI est un inhibiteur mixte efficace ($EI = 72\%$) à faible concentration ($5.10^{-6}M$) et atteint **93%** à une concentration de $10^{-4}M$. Ces bonnes propriétés inhibitrices peuvent être dues à l'adsorption des molécules MMBI sur la surface de l'acier XC52. La planéité moléculaire élevée du composé hétérocyclique MMBI, la présence des groupements électro donneurs et des cycles aromatiques sont responsables de la performance de cet inhibiteur [11].

L'atome d'azote de l'imine, l'atome d'oxygène du méthoxy avec leur paire d'électrons sp^2 libres et les orbitales p des cycles aryle sont des sites d'encrage appropriés. C'est ainsi que le blocage des sites actifs sur la surface de l'acier fait diminuer le taux de corrosion [12].

IV.2.1.1.b. Résultats de l'impédancemétrie (SIE).

Le comportement électrochimique à la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en présence et en absence de différentes concentrations de MMBI est illustré sur la **figure IV.2**.

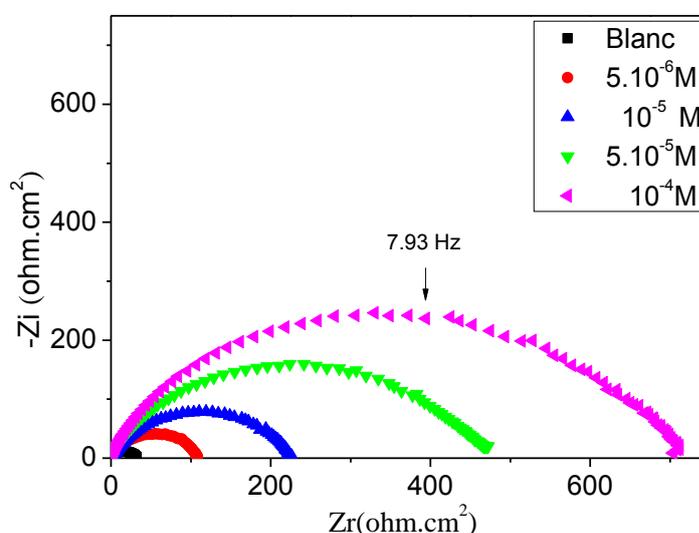


Figure IV.2 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du MMBI à 293 K.

On observe que toutes les parcelles de Nyquist obtenues sont semi-circulaires et que leurs diamètres sont affectés par l'évolution de la concentration en inhibiteur. L'impédance de l'électrode en acier XC52 dans le milieu HCl et en présence de MMBI augmente avec la concentration. Ce fait est dû à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'acier par les molécules inhibitrices et par conséquent implique une élévation du taux d'inhibition.

Il est clair que l'action inhibitrice sur la corrosion de l'acier doux est modifiée de manière significative après l'addition du benzimidazole.

Il convient de noter que le changement de concentration du benzimidazole n'a pas modifié le style des courbes d'impédance, ce qui suggère qu'un mécanisme d'inhibition similaire est impliqué. Les demi-cercles obtenus sont représentés dans le tracé Z (réel) de Nyquist, ce qui est souvent dû à une dispersion fréquentielle résultant de la non homogénéité et/ou de la rugosité de la surface métallique [13]. L'interface acier doux/solution en présence et en absence de l'inhibiteur est représentée par le circuit équivalent électrique (**Figure IV. 3**).

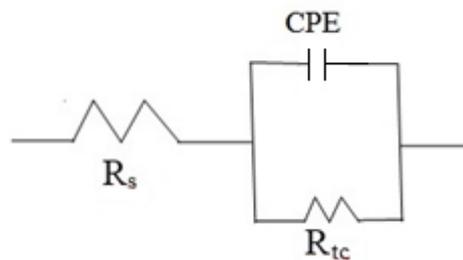


Figure IV. 3 : Circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.

Le circuit est constitué de la résistance électrolytique (R_s), de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et de l'élément de phase constante (CPE) [10]. Le paramètre CPE remplace la capacité de la double couche (C_{dl}) afin de donner un ajustement plus précis aux résultats expérimentaux [10]. Il est recommandé d'utiliser le CPE à la place du condensateur pur pour modéliser la dispersion de fréquence généralement liée à l'hétérogénéité de la surface provoquée par la corrosion en milieu acide.

Les diagrammes de Bode (**FigureIV.4**) indiquent l'existence d'un circuit équivalent contenant un seul élément de phase constante dans l'interface métal/ solution. L'augmentation de l'impédance absolue aux basses fréquences dans les diagrammes de Bode confirme que la protection est meilleure à des concentrations élevées de l'inhibiteur. L'observation d'un seul pic de phase dans la gamme de fréquence centrale montre l'existence d'une constante unique, liée à la double couche électrique [14].

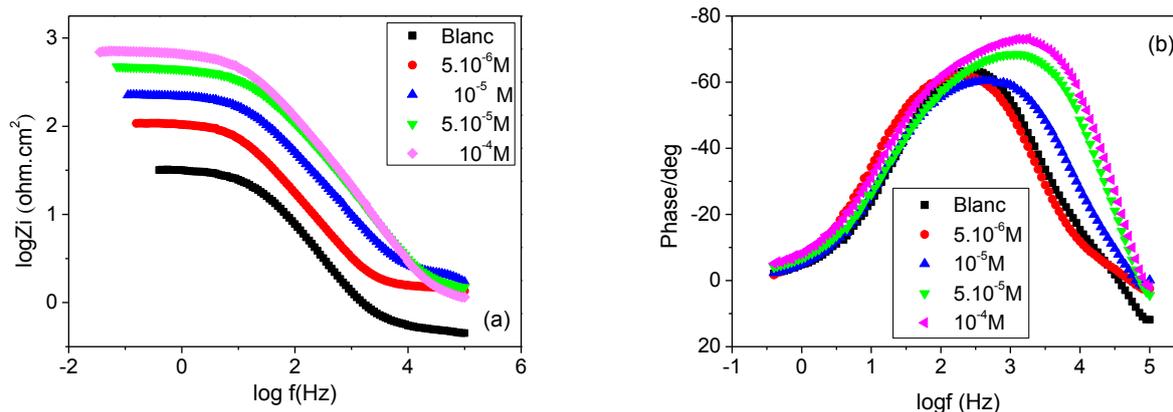


Figure IV.4 : Courbes de Bode (a) et de l'angle de phase (b) de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du MMBI à 293 K.

Les caractéristiques électrochimiques obtenues par impédancemétrie à partir des diagrammes de Nyquist sont données dans le **tableau IV.2**. Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) sont calculées à partir de la différence d'impédance aux fréquences plus basses et plus élevées [14]. Les valeurs de la capacité de double couche (C_{dl}) sont obtenues à partir de l'équation suivante :

$$f(-Z_{\max}) = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_{tc}} \quad (\text{IV.3})$$

L'efficacité d'inhibition est calculée à partir de l'équation (IV.4) :

$$EI (\%) = \frac{R_{tc\text{inh}} - R_{tc}}{R_{tc\text{inh}}} \times 100 \quad (\text{IV.4})$$

où R_{tc} et $R_{tc\text{inh}}$ sont les valeurs de la résistance de transfert de charge sans et avec MMBI, respectivement.

Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du MMBI à 293 K obtenus par SIE.

C (M)	R_s (Ohm /cm ²)	R_{tc} (Ohm /cm ²)	C_{dl} (μF /cm ²)	EI (%)
Blanc	0.368	32	249	-
5.10^{-6}	0.002	107	133	70
10^{-5}	0.002	224	40	86
5.10^{-5}	0.718	465	19	93
10^{-4}	0.59	679	17	95

Le **tableau IV.2** indique que l'élévation de la concentration du MMBI entraîne une diminution des valeurs de C_{dl} et une augmentation du taux d'efficacité de l'inhibiteur [14].

La diminution de C_{dl} s'explique par une diminution de la constante diélectrique locale et/ou une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, résultant de l'adsorption des molécules MMBI suite au remplacement des molécules d'eau par les molécules de l'inhibiteur à la surface de l'électrode [13].



où Org_{sol} et Org_{ads} sont les espèces organiques dans la solution et adsorbées sur la surface métallique respectivement, $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ est la molécule d'eau adsorbée sur la surface métallique et x est le rapport, c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau remplacées par un inhibiteur organique.

En outre, les molécules d'inhibiteur peuvent réduire la capacité en augmentant l'épaisseur de la double couche selon le modèle de Helmholtz.

Ces résultats indiquent clairement que la corrosion de l'acier XC52 dans une solution de HCl 1M est contrôlée par un processus de transfert de charge [14].

En résumé, les résultats obtenus dans HCl 1M à partir des techniques électrochimiques utilisées sont cohérents. Les taux d'inhibition déterminés sont proches et évoluent de la même manière (Figure IV.5).

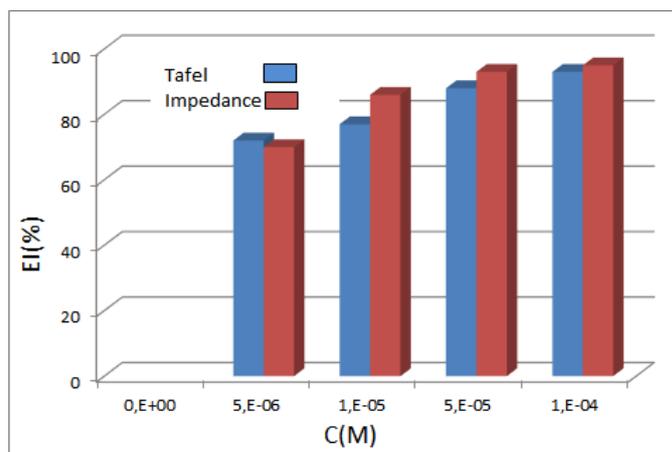


Figure IV.5 : Variation de l'efficacité inhibitrice du MMBI en fonction de la concentration dans HCl 1M par les deux méthodes utilisées.

IV.2.1.2. Effet de la température.

La température est l'un des importants facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif en présence ou en absence d'inhibiteur et la nature de l'interaction métal/inhibiteur. L'augmentation de la température peut influencer grandement la cinétique de formation du film protecteur. En effet, une élévation de la température favorise la désorption de l'inhibiteur et la dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés lors du processus d'inhibition provoquant ainsi un

affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier. L'effet de la température sur la corrosion acide et son inhibition a fait l'objet de nombreuses études [1, 6, 7, 9, 13, 15, 16].

De notre part et pour élucider le mécanisme de formation du film inhibiteur avec MMBI et afin d'évaluer l'influence de la température sur la cinétique de l'adsorption de cet inhibiteur, nous avons entrepris une étude avec la variation de la température.

IV.2.1.2.a. Etude par polarisation potentiodynamique.

Les courbes de polarisation de l'acier étudié avant et après addition de MMBI à la concentration optimale 10^{-4}M en milieu HCl 1M dans un intervalle de température allant de 293 à 333 K après 30 minutes de temps d'immersion sont montrés sur la **figure IV.6**.

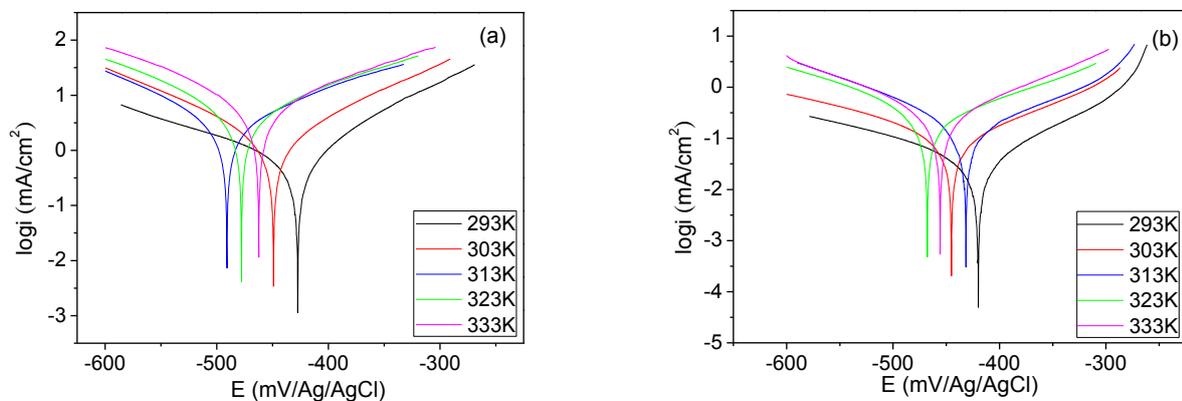


Figure IV.6 : Courbes de Tafel de corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4}M du MMBI à différentes températures.

Les paramètres de corrosion et le taux d'inhibition EI(%) pour les différentes températures sont donnés dans le **tableau IV.3**.

Tableau IV.3 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures obtenus par courbe de Tafel.

	T (K)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/Ag/AgCl)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV. Dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV. dec ⁻¹)	EI (%)
HCl 1M	293	427	0.63	82	159	/
	303	449	1.76	114	121	/
	313	491	3.21	145	118	/
	323	478	6.13	173	140	/
	333	462	8.65	168	147	/
HCl 1M +MMBI 10^{-4} M	293	420	0.04	109	200	93
	303	445	0.13	142	207	93
	313	431	0.22	147	138	93
	323	468	0.37	170	189	94
	333	456	0.34	129	142	96

Il est noté que les densités de courant augmentent avec l'augmentation de la température. Les branches de Tafel cathodiques et anodiques sont parallèles montrant un même mécanisme quant à la réduction du proton à la surface de l'acier et la dissolution de ce dernier. On peut également noter que les pentes des droites de Tafel cathodiques et anodiques varient avec la température. Le potentiel de corrosion (E_{corr}) se déplace dans la direction des valeurs négatives. Ces résultats sont en accord avec la littérature [1,17].

Le taux d'inhibition croît légèrement avec la température. Il est connu que la diminution de l'efficacité d'inhibition à des températures plus élevées est liée à la physisorption [18]. Cependant, son augmentation est relative à la chimisorption des espèces adsorbées après une première physisorption [19]. Le composé MMBI a une efficacité inhibitrice remarquable d'environ 96% à $T=333\text{K}$. Cette structure est très efficace en raison de la présence de l'atome d'azote de l'hétérocycle imidazole, de l'atome d'oxygène du groupement méthoxy et des électrons π des cycles aryle. Il est démontré que l'élévation de la température produit une augmentation de la densité électronique autour des sites d'adsorption [1].

L'équation d'Arrhenius (IV.6) donne la dépendance de la vitesse de corrosion avec la température.

$$i_{\text{corr}} = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV.6})$$

où i_{corr} est la densité du courant de corrosion, E_a représente l'énergie d'activation apparente de la réaction de corrosion, R est la constante des gaz parfaits, T est la température et K est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius.

Les caractéristiques thermodynamiques de la réaction de corrosion telles que : E_a , ΔS_a et ΔH_a ont été obtenues à partir de l'équation d'Arrhenius et la formulation alternative, appelée équation d'état de transition (IV.7) :

$$i_{\text{corr}} = RT/N h \exp(\Delta S_a / R) \exp(-\Delta H_a / RT) \quad (\text{IV.7})$$

où, h est la constante de Plank et N est le nombre d'Avogadro.

Les figures IV.7 et IV.8 montrent les diagrammes d'Arrhenius pour une plage de température de 293-333K. Les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) et du facteur pré-exponentiel (K) sont déterminées à partir de la figure IV.7.

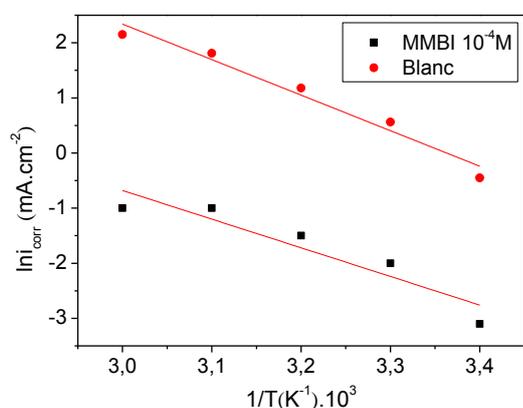


Figure IV.7 : Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de 10^{-4}M du MMBI dans HCl 1M à différentes températures.

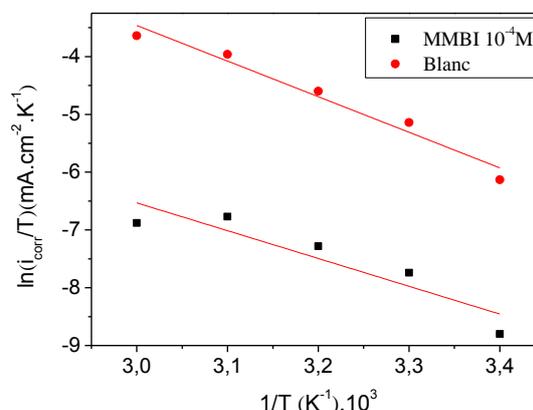


Figure IV.8 : Tracés de l'états de transition en absence et en présence de 10^{-4}M du MMBI dans HCl 1M à différentes températures

Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir des équations (IV.6) et (IV.7) sont résumés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Caractéristiques thermodynamiques du MMBI sur la surface de l'acier XC52 dans HCl 1M.

	E_a (KJ/mol)	ΔH_a (KJ/mol)	ΔS_a (J/mol.K)
1M HCl	53.6	51.19	-72.23
1M HCl + MMBI 10^{-4}M	42.38	40.00	-131.38

La valeur E_a en présence de l'inhibiteur est inférieure à celle dans la solution acide pure. Ce résultat est attribué à la chimisorption du MMBI à la surface de l'acier [7,9, 16, 20, 21]. Lorsque $E_{ainh} < E_{aHCl}$, les espèces adsorbées couvrent un plus grand nombre de sites. Par conséquent, l'énergie d'activation diminue vu que moins de sites sont disponibles pour le processus de corrosion. La valeur de l'enthalpie d'activation (40KJ/mol) étant positive confirme la dissolution endothermique de l'acier XC52 [9].

La valeur d'entropie élevée et négative (ΔS_a) (-131.38 J/mol.K) indique que le complexe activé formé dans l'étape limitant le processus de corrosion, représente une association plutôt qu'une dissociation. Ceci explique que le trouble est réduit lorsque les réactifs sont transformés en un complexe activé. Les troubles sont dus à la substitution d'un plus grand nombre de molécules d'eau pouvant être désorbées de la surface du métal par les molécules de l'inhibiteur [13]. Nous notons une bonne concordance de nos résultats avec la littérature [1, 7, 9].

IV.2.1.2. b. Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Afin d'illustrer l'évolution du mécanisme de formation du film inhibiteur avec la température et de confirmer ou infirmer les déductions de la partie précédente, une étude de l'influence de ce paramètre sur le comportement électrochimique de l'acier XC52 a été menée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La **figure IV.9** présente les diagrammes de Nyquist, tracés aux différentes températures après 1/2 heures d'immersion de l'acier XC52 dans le milieu d'étude.

Dans l'intervalle de température (293 à 333 K), les diagrammes de Nyquist décrivent une boucle capacitive déphasée par rapport à l'axe des réels soit en absence ou en présence de MMBI.

La limite à basses fréquences de ce diagramme permet de déterminer la valeur de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) qui est très faible en milieu HCl seul comparée à celle en présence de MMBI et qui se trouve diminuée avec la température. Ainsi, la décroissance de la taille de la boucle implique une diminution de l'efficacité du film protecteur. Cependant, le mécanisme de formation de ce dernier après 1/2 heure reste inchangé puisqu'il existe une simple relation de proportionnalité entre les diagrammes.

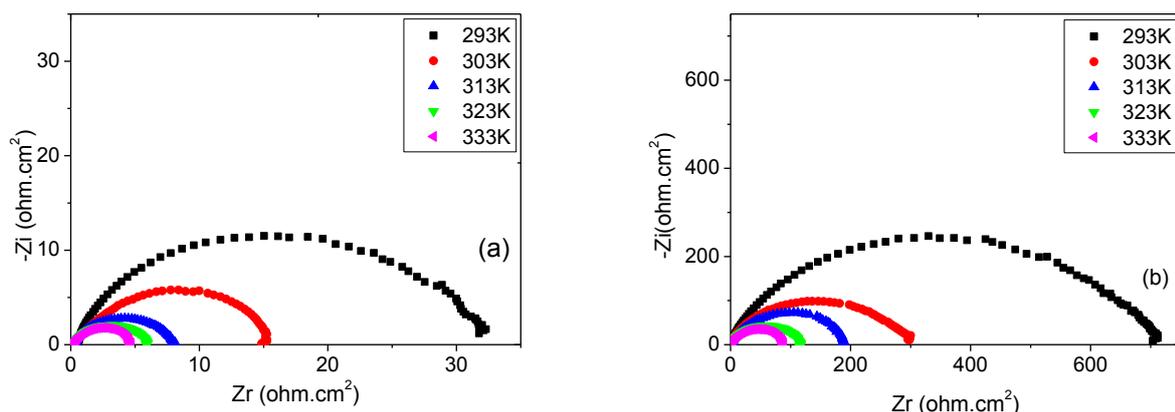


Figure IV.9 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures.

Tableau IV.5 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures obtenus par SIE.

	T	R_s	R_{tc}	C_{dl}	EI
	(K)	(ohm .cm ²)	(ohm .cm ²)	(uF /cm ²)	(%)
HCl 1M	293	0.368	32	249	/
	303	0.405	15	167	/
	313	0.264	8	320	/
	323	0.295	6	313	/
	333	0.215	4	253	/
HCl 1M +MMBI 10^{-4} M	293	1.59	679	17.90	95
	303	1.43	321	15.64	95
	313	0.940	202	19.70	96
	323	1.164	115	30.90	95
	333	0.769	88	45.30	95

Les taux d'inhibition calculés par la relation (IV.5) présentés au **tableau IV.5** sont élevés et du même ordre avec ceux trouvés précédemment par polarisation potentiodynamique. L'action inhibitrice de MMBI est confirmée par les deux techniques électrochimiques. Le composé MMBI agit par chimisorption. Les taux d'inhibition sont du même ordre de grandeur (**figure IV.10**).

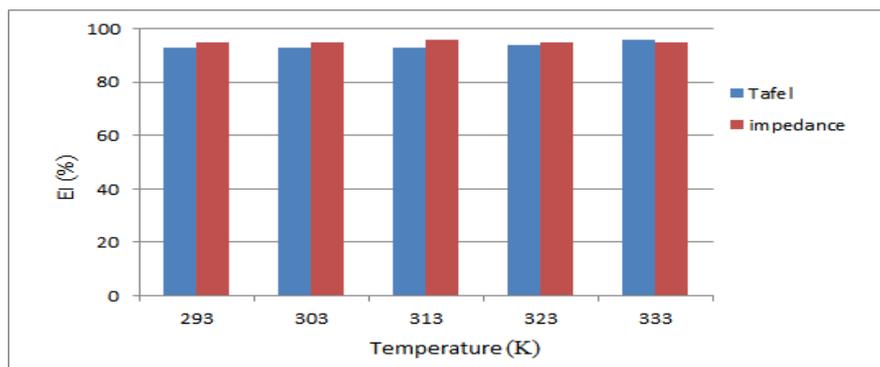


Figure IV.10 : Variation de l'efficacité inhibitrice du MMBI en fonction de la température dans HCl 1M par les deux méthodes utilisées.

L'interaction entre les inhibiteurs et la surface de l'acier peut être décrite par l'isotherme d'adsorption. Deux types d'interactions principaux régissent l'adsorption :

La physisorption, implique des forces électrostatiques entre les charges ioniques ou dipôles sur les espèces adsorbées et la charge électrique à l'interface métal / solution. Dans ce cas, la chaleur d'adsorption est faible et, par conséquent, ce type d'adsorption est stable à basse température.

La chimisorption implique le partage de charge ou le transfert de charge des molécules d'inhibiteur vers les sites positif de la surface du métal induisant une liaison de coordination. La chimisorption se caractérise par une énergie d'adsorption beaucoup plus forte que celle de l'adsorption physique. De telles liaisons sont donc plus stables à des températures plus élevées.

De plus, les molécules de solvant (H_2O) peuvent également être adsorbées à l'interface métal/solution. Ainsi, l'adsorption de molécules d'inhibiteurs organiques en solution aqueuse peut être considérée comme un processus de quasi-substitution entre les composés organiques en phase aqueuse [$Org_{(sol)}$] et les molécules d'eau à la surface de l'électrode [$H_2O_{(ads)}$] [13].

L'isotherme d'adsorption fournit des informations de base sur l'interaction entre l'inhibiteur et la surface en acier doux. Une relation linéaire entre le degré de couverture de surface (θ) et la concentration d'inhibiteur (C) doit être vérifiée. Diverses isothermes, à savoir Langmuir, Temkin et Frumkin représentées par les équations (IV.8-10), sont testées.

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+bC_{inh}} \quad (\text{Isotherme de Langmuir}) \quad (\text{IV.8})$$

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme de Temkin}) \quad (\text{IV.9})$$

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} \exp(2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme de Frumkin}) \quad (\text{IV.10})$$

où b : Coefficient d'adsorption

a : Constante d'interaction entre particules adsorbées.

K : Constante d'équilibre du processus d'adsorption

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur dans la solution

La **figure IV.11** représente les isothermes d'adsorption tracées à 293 K à partir des valeurs des taux de recouvrement (θ) obtenues à partir de l'équation (IV.2) ci-dessus.

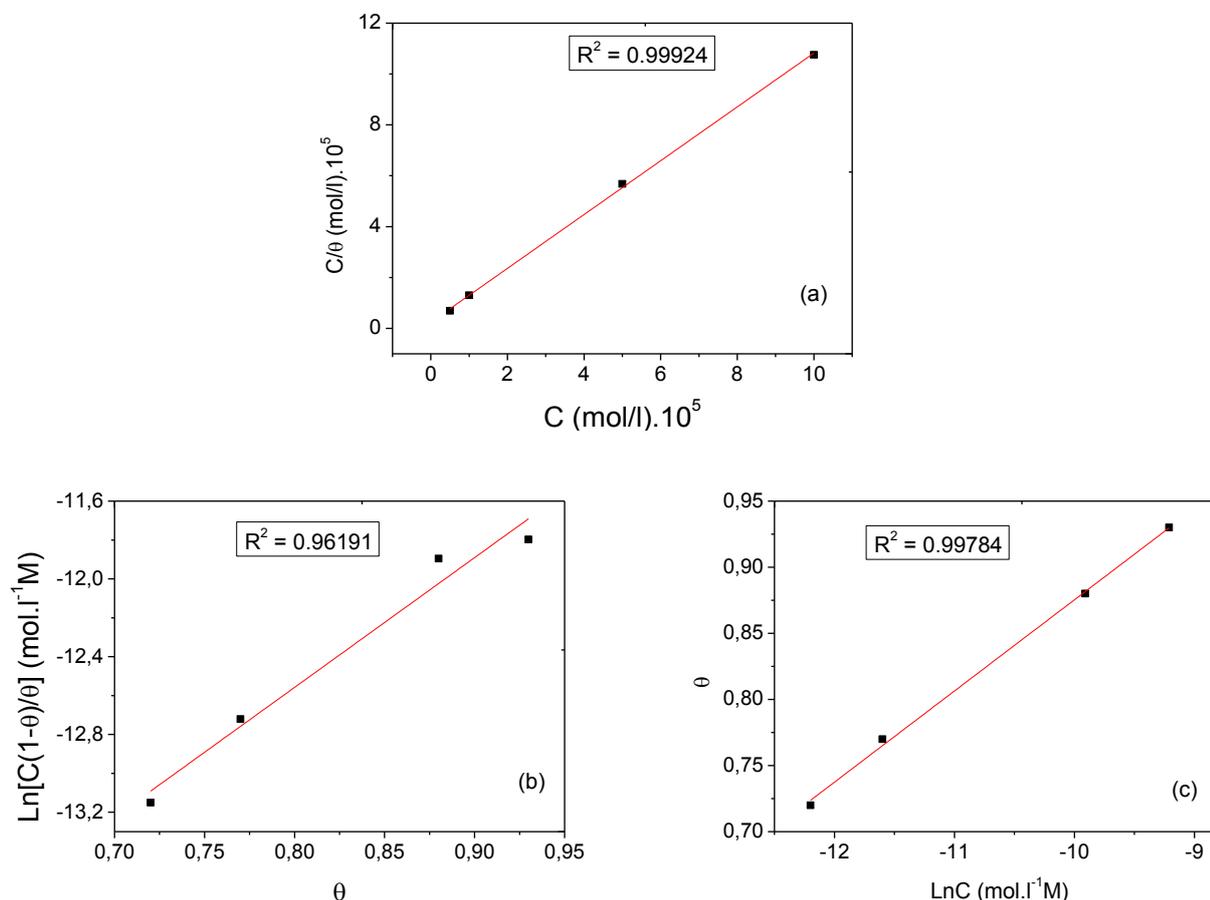


Figure IV.11 : Isotherme d'adsorption (a) de Langmuir, (b) de Fremkin et (c) de Temkin du MMBI dans HCl 1M à 293 K.

Il ressort que le meilleur ajustement a été obtenu avec l'isotherme de Langmuir. Le taux de recouvrement (θ) donné pour différentes concentrations de l'inhibiteur dans un milieu est évalué à partir des courbes de polarisation à l'aide de l'équation suivante :

$$C_{inh}/\theta = 1/K_{ads} + C_{inh} \quad (\text{isotherme de Langmuir}) \quad (\text{IV.11})$$

A partir du tracé de C_{inh}/θ en fonction de C_{inh} (**Figure IV.11a**), on détermine la valeur de K_{ads} à partir de l'intersection avec l'axe C_{inh}/θ . La valeur de K_{ads} est égale à $3,98 \cdot 10^5 \text{M}^{-1}$.

On note une bonne corrélation de cette valeur avec celles données par la littérature [5-7]. Selon [5] la valeur de l'enthalpie libre ΔG°_{ads} pour l'inhibiteur est calculée à partir de l'équation (IV.12) :

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = -RT \ln(55,55K_{\text{ads}}) \quad (\text{IV.12})$$

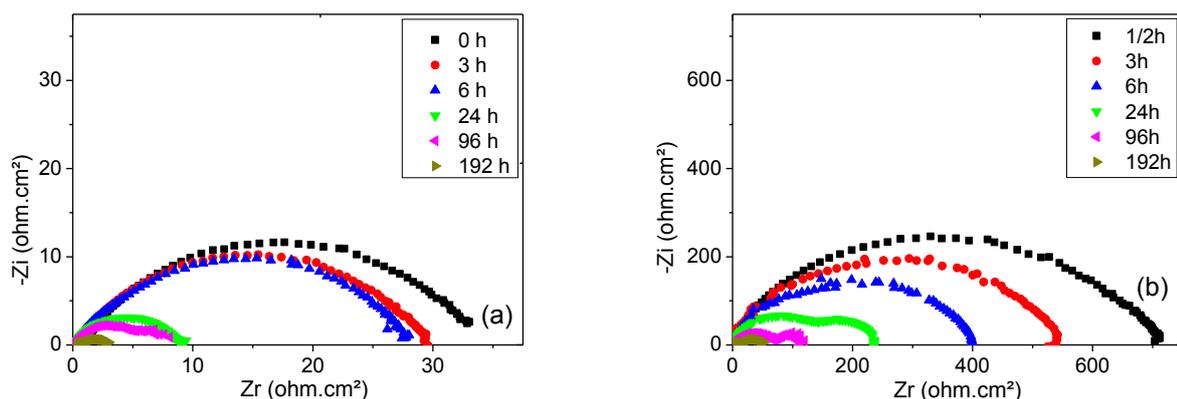
où R est la constante universelle des gaz parfaits, T la température et la valeur 55,55 dans l'équation ci-dessus est la concentration d'eau dans la solution exprimée en mol/l.

Généralement, si la valeur de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} \geq -20 \text{ kJ/mol}$ ceci indique que l'adsorption est due à des interactions électrostatiques entre le cation métallique et les molécules chargées de l'inhibiteur (physisorption), mais si $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} \leq -40 \text{ kJ/mol}$ cela implique un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [7]. Dans ce travail, la valeur de ΔG_{ads} calculée est de $-41,87 \text{ kJ/mol}$ ce qui montre que cet inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique. Ces résultats sont cohérents avec la littérature [5-7, 22-25]. La spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique sont confirmées par la valeur négative de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ [6].

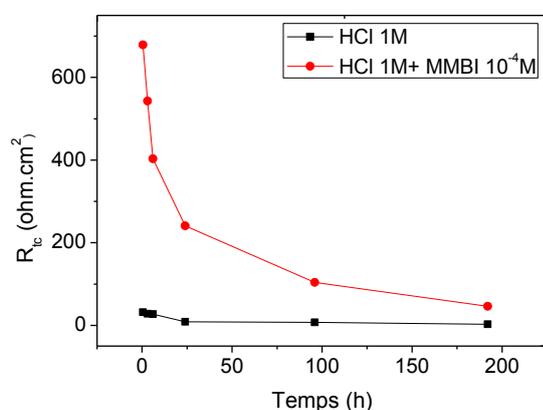
IV.2.1.3. Effet du temps d'immersion.

Compte tenu de l'importance du temps d'immersion, nous avons tracé les diagrammes de Nyquist pour l'acier XC52 en absence et en présence de 10^{-4} M de MMBI pour différents temps d'immersion (**Figures IV.12**). Le choix de la concentration 10^{-4} M est justifié par le fait qu'à cette concentration, l'efficacité est maximale.

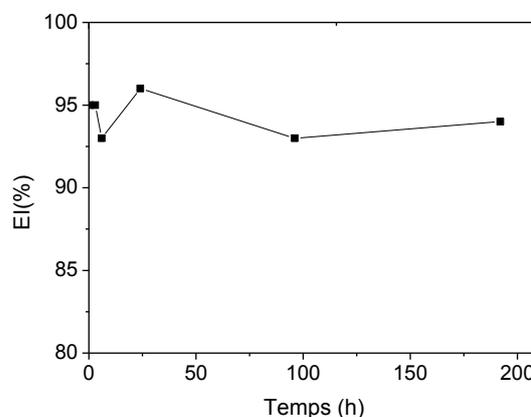
On constate que la résistance de transfert de charge très élevée au départ diminue légèrement en fonction du temps d'immersion de l'acier XC52 dans une solution de HCl 1M (**Figure IV.12(b)**) contenant MMBI à une concentration de 10^{-4} M . Ceci confirme l'action inhibitrice très importante du composé étudié qui probablement se détache lentement de la surface métallique. On peut noter que la résistance de transfert de charge diminue aussi avec l'augmentation du temps d'immersion dans la solution de HCl exempt d'inhibiteur (**Figure IV.12(a)**). Ce comportement est net et pourrait être attribué à la formation de la couche de rouille poreuse faiblement adhérente ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sur la surface de l'acier XC52. Cette couche ne forme pas la barrière protectrice qui peut isoler le métal de l'environnement corrosif. D'autre part, dans HCl contenant MMBI, la résistance de transfert de charge qui diminue également et est toujours supérieure à celle correspondante dans le milieu HCl seul (**Figure IV.13**).



Figures IV.12 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du MMBI à différents temps d'immersions.



Figures IV.13 : Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction du temps d'immersion en absence et en présence du MMBI 10^{-4} M dans HCl 1M.



Figures IV.14 : Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion du MMBI 10^{-4} M dans HCl 1M.

Ce comportement pourrait être imputable à l'inhibition de la corrosion des parties spécifiques de la surface d'acier recouvertes par les molécules de MMBI adsorbées qui à leur tour pourraient isoler le métal de l'environnement corrosif.

Les paramètres électrochimiques déterminés sont en bon accord avec la littérature et confirment que ce composé est un inhibiteur mixte. L'efficacité inhibitrice du dérivé benzimidazole (MMBI) est confirmée même à température et temps d'exposition au milieu agressif HCl 1M très élevés. Le taux d'inhibition dépasse 90% (**Figures IV.14**). La présence des groupements methoxy et benzoyl avec leurs doublets électroniques libres confèrent à ce composé organique une action protectrice remarquable vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC52 en milieu acide.

En outre, la molécule MBBI étant plane a tendance à présenter une inhibition plus élevée due à une forte adsorption sur la surface métallique car généralement, les molécules planes s'adsorbent sur une surface métallique dans une orientation plane et couvrent une plus grande surface par rapport aux molécules inhibitrices non planaires [24].

En effet, des interactions chimiques s'effectuent par formation de liaisons covalentes entre les orbitales vacantes du fer et les doublets électroniques libres des sites coordinants dans la structure de l'inhibiteur. Ainsi, le processus d'inhibition par ce composé s'effectue par chimisorption suivant l'isotherme de Langmuir [9].

IV.2.2. Examen du pouvoir inhibiteur du BI.

IV.2.2.1. Effet de la concentration.

IV.2.2.1.a. Résultats de la polarisation potentiodynamique.

Dans les mêmes conditions que précédemment, le composé BI est étudié afin d'élucider ses capacités protectrices vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC52 en milieu HCl 1M. Les tracés des courbes de polarisation en absence et en présence de BI, à différentes concentrations, et à 293 K sont présentés sur la **figure IV.15**.

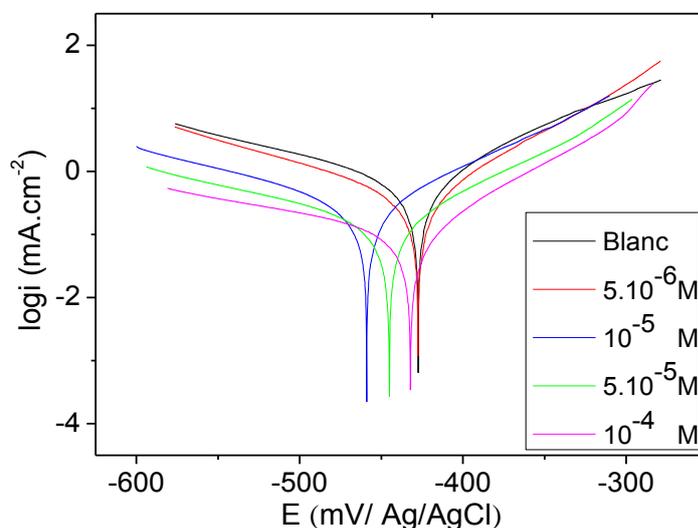


Figure IV.15 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du BI à 293 K.

On observe que l'addition du composé BI se traduit par évolution des caractéristiques électrochimiques (**Tableau IV.6**).

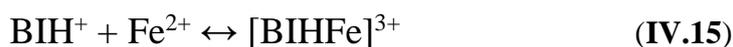
Tableau IV.6 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du BI à 293 K obtenus par courbe de Tafel.

C (M)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ Ag/AgCl)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI (%)	θ
Blanc	427	0.63	82	159	-	-
5.10^{-6}	428	0.33	67	125	48	0.48
10^{-5}	459	0.30	91	160	52	0.52
5.10^{-5}	445	0.16	85	177	75	0.75
10^{-4}	432	0.10	72	202	84	0.84

L'analyse des valeurs présentées et des courbes de polarisation (**Figure IV.15**) précédemment obtenues nous permet de constater que :

D'une manière générale, le courant de corrosion diminue et le potentiel de corrosion évolue d'une manière aléatoire avec une différence de potentiel de corrosion inférieure à 85 mV, en fonction de la concentration en inhibiteur. Ces observations confirment que BI est un inhibiteur de type mixte [**1, 9, 10**]. Comme c'est expliqué pour le cas du composé MMBI, la cinétique de la dissolution de l'acier est limitée par la réaction cathodique de décharge des protons (la cathode est plus polarisée ($\beta_c > \beta_a$)). Aussi, l'élévation des pentes des droites de Tafel anodique et cathodique avec la concentration indique que la vitesse de réduction des ions hydrogène est réduite due à un accroissement de la barrière énergétique pour la décharge de protons. Le composé étudié est d'abord adsorbé sur la surface métallique conduisant au blocage des sites de la surface de l'acier sans agir sur le mécanisme de la corrosion [**1, 2, 5-7**].

L'efficacité inhibitrice EI(%) augmente avec la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de **84 %** à une concentration optimum de **10^{-4}M** . Selon la littérature, le benzimidazole protège la surface de l'acier par adsorption en formant un complexe insoluble avec le fer [**22, 26**].



Le mécanisme d'adsorption est dû aux électrons libres de l'azote et aux électrons π du cycle aromatique présents dans la molécule qui occupent les orbitales d vides du fer en formant un film protecteur sur la surface métallique. Ce dernier peut entraver la diffusion

d'espèces agressives à la surface de l'acier. De tels phénomènes peuvent être responsables de l'inhibition de la corrosion par le benzimidazole [27].

IV.2.2.1.b. Résultats de l'impédancemétrie (SIE).

Les tracés des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion pour différentes concentrations ont été enregistrés dans le but de confirmer les résultats de l'étude par polarisation potentiodynamique et comprendre le mécanisme de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC52 en milieu HCl 1M. Les diagrammes de Nyquist et la représentation de Bode correspondant à la dissolution de l'acier immergé dans la solution acide avant et après addition de différentes concentrations de BI sont représentés sur les **figures IV. 16** et **IV.17**.

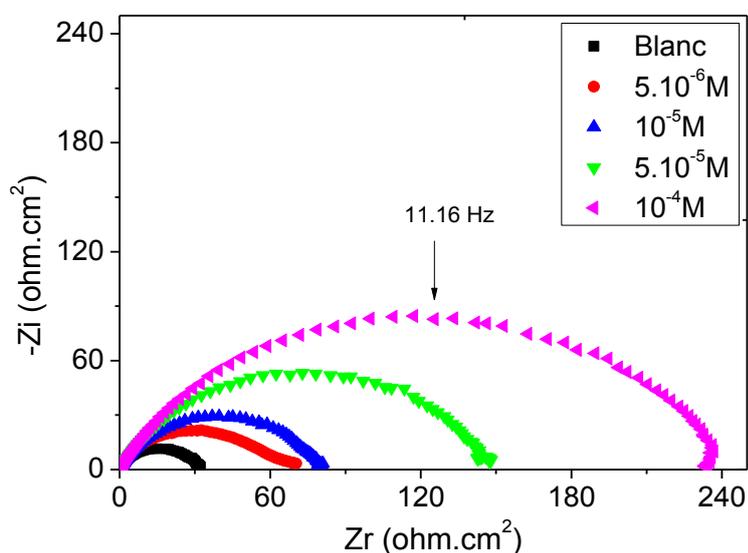


Figure IV.16 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du BI à 293 K.

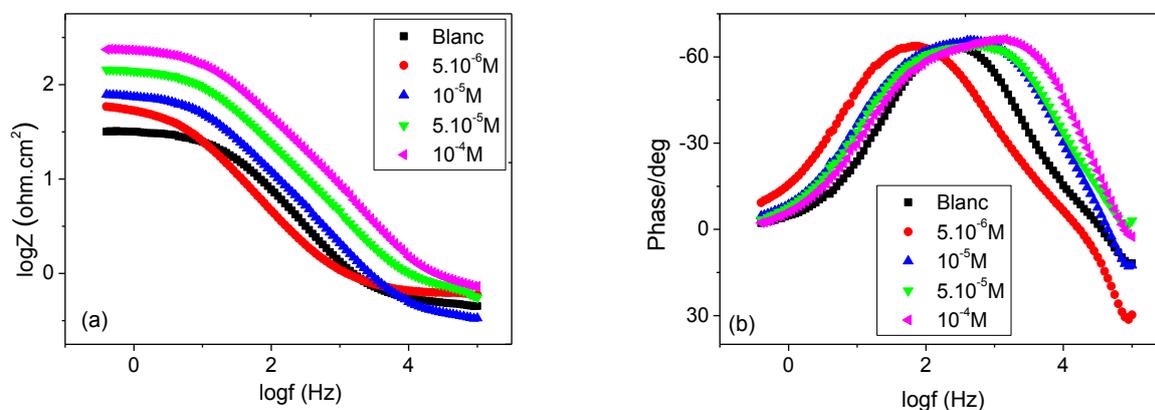


Figure IV.17 : Courbes de Bode (a) et de l'angle de phase (b) de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du BI à 293 K.

Le **tableau IV.7** regroupe les paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier XC52 dans HCl 1M.

L'examen du **tableau IV.7** permet de constater que l'addition de BI diminue les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dl}) et augmente celle de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). Par conséquent l'action inhibitrice du composé étudié qui augmente avec la concentration et qui est attribuée à l'adsorption des molécules de ce dernier à la surface de l'acier est confirmée. Une couche protectrice bloquant ainsi les sites actifs de dissolution du fer est formée. La double couche créée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présentes à l'interface métallique en faveur des molécules du composé BI adsorbées. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue [13].

Le circuit électrique équivalent représentatif de l'interface formée par le métal et les molécules adsorbées de BI est schématisé sur la **figure IV.18**. Ce circuit est semblable à celui trouvé pour le premier inhibiteur MMBI représenté en **figure IV.3**.

Tableau IV.7 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du BI à 293 K obtenus par SIE.

C (M)	R_s (mohm.cm ²)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dl} (μ F/cm ²)	EI (%)
Blanc	0.368	32	249	-
$5 \cdot 10^{-6}$	0.24	67	597	52
10^{-5}	0.29	80	199	60
$5 \cdot 10^{-5}$	0.7	146	98	78
10^{-4}	1	237	48	87

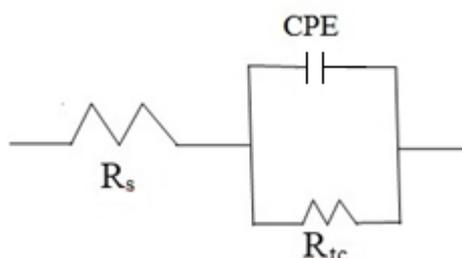


Figure IV.18 : Circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.

La **figure IV.19** montre l'histogramme relatif à la variation de l'efficacité inhibitrice de BI en fonction de la concentration dans HCl 1M obtenu par les deux méthodes utilisées.

On constate que les taux d'inhibition croissent en fonction de la concentration de BI et qu'ils sont presque équivalents pour chacune des concentrations utilisées. Les résultats obtenus par les deux techniques électrochimiques sont concordants.

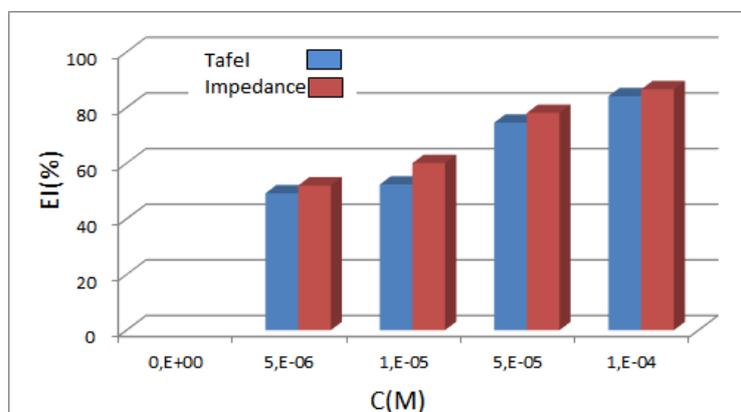


Figure IV.19 : Variation de l'efficacité inhibitrice du BI en fonction de la concentration dans HCl 1M obtenue par les deux méthodes utilisées.

IV.2.2.2. Effet de la température.

L'étude de l'effet de la température sur les paramètres de l'inhibition de la corrosion est d'une grande importance puisqu'elle nous renseigne sur le type du mécanisme d'action de l'inhibiteur (chimisorption ou physisorption) et sur l'ordre des énergies apparentes d'activation du processus de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur. Pour cela, nous avons réalisé une étude en variant la température entre 293 et 333 K par les deux techniques électrochimiques. L'analyse des courbes de polarisation a conduit aux droites de Tafel (**Figure IV.20**). Les paramètres de corrosion et l'efficacité d'inhibition EI (%) obtenus pour différentes températures sont donnés dans le **tableau IV.8**. On note l'activation du processus de corrosion dans les deux cas. Ceci confirme l'augmentation de la cinétique des réactions de la corrosion de l'acier. Les potentiels de corrosion évoluent avec la température. Aussi les courants en présence de l'inhibiteur sont plus faibles qu'en son absence à chaque température. Ces résultats confirment que BI inhibe la corrosion dans l'intervalle de température (293 K-333 K). Ce résultat suggère que le BI agit moins à haute température. Ceci peut être le résultat d'interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface métallique et l'inhibiteur. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique. L'élévation de la température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur de BI [13, 14].

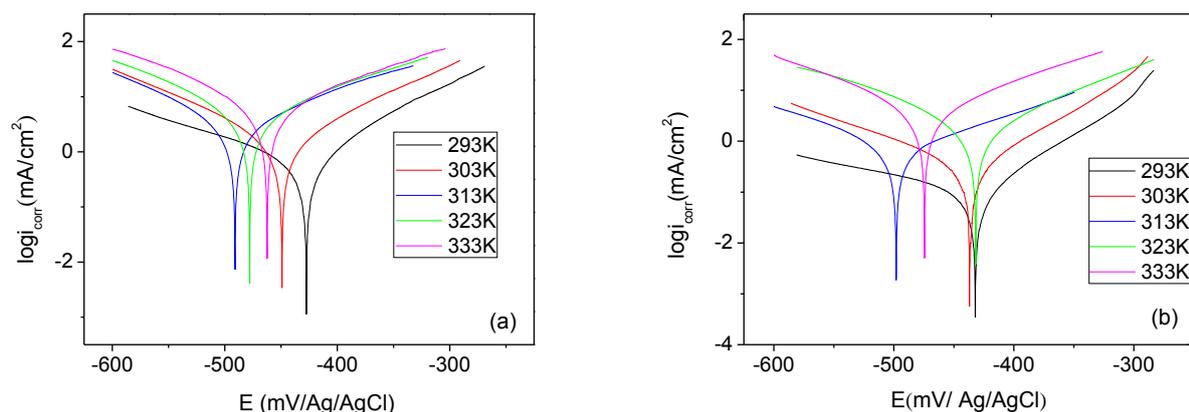


Figure IV.20 : Courbes de Tafel de corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du BI à différentes températures.

Tableau IV.8 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de 10^{-4} M du BI à différentes températures obtenus par courbe de Tafel.

	Température	$-E_{\text{corr}}$	$i_{\text{corr.}}$	β_a	$-\beta_c$	EI
	(K)	(mV/Ag/AgCl)	(mA/cm ²)	(mV. Dec ⁻¹)	(mV. dec ⁻¹)	(%)
HCl 1M	293	427	0.63	82	159	/
	303	449	1.76	114	121	/
	313	491	3.21	145	118	/
	323	478	6.13	173	140	/
	333	462	8.65	168	147	/
HCl 1M +BI 10 ⁻⁴ M	293	432	0.1	72	203	84
	303	437	0.30	7	119	83
	313	498	0.64	134	111	80
	323	432	1.6	120	137	74
	333	475	2.81	135	126	68

Les branches cathodiques sont parallèles, indiquant que la réduction des ions H^+ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température exploré [28]. Les paramètres d'activation du processus de corrosion (**Tableau IV.9**) ont été calculés aux différentes températures, en absence et en présence de BI. Les **figures IV.21** et **IV.22** montrent les diagrammes d'Arrhenius pour une plage de température de (293-333K).

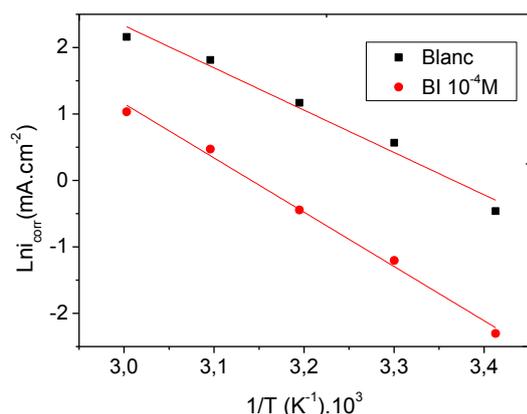


Figure IV.21 : Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de 10^{-4}M du BI dans HCl 1M à différentes températures.

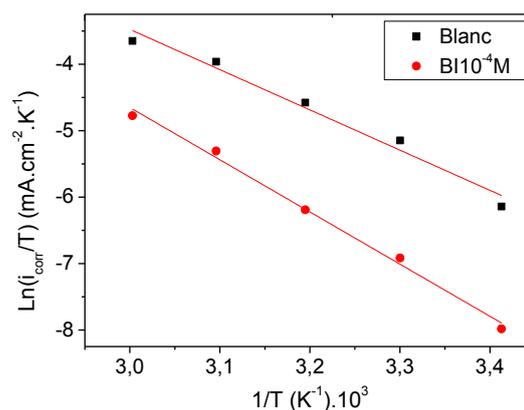


Figure IV.22 : Tracés de l'état de transition en absence et en présence de 10^{-4}M du BI dans HCl 1M à différentes températures.

Tableau IV.9 : Caractéristiques thermodynamiques du BI sur la surface de l'acier XC52 dans HCl 1M.

	E_a (KJ/mol)	ΔH_a (KJ/mol)	ΔS_a (J/mol.K)
1M HCl	53.6	51.19	-72.23
1MHCl + BI 10^{-4}M	69.27	66.72	-36

On note une augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur. Ceci peut être attribué à une physisorption lors d'interactions électrostatiques entre le BI et la surface de l'acier XC52[3, 6, 9, 10, 13,22, 28]. Les valeurs élevées de l'énergie d'activation E_a du processus de corrosion dans notre cas peuvent aussi être attribuées à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche. La compétition de l'adsorption des inhibiteurs et l'élimination des molécules d'eau de la surface nécessite peu d'énergie d'activation [28]. Ceci est interprété par la formation d'un film adsorbé à caractère électrostatique. Les molécules de BI adsorbées créent une barrière physique au transport de masse [28]. Le signe positif de l'enthalpie ΔH_a reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé fer-molécules dans la solution [3].

Sur les diagrammes de Nyquist (**Figure IV.23**) obtenus par impédancemétrie, on observe une décroissance de la taille des boucles avec l'élévation de la température. Cet effet traduit une diminution de l'efficacité protectrice du film formé par cet inhibiteur.

Cependant, les mécanismes de formation à trente minutes de temps d'immersion restent inchangés puisqu'il existe une proportionnalité entre les diagrammes.

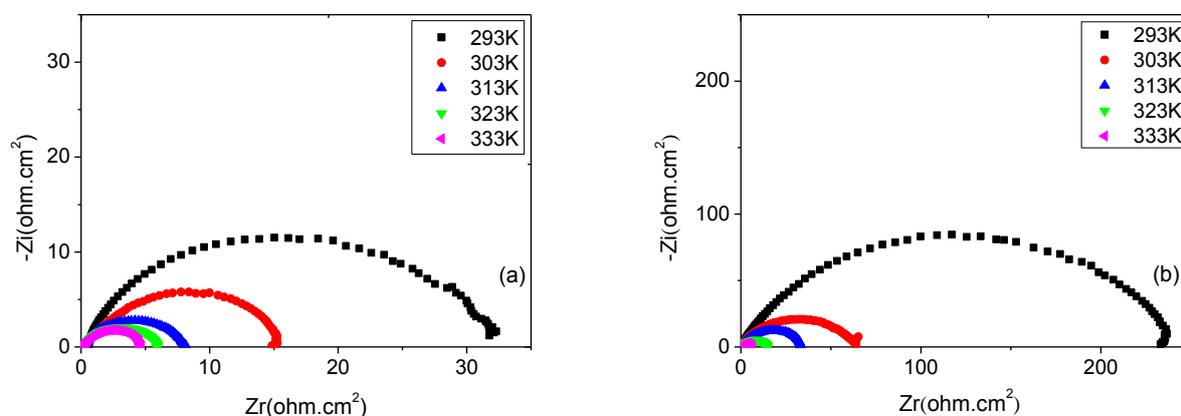


Figure IV.23 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du BI à différentes températures.

Les caractéristiques électrochimiques relatives à la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de BI 10^{-4} M à différentes températures sont rassemblées au **tableau IV.10**. Il est clair que puisque la résistance de transfert de charge pour chaque température croît après l'ajout de BI et la capacité de la double couche décroît, l'inhibition a eu lieu. En outre, on observe qu'en fonction de la température la résistance de transfert de charge (R_{tc}) décroît (**Figure IV.23**) et par conséquent les taux d'inhibition deviennent plus faibles (**Tableau IV.10**). Cela ne peut être expliqué que par une désorption de l'inhibiteur de la surface de l'acier. Les taux d'efficacité trouvés sont élevés à l'exception de celui à 333K et ils sont du même ordre avec ceux trouvés précédemment par polarisation potentiodynamique.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à cet inhibiteur, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin (**Figures IV.24**).

Nous constatons que l'isotherme d'adsorption de Langmuir est la plus appropriée pour l'ajustement des résultats expérimentaux obtenus (R^2 le plus proche de l'unité). Les paramètres thermodynamiques dérivés de cette isotherme d'adsorption pour le composé étudié renseignent sur le type d'adsorption suivi dans le processus d'inhibition. En effet, la valeur élevée de K_{ads} ($1,4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$) reflète la forte adsorption de BI. L'enthalpie libre d'adsorption est égale à -39 kJ/mol et la valeur négative de ΔG°_{ads} indiquent que l'inhibiteur BI est adsorbé spontanément sur la surface de l'acier sous forme d'une molécule neutre par physisorption avec une tendance à la chimisorption [22].

Tableau IV.10 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de $10^{-4}M$ du BI à différentes températures obtenus par SIE.

	Température (K)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{dl} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	EI (%)
HCl 1M	293	0.368	32	249	/
	303	0.405	15	167	/
	313	0.264	8	320	/
	323	0.295	6	319	/
	333	0.215	4	253	/
HCl 1M + BI $10^{-4}M$	293	0.945	237	47.71	87
	303	0.221	65	77.55	77
	313	0.544	33	119.5	76
	323	0.906	16	709.2	63
	333	0.280	7	728.8	43

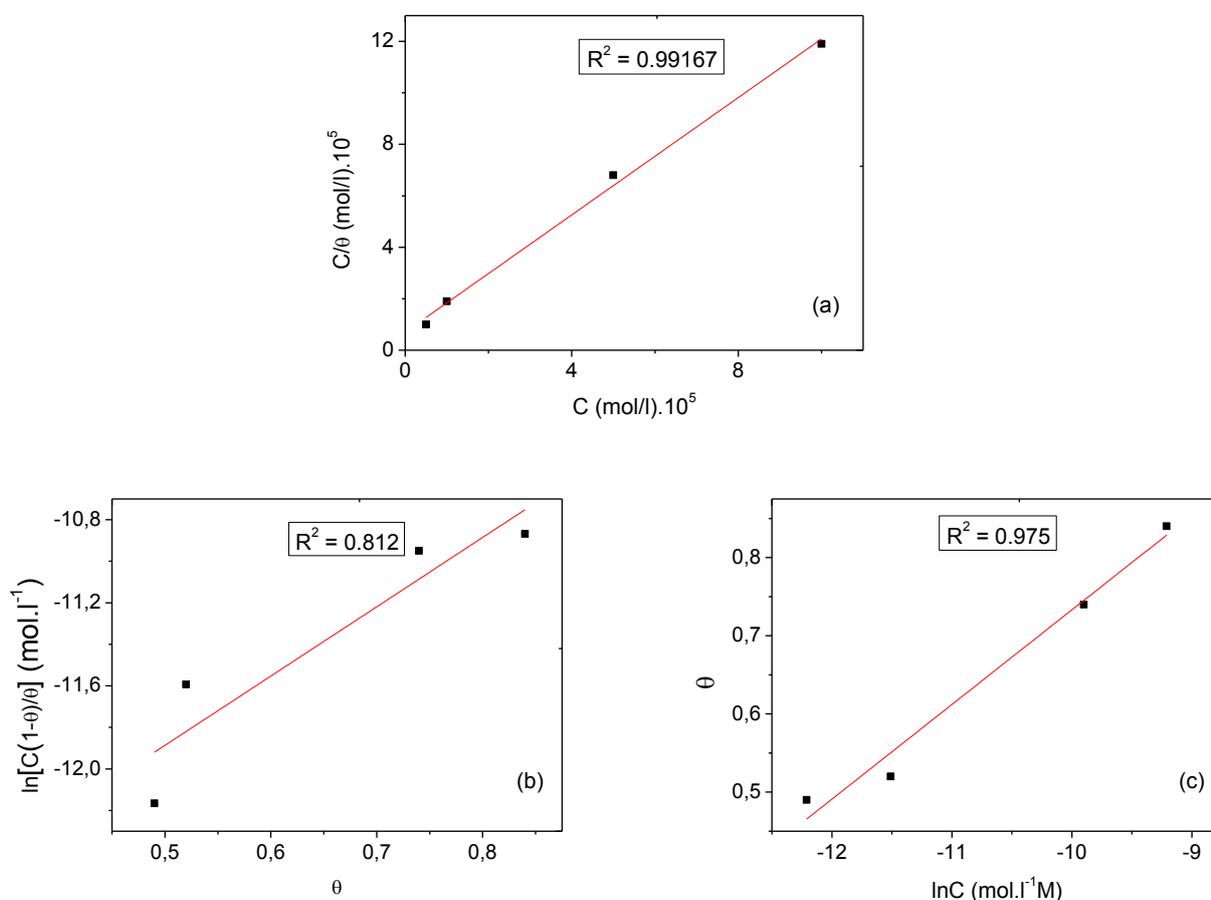


Figure IV.24 : Isotherme d'adsorption (a) de Langmuir, (b) de Frenkin et (c) de Temkin du BI dans HCl 1M à 293 K.

Il est proposé dans la littérature que les dérivés de BI peuvent interagir avec la surface métallique en milieu acide de deux manières. Soit la forme neutre des dérivés peut interagir directement avec la surface métallique (c'est-à-dire le transfert d'électrons des inhibiteurs vers la surface métallique chargée positivement), ou sous forme protonée des dérivés peuvent être adsorbés sur la surface du métal par le biais d'ions Cl^- pré-adsorbés. Dans HCl 1M, le complexe chloro prédominant pour Fe^{3+} est $[\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.

Le complexe chloro anionique de Fe^{3+} (c'est-à-dire FeCl_4^-) n'est stable que dans HCl concentré. En revanche, les BI dans HCl 1M sont principalement présents sous forme protonée (la valeur pK_a du BI protoné et de ses dérivés est inférieure à 4–5). Cependant, en présence d'ions métalliques, les BI devraient préférer se lier avec des ions métalliques chargés positivement par rapport à des protons chargés positivement. Ceci est pris en charge à partir de l'observation que la constante de formation pour les complexes de dérivés de BI-Métal (II) est beaucoup plus élevée que celle pour les dérivés de BI protonés [29,30].

On peut donc supposer que lors de l'adsorption, H^+ de l'inhibiteur protoné et Cl^- de la surface du métal seront déplacés et des complexes impliquant les molécules d'inhibiteur neutres et des ions métalliques se formeront à la surface du métal [6]. Comme la constante de formation entre l'ion métallique et le BI neutre est beaucoup plus élevée que celle de BI protoné, on peut soutenir que la forme neutre de BI remplacera les ions Cl^- labiles de la surface du métal pour être adsorbés sur celui-ci. Cette adsorption de type mixte sur la surface métallique s'effectue par échange d'électrons entre l'atome d'azote et les électrons π des groupements aryles avec les sites positifs du fer [22]. Un mécanisme coopératif entre la physisorption initiale suivie de la chimisorption a lieu.

IV.2.2.3. Effet du temps d'immersion.

Des mesures par impédancemétrie ont été réalisées dans HCl 1M en absence et en présence de BI à la concentration optimale (10^{-4}M) pour des temps d'immersion différents à la température de 293K dans le but d'étudier la stabilité du comportement inhibiteur sur une échelle de temps (Figure IV.25). La résistance de transfert de charge étant supérieure à celle trouvée en milieu HCl décroît avec le temps d'immersion (Figure IV.26) et par conséquent le taux d'inhibition diminue également mais par de faibles variations (Figure IV.27).

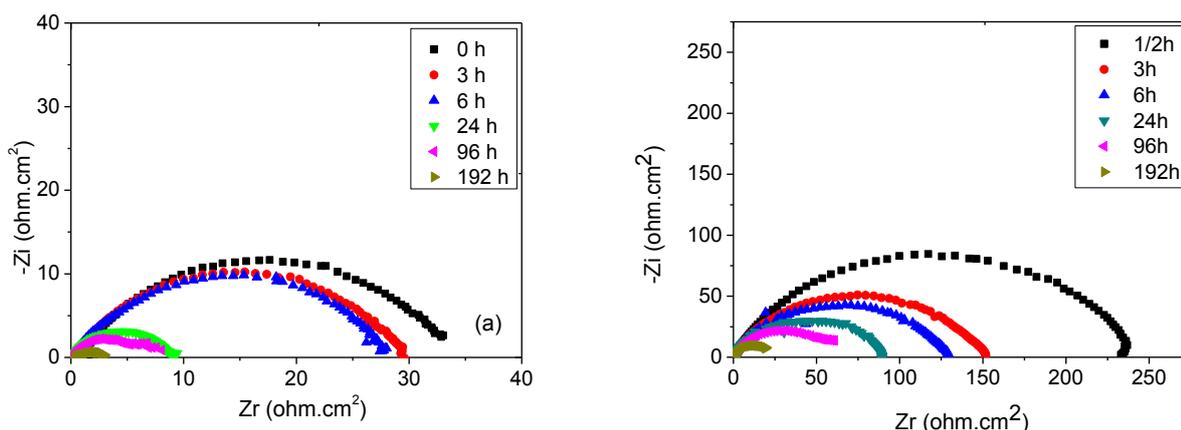
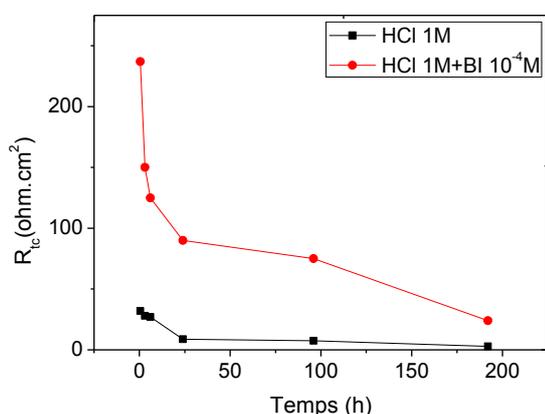
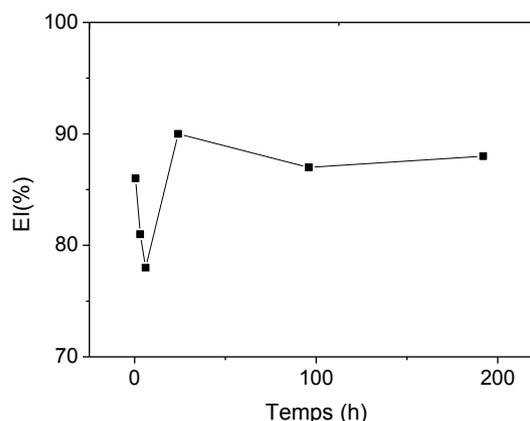


Figure IV.25 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du BI à différents temps d'immersion.



Figures IV.26 : Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction du temps d'immersion en absence et en présence du BI 10^{-4} M dans HCl 1M.



Figures IV.27 : Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion du BI 10^{-4} M dans HCl 1M.

Nous pouvons voir que l'efficacité d'inhibition du BI diminue avec le temps d'immersion.

IV.2.3. Examen du pouvoir inhibiteur de NNBI.

IV.2.3.1. Effet de la concentration.

IV.2.3.1.a. Résultats de la polarisation potentiodynamique.

Dans les mêmes conditions que précédemment, le composé NNBI est étudié afin d'élucider ses capacités protectrices vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC52 en milieu HCl 1M. Les tracés des courbes de polarisation en absence et en présence de NNBI, à différentes concentrations, et à 293 K sont présentés sur la **figure IV.28**.

On observe que l'addition du composé NNBI se traduit par une diminution des densités de courant cathodique et anodique et un déplacement aléatoire du potentiel de corrosion.

Ces résultats avec l'évolutions des pentes des droites de Tafel cathodique et anodique ainsi qu'un accroissement de l'efficacité d'inhibition et du taux de recouvrement pour différentes concentrations du composé NNBI en milieu HCl 1M à 293 K (**Tableau IV.11**) confirment que le NNBI est un inhibiteur mixte avec prédominance sur la réaction cathodique.

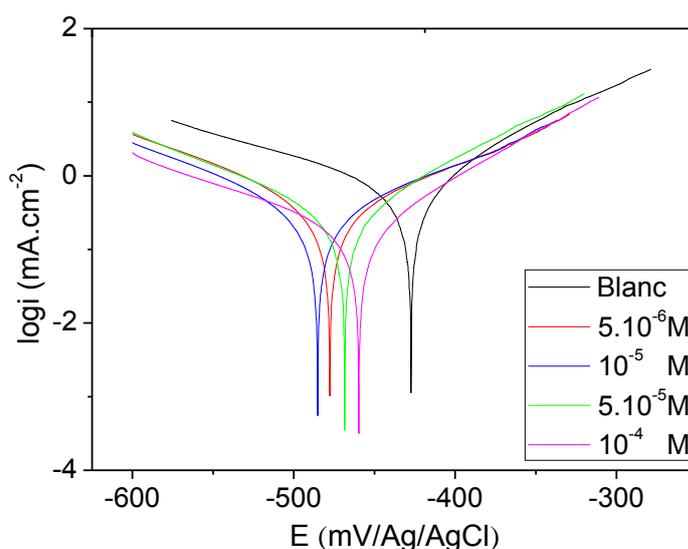


Figure IV.28 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du NNBI à 293 K.

Tableau IV.11 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du NNBI à 293 K obtenus par courbe de Tafel.

C (M)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ Ag/AgCl)	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI (%)	θ
blanc	427	0.63	82	159	-	-
5.10^{-6}	477	0.4	131	128	37	0.37
10^{-5}	485	0.33	134	125	48	0.48
5.10^{-5}	468	0.28	87	116	56	0.56
10^{-4}	460	0.18	82	149	71	0.71

L'efficacité d'inhibition déterminée (**37%**) à faible concentration (**5.10^{-6} M**) atteint **71%** à une concentration de **10^{-4} M**. Ces bonnes propriétés inhibitrices peuvent être dues à l'adsorption des molécules NNBI sur la surface de l'acier XC52.

IV.2.3.1.b. Résultats de l'impédancemétrie (SIE).

L'examen des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion pour différentes concentrations a été effectué dans le but de compléter la compréhension du mécanisme d'inhibition de l'acier XC52 en milieu HCl 1M. Les diagrammes de Nyquist et la représentation de Bode correspondant à l'acier immergé dans la solution acide avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteur NNBI sont représentés sur les **figures IV.29** et **IV.30**.

L'impédance de l'électrode en acier XC52 dans le milieu HCl et en présence de NNBI augmente avec la concentration de cet inhibiteur. Ce fait est dû à l'amélioration du recouvrement de la surface de l'électrode par les molécules inhibitrices. Cela implique une augmentation du taux d'inhibition. Afin d'établir un modèle pour l'interface acier doux / solution en présence et en absence de l'inhibiteur, les données obtenues par SIE ont été ajustées sur le circuit équivalent électrique (**Figure IV.31**). Les paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de NNBI à 293 K (**Tableau IV.12**) montrent que la résistance de transfert de charge (R_{tc}) croît avec la concentration alors que la capacité de la double couche (C_{dl}) décroît. Ceci est en bon accord avec une amélioration de l'action inhibitrice du composé étudié NNBI. En effet, le taux d'inhibition atteint **70%** à 10^{-4} M en NNBI.

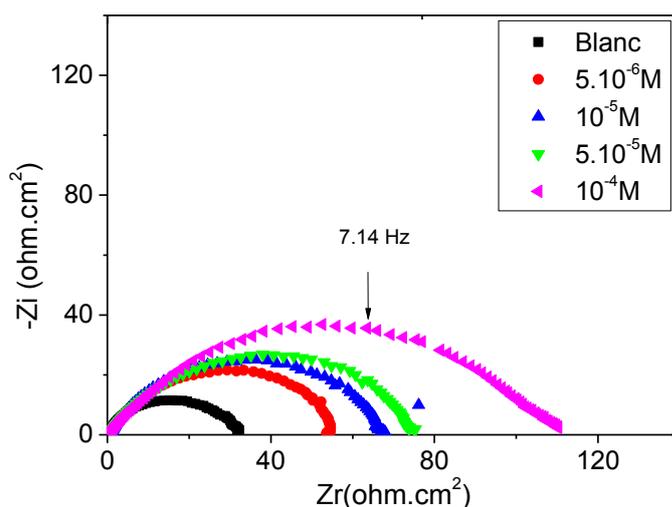


Figure IV.29 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du NNBI à 293 K.

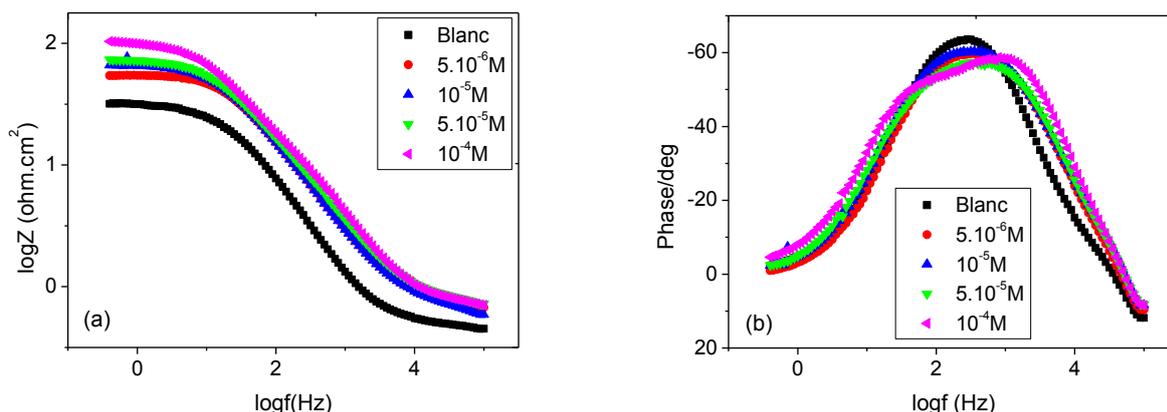


Figure IV.30 : Courbes de Bode (a) et de l'angle de phase (b) de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du NNBI à 293 K.

Tableau IV.12 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M à différentes concentrations du NNBI à 293 K obtenus par SIE.

C (M)	R_s	R_{tc}	C_{dl}	EI (%)
Blanc	0.638	32	156	-
5.10^{-6}	1	54	147	41
10^{-5}	0.83	67	136	52
5.10^{-5}	1	74	132	57
10^{-4}	1.7	108	117	70

L'efficacité protectrice du NNBI est trouvée du même ordre de grandeur dans les deux techniques électrochimiques utilisées (**FigureIV.32**). D'où on peut noter la bonne concordance de nos résultats.

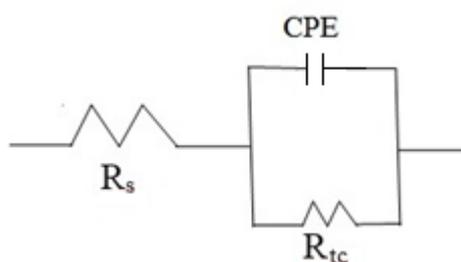


Figure IV.31 : Circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.

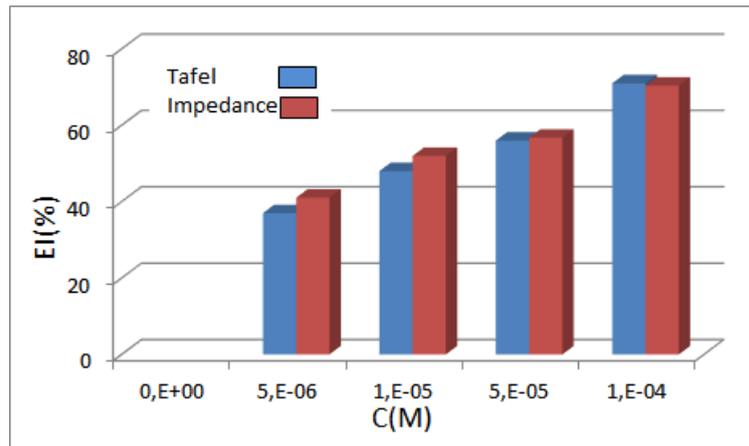


Figure IV.32 : Variation de l'efficacité inhibitrice du NNBI en fonction de la concentration dans HCl 1M obtenue par les deux méthodes utilisées.

IV.2.3.2. Effet de la température.

Pour confirmer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur du composé organique étudié, nous avons effectué une étude en variant la température entre 293 et 333 K par des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamique. Nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier sans et avec addition du NNBI, dans HCl 1M.

La **figure IV.33** représente l'effet de la température sur le comportement de l'acier XC52 en milieu HCl 1M en absence et en présence de NNBI à la concentration de 10^{-4} M.

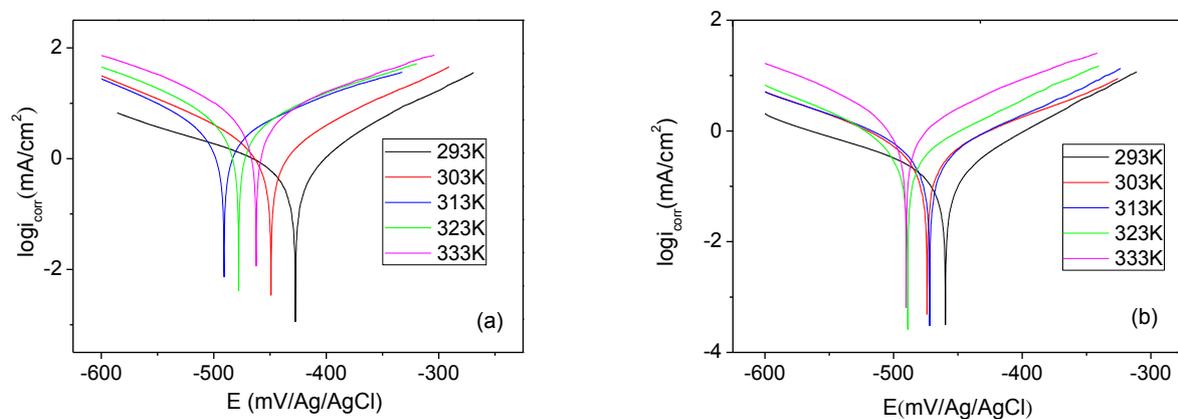


Figure IV.33 : Courbes de Tafel de corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du NNBI à différentes températures.

D'après les résultats obtenus (**Tableau IV.13**), nous pouvons constater que :

- ✓ Les densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température.
- ✓ L'efficacité inhibitrice diminue dans tout le domaine de température étudié.
- ✓ Le potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) se déplace vers des valeurs plus négatives avec l'accroissement de la température.

✓ Les courbes de Tafel dans la partie cathodique sont parallèles, indiquant que la réduction des H^+ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans le domaine de la température étudié.

✓ Les pentes des droites de Tafel cathodiques et anodiques varient avec la température. Ces résultats concordent avec la littérature [1, 17].

Le composé NNBI reste un bon inhibiteur même à température élevée. Néanmoins cette action diminue au fur et à mesure que ce facteur croît. Cela peut être dû à des interactions physiques de NNBI avec les sites métalliques probablement accompagnées d'adsorption chimique [13,14]. L'entité NNBI est efficace en raison de sa planéité, de la présence des atomes d'azote de l'hétérocycle imidazole et nitro, de l'atome d'oxygène de ce dernier et des électrons π des cycles aryle.

Tableau IV.13 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de $10^{-4}M$ du NNBI à différentes températures obtenus par courbe de Tafel.

	Température (K)	$-E_{corr}$ (mV/Ag/AgCl)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV. Dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV. dec ⁻¹)	EI (%)
HCl 1M	293	427	0.63	82	159	/
	303	449	1.76	114	121	/
	313	491	3.21	145	118	/
	323	478	6.13	173	140	/
	333	462	8.65	168	147	/
HCl 1M + NNBI $10^{-4}M$	293	460	0.18	82	149	71
	303	474	0.52	124	124	70
	313	472	1.1	108	129	66
	323	490	2.21	108	109	64
	333	490	3.5	88	76	60

L'influence de la température sur le phénomène de corrosion est de grande importance. De manière générale, le taux de corrosion et la température sont directement proportionnels. En utilisant l'équation d'Arrhenius et d'état de transition, les paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation apparente (E_a), l'enthalpie d'activation (ΔH_a) et l'entropie d'activation (ΔS_a) sont déterminés.

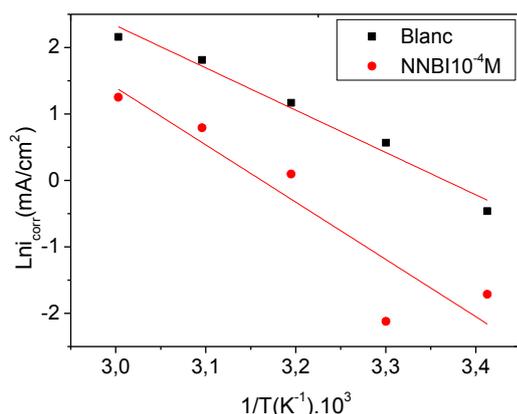


Figure IV.34 : Diagramme d'Arrhenius en absence et en présence de 10^{-4} M du NNBI dans HCl 1M à différentes températures.

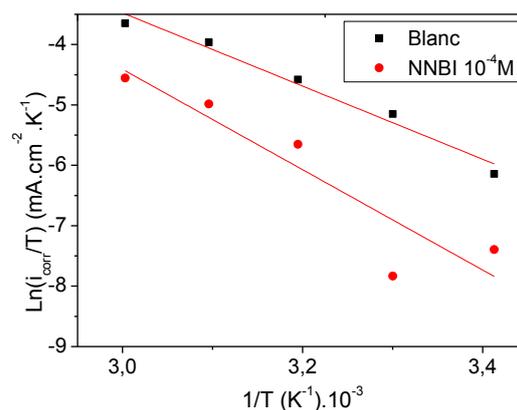


Figure IV.35 : Tracés de l'état de transition en absence et en présence de 10^{-4} M du NNBI dans HCl 1M à différentes températures.

Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été calculés aux différentes températures, en absence et en présence d'inhibiteur. Les paramètres thermodynamiques obtenus à partir de l'équation (IV.6) et des droites d'Arrhenius (**Figures IV.34** et **IV.35**) sont résumés dans le **tableau IV.14**.

Tableau IV.14 : Caractéristiques thermodynamiques du NNBI sur la surface de l'acier XC52 dans HCl 1M.

	E_a (KJ/mol)	ΔH_a (KJ/mol)	ΔS_a (J/mol.K)
1M HCl	53.6	51.19	-72.23
1M HCl + NNBI 10^{-4} M	71.6	69	-27

D'après les résultats obtenus, nous constatons que l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est supérieure à celle correspondante à HCl 1M seul. Ceci est attribuée à la physisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier [9, 22, 31].

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption déterminent la spontanéité d'une réaction. En effet, Les valeurs négatives de ΔH_a pour l'adsorption des inhibiteurs suggèrent un caractère exothermique et l'inverse est vrai.

La physisorption impliquant de faibles forces d'attraction s'accompagne d'un dégagement de chaleur moindre tandis que la chimisorption intégrant des forces fortes est associée avec une plus grande évolution de la chaleur. Les valeurs de ΔH_a proches de 100 kJ/mol impliquent une chimisorption et <40 kJ/mol, une physisorption.

Dans notre cas, la valeur trouvée est positive et elle est comprise entre 40 et 100 kJ/mol, supérieure à son homologue trouvée en solution exempt d'inhibiteur.

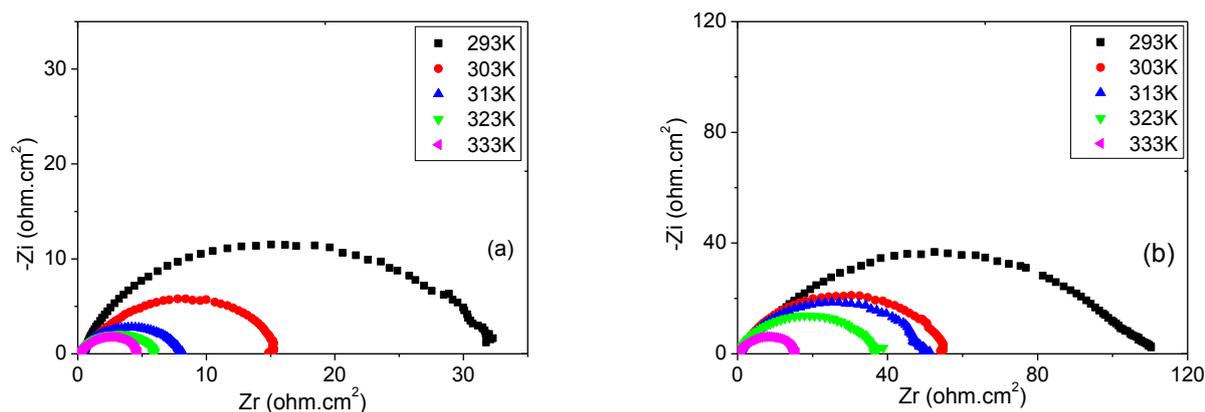
Ceci reflète un processus d'adsorption de type mixte [31] et montre que la diminution de la dissolution du métal est endothermique et spontanée. Les valeurs négatives de ΔS_a pour NNBI confirme que le processus de dissolution de l'acier est associé à une diminution de désordre. La réduction de l'entropie peut être due à la disposition ordonnée de l'inhibiteur organique sur la surface métallique solide suite à la désorption des molécules d'eau préalablement adsorbées [22,31].

L'évolution du mécanisme de formation du film inhibiteur avec la température est examinée par spectroscopie d'impédance électrochimique à différentes températures (**FigureIV.36**).

Les caractéristiques électrochimiques relatives à l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de NNBI à une concentration de $10^{-4}M$ à différentes températures sont regroupées au **tableau IV.15**. La résistance de polarisation de l'acier XC52 en milieu HCl en présence de l'inhibiteur diminue en fonction de la température.

Notons aussi que le taux d'inhibition évolue d'une manière aléatoire en fonction de la température. Ce comportement confirme que le mécanisme est mixte entre la physisorption et la chimisorption telle qu'il a été prouvé au paravent.

Les résultats obtenus par les deux techniques électrochimiques sont concordants et agrément avec la littérature.



FigureIV.36 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de $10^{-4}M$ du NNBI à différentes températures.

Tableau IV.15 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence et en présence de 10^{-4} M du NNBI à différentes températures obtenus par SIE.

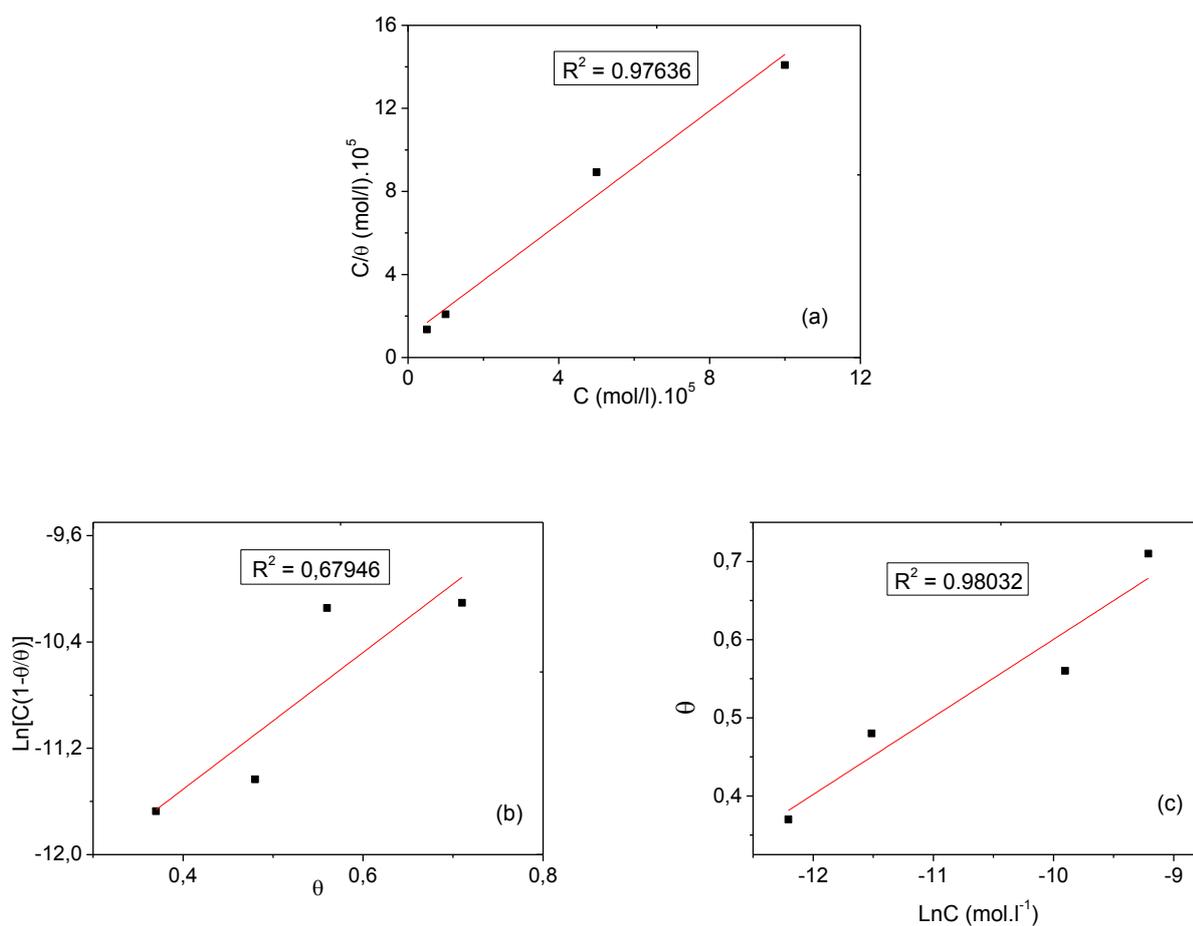
	Température (K)	R_s (Ohm.cm ²)	R_{tc} (Ohm.cm ²)	C_{dl} (μ F.cm ⁻²)	EI (%)
HCl 1M	293	0.368	32	249	/
	303	0.405	15	167	/
	313	0.264	8	320	/
	323	0.295	6	313	/
	333	0.215	4	253	/
HCl 1M + NNBI 10^{-4} M	293	1.7	108	279	70
	303	0.87	55	146	73
	313	0.66	49	129	84
	323	0.50	36	109	83
	333	0.530	15	96	73

Les informations sur la capacité d'un inhibiteur de s'adsorber sur la surface du métal en bloquant les sites actifs et en se substituant aux molécules d'eau pour former un film barrière compact qui diminue le taux de corrosion et sur le mécanisme d'adsorption, peuvent être obtenus en ajustant le taux de recouvrement de la surface (θ) à diverses isothermes d'adsorption.

Dans la présente étude, l'isotherme de Langmuir a donné la droite la mieux ajustée avec un coefficient de régression et une pente presque égale à un (**Figure IV.37**). La constante d'équilibre du processus d'adsorption (K_{ads}) est obtenue à partir de l'inverse de la valeur de l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses. Cette isotherme suggère une énergie de surface égale à celle de tous les sites du substrat, de sorte qu'un seul adsorbant couvre un site de substrat sans interaction entre les adsorbats, même à une couverture de surface très proche de l'unité [32].

L'isotherme permet également le calcul de l'énergie libre (ΔG°_{ads}). La valeur élevée de K_{ads} (1.10^5 M^{-1}) obtenue pour le NNBI implique une adsorption efficace et donc une meilleure efficacité d'inhibition de la corrosion [5] et de ΔG°_{ads} (-38.7 KJ/mol) négatives, indiquent une adsorption spontanée de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux et la stabilité de la double couche formée sur la surface métallique [22,31].

L'adsorption des molécules d'inhibiteur de la solution aqueuse est supposée être un processus de quasi-substitution entre l'inhibiteur organique en phase solution et les molécules d'eau à la surface du métal. La valeur de (ΔG°_{ads}) calculée étant égale à -38.7 KJ/mol et étant comprise ainsi entre 20 et 40 kJ/mol, prouve l'adsorption mixte de NNBI avec une physisorption préférentielle [22, 31].



FigureIV.37 : Isothermes d'adsorption de Langmuir (a), de Fremkin (b) et de Temkin (c) du NNBI dans HCl 1M à 293 K.

IV.2.3.3. Effet du temps d'immersion.

Afin d'examiner l'effet du temps d'immersion, sur le comportement de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M avec et sans l'ajout du NNBI à une concentration de 10^{-4} M, nous avons tracé les diagrammes de Nyquist (**FigureIV.38**). Il ressort des diagrammes de Nyquist, que la résistance à la corrosion augmente considérablement puis diminue progressivement par la suite. Comme prévu, les valeurs R_{tc} correspondantes suggèrent que les processus existants entre l'interface métal / solution de test au début ont augmenté l'épaisseur (ou compacité) de la couche inhibitrice dans les 6 heures initiales, tandis que l'augmentation des valeurs R_{tc} avec plus d'augmentation du temps de la compacité de la couche d'inhibiteur

adsorbée, qui permet une pénétration accrue des espèces corrosives, réduisant ainsi la résistance à la corrosion. Par contre sans l'addition du NNBI la résistance de transfert de charge (R_{tc}) diminue avec le temps d'immersion (**Figure IV.39**). La variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion n'est pas régulière (**Figure IV.40**).

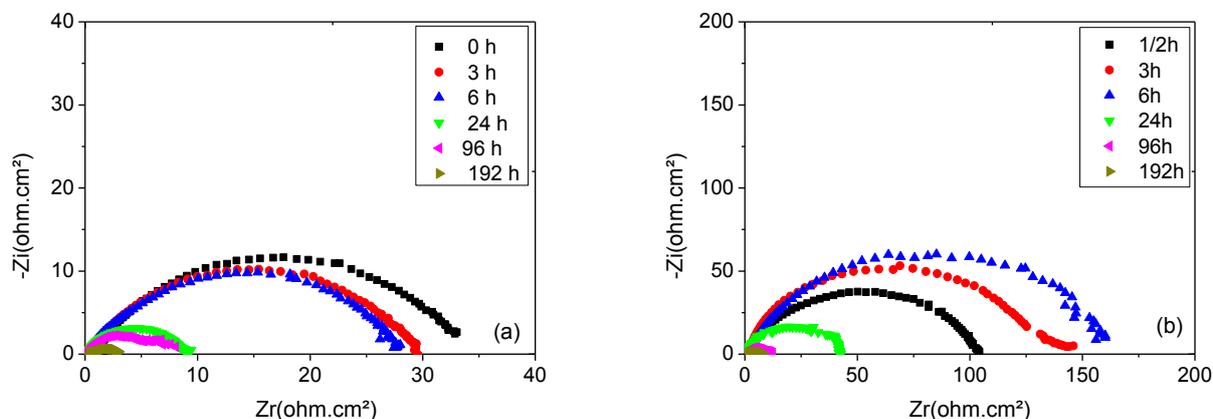
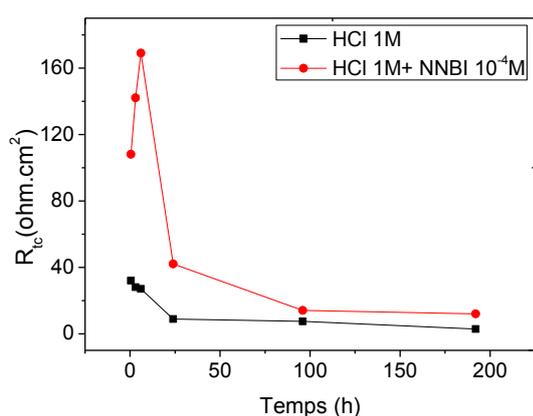
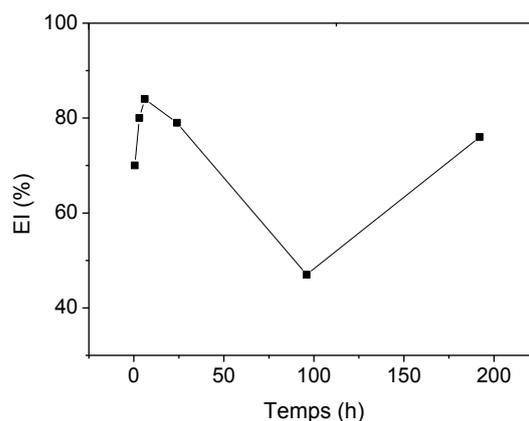


Figure IV.38 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du NNBI à différents temps d'immersion.



Figures IV.39 : Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction du temps d'immersion en absence et en présence du NNBI dans HCl 1M.



Figures IV.40 : Evolution du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion du NNBI 10^{-4} M dans HCl 1M.

IV.2.4. Comparaison de l'action inhibitrice des trois composés en milieu acide chlorhydrique.

L'efficacité inhibitrice des composés étudiés dérivés du benzimidazole dépend du type de groupement fonctionnel substituant dans l'anneau benzénique. L'unité polaire est considérée comme le centre de réaction pour le processus d'adsorption. Ainsi, les composés hétérocycliques organiques polaires (contenant des groupes fonctionnels polaires tels que -OH, -OCH₃, -Cl, -NO₂, -CN, -C = N-, -CH₃, -NH₂, ...etc), ainsi que des liaisons non saturées (doubles et triples) sont adsorbés facilement sur la surface métallique, formant des liaisons

chimiques par transfert de charge entre leurs atomes polaires (centres d'adsorption) et le métal. La taille, les facteurs stériques, l'orientation, la forme, la densité électronique au niveau des atomes (ou groupes) donneurs, la planéité, l'aromaticité et la charge électrique de la molécule inhibitrice déterminent le degré d'adsorption et par conséquent l'efficacité de l'inhibiteur [24,31]. Il est montré que plus l'enthalpie libre d'adsorption dérivée de la thermodynamique du processus d'adsorption n'est négative, plus les taux d'inhibition sont élevés [33].

Dans cette étude on a évalué l'effet du substituant (groupes-OCH₃ et -NO₂) sur les propriétés inhibitrices du 1-Benzyl-2-phényl-1H-benzimidazole vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC52 dans l'acide chlorhydrique 1M. La vitesse de corrosion, la résistance de polarisation, la capacité de double couche et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des dérivés du benzimidazole étudiés sont données en figures IV.41-44.

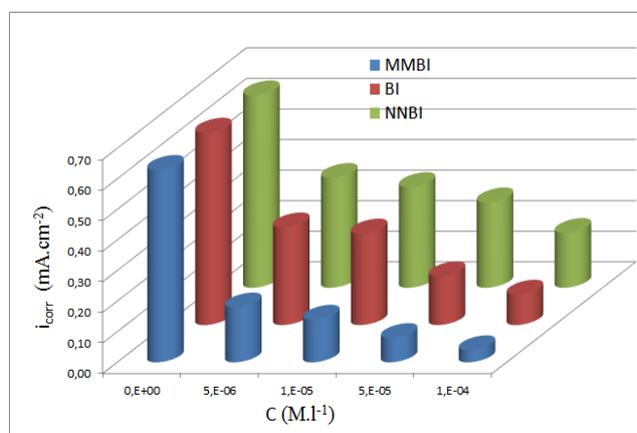


Figure IV. 41 : Evolution de la densité du courant de corrosion (i_{corr}) de MMBI, BI et NNBI en fonction de la concentration à 293 K.

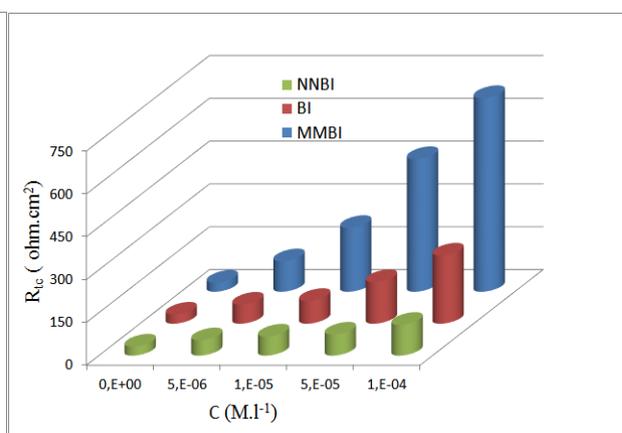


Figure IV. 42 : Evolution de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) de MMBI, BI et NNBI en fonction de la concentration à 293 K.

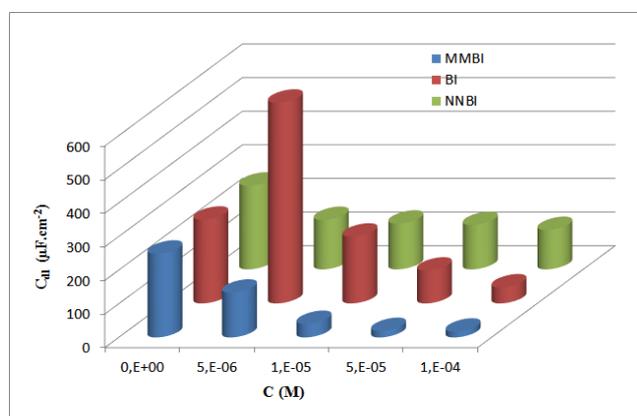


Figure IV. 43 : Evolution de la capacité de la double couche (C_{dl}) de MMBI, BI et NNBI en fonction de la concentration à 293 K.

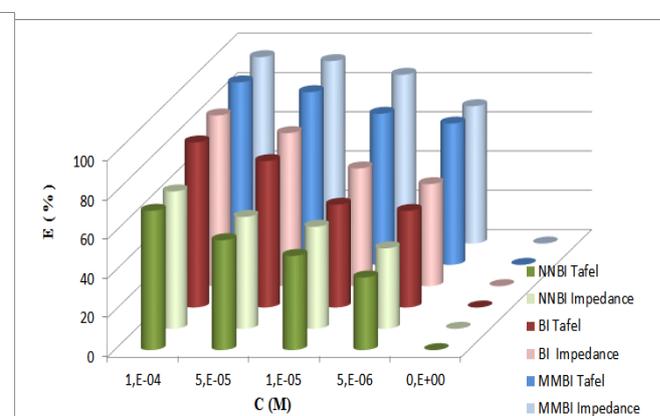


Figure IV. 44 : Evolution de l'efficacité inhibitrice (EI (%)) de MMBI, BI et NNBI en fonction de la concentration à 293 K.

Tous les dérivés du benzimidazole étudiés sont d'excellents inhibiteurs et agissent en tant qu'inhibiteurs mixtes vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M. La vitesse de corrosion, la capacité de la double couche électrique (C_{dl}) diminuent et la résistance de polarisation augmente en fonction de la concentration de chacun des trois inhibiteurs. Ces variations peuvent résulter d'une diminution de la constante diélectrique locale et/ou d'une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, suggérant ainsi que les molécules inhibitrices agissent par adsorption à l'interface métal/solution [29, 33, 34]. Ce type de comportement peut être généralisé et expliqué par le modèle de Helmholtz donné par :

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \quad (\text{IV.17})$$

où ε est la constante diélectrique du milieu, ε_0 est la permittivité de l'espace libre, A est la surface efficace de l'électrode, d est l'épaisseur de la double couche protectrice formée par l'espèce inhibitrice.

Les deux atomes d'azote présents dans le noyau imidazole du dérivé benzimidazole, ainsi que le cycle aromatique pouvant augmenter la planéité de la structure moléculaire, sont susceptibles de faciliter l'adsorption de ces composés sur la surface métallique. Il est rapporté que la substitution en position 2 de BI par des groupes appropriés, tels que phényle, mercapto, benzènesulfonamide, benzamide, pyridyle, amine, hydroxyle, alkyle et autres améliore l'efficacité de BI en tant qu'inhibiteur de corrosion [22, 32, 35-40].

Il a été montré aussi que la présence d'un substituant phényle en position 2 de BI (2-phényl-benzimidazole BI) réduit l'énergie de solvation de BI et ceci contribue à l'accroissement du potentiel d'adsorption du BI sur la surface du métal. À cet égard, l'étude de l'effet électronique des substituants liés au groupe phényle (en positions 2 et 4) de PBI sur le pouvoir inhibiteur de ces composés vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M est réalisée par A.Dutta et coll. [22]. Ces auteurs concluent que les dérivés para-substitués offrent une plus grande performance anticorrosive par rapport aux dérivés correspondants substitués en ortho.

Ainsi, il est à noter que les résultats trouvés dans notre travail corroborent fortement. Les taux d'inhibition de la corrosion déterminés par les deux techniques électrochimiques sont dans l'ordre suivant : MMBI > BI > NNBI [41]. On note que l'activité inhibitrice de chaque composé calculé par impédancemétrie est un tout petit peu supérieur à son homologue déterminée par polarisation potentiodynamique.

L'efficacité d'inhibition maximale trouvée est pour la concentration de 10^{-4} M dans tous les cas. Le processus d'adsorption de tous les additifs s'est avéré être spontané et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Celui de MMBI, s'effectue selon une chimisorption alors que ceux du BI et NNBI, ils suivent un mécanisme mixte (chimisorption altérée par une physisorption).

La différence de comportement des dérivés de benzimidazole pourrait s'expliquer par la variation de leurs structures chimiques notamment les sites de coordination. Ces différences sont attribuées à la présence du groupement électro donneur métoxy ($-\text{OCH}_3$) dans la structure du MMBI et du groupement électroaccepteur nitro (NO_2) dans NNBI [22,24, 41].

Le métoxy renforce la densité électronique sur les deux azotes du benzimidazole et fournit ainsi des centres d'adsorption actifs comme rapporté par les chercheurs [24, 39, 41] alors que le nitro diminue la densité électronique au centre d'adsorption de l'inhibiteur et réduit donc la tendance à l'adsorption sur la surface métallique.

Dans de nombreux cas, l'efficacité de l'inhibition dépend largement de la nature des substituants (électrodonneurs ou électroattracteurs) selon la constante de Hammett (δ).

Il est observé que l'inhibiteur organique avec le substituant $-\text{OCH}_3$ qui a la valeur la plus élevée (en négatif) de $\delta(-0,22)$, montre l'efficacité d'inhibition la plus élevée comparée à celui ayant le substituant $-\text{NO}_2$ avec $\sigma (+0.78)$.

C. Verma et coll. [24] rapportent plusieurs travaux similaires qui ont prouvé que la présence du méthoxy montrait l'efficacité d'inhibition de la corrosion la plus élevée. En revanche, la présence de substituant nitro attirant les électrons a encore augmenté le taux de corrosion de la molécule inhibitrice par rapport à la molécule inhibitrice non substituée.

Le MMBI qui possède un groupe donneur d'électrons a donné les meilleures performances en tant qu'inhibiteur de corrosion. Une amélioration de la puissance de libération électronique a été montrée en remplaçant l'atome d'hydrogène par un substituant donneur d'électrons ($-\text{OCH}_3$) [41].

La **figure IV.45** représente la variation des taux de corrosion avec la constante de Hammett (δ) pour le MMBI, le BI et le NNBI.

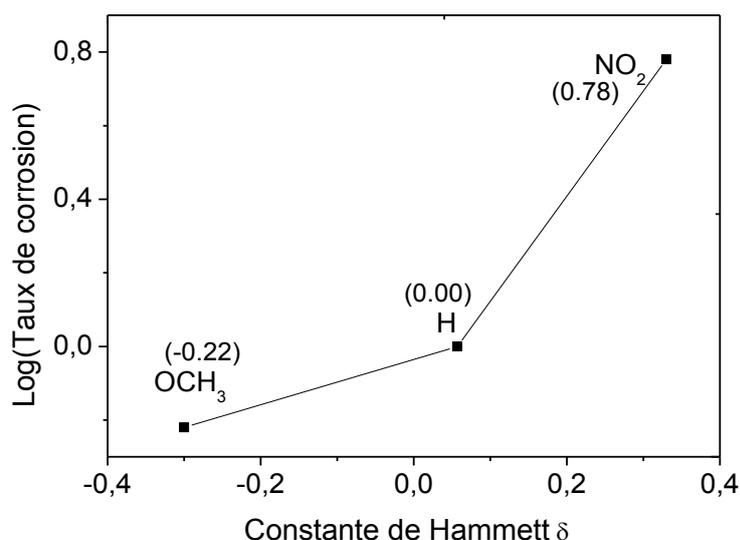


Figure IV.45 : Variation des taux de corrosion MMBI, BI et NNBI en fonction des constantes de Hammett.

L'adsorption s'effectue à travers les électrons p délocalisés du cycle benzénique, le doublet libre des électrons du groupe donneur ($-\text{OCH}_3$) et celui de l'atome d'azote [42].

L'abondance des électrons π et les paires d'électrons non appariés sur les atomes (N et O) de la molécule étudiée MMBI peuvent interagir avec les orbitales vides du fer formant ainsi une couche protectrice par les molécules adsorbées. Cette dernière bloque par la suite l'accès des ions agressifs. Par conséquent, la surface métallique est protégée.

D'autre part, la molécule NNBI qui possède le groupe électroattracteur ($-\text{NO}_2$) [22], présente une efficacité d'inhibition beaucoup plus faible. Ceci est induit par le fait que la densité électronique sur les sites actifs d'adsorption est diminuée et le pouvoir d'adsorption est minimisé comparé à ceux du BI et MMBI [22].

IV.3. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC52 en milieu H_2SO_4 0.5M par MMBI.

L'acide sulfurique largement employé pour l'élimination des dépôts indésirables et de la rouille dans les chaudières, les échangeurs de chaleur, provoque une corrosion rapide des pièces métalliques en raison de son caractère agressif [31, 35]. La nature de l'acide est l'un des facteurs susceptibles d'influencer considérablement l'efficacité inhibitrice d'un composé quelconque [35].

Pour vérifier ceci, et vu que l'acide sulfurique est connu pour son agressivité très remarquable, nous avons examiné l'action protectrice de l'un des dérivés du benzimidazole étudiés dans HCl 1M. Nous avons choisi l'inhibiteur qui a montré la meilleure efficacité à savoir le 1-(4-Methoxybenzyl)-2-(4-methoxyphenyl)-1H-benzimidazole (MMBI).

L'inhibition de la corrosion de l'acier XC52 dans H_2SO_4 0.5M par le MMBI, a été réalisée à l'aide des techniques électrochimiques précédemment citées et dans les mêmes conditions de l'étude dans HCl.

IV.3.1. Effet de la concentration.

IV.3.1.a. Résultats de la polarisation potentiodynamique.

Dans les mêmes conditions, le MMBI est étudié afin de déterminer ses capacités protectrices vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC52 en milieu H_2SO_4 0.5M. Les tracés des courbes de Tafel obtenus en absence et en présence de différentes concentrations de MMBI sont présentés sur la **figure IV.46**.

Le **tableau IV.16** rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminés à partir de ces courbes ainsi que les valeurs de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0.5M calculées à partir de l'équation (IV.1).

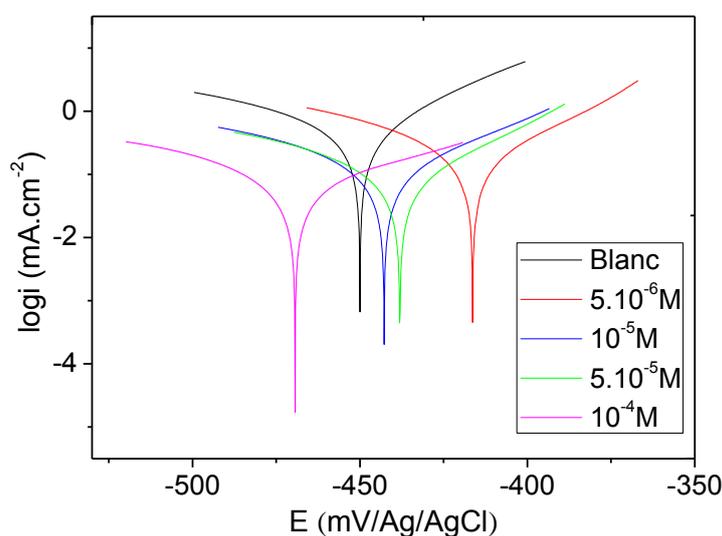


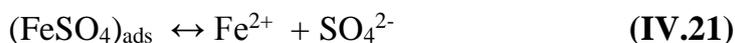
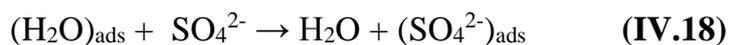
Figure IV.46 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier XC52 dans H_2SO_4 0.5M à différentes concentrations du MMBI à 293 K.

Tableau IV.16 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans H₂SO₄ 0.5M à différentes concentrations du MMBI à 293 K obtenus par courbe de Tafel.

C (M)	-E _{corr} (mV/Ag/AgCl)	i _{corr} (mA/cm ²)	β _a (mV/dec)	-β _c (mV/dec)	EI (%)	θ
Blanc	450	0.45	43	78	-	-
5.10 ⁻⁶	416	0.13	38	53	71	0.71
10 ⁻⁵	443	0.09	46	62	80	0.80
5.10 ⁻⁵	438	0.062	38	55	86	0.86
10 ⁻⁴	469	0.056	68	63	88	0.88

L'examen des paramètres donnés au **tableau IV.16** et la **figure IV.46** montre clairement que la densité de courant de corrosion diminue au fur et à mesure que la concentration en MMBI augmente et que le potentiel de corrosion évolue d'une manière aléatoire avec une différence de potentiel de corrosion inférieure à 85 mV. L'addition de MMBI à la solution corrosive réduit la dissolution anodique du fer et retarde la réaction cathodique de dégagement de l'hydrogène. On remarque également une légère variation des pentes des droites de Tafel. Ces résultats indiquent que MMBI est un inhibiteur mixte dans ce milieu. On constate que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration et atteint **88% à 10⁻⁴M**.

Ces bonnes propriétés inhibitrices peuvent être dues à l'adsorption des molécules MMBI sur la surface métallique. La présence des groupements électro donneurs et des cycles aromatiques ainsi que la planéité moléculaire du MMBI sont responsables de la performance de cet inhibiteur [11]. Les hétéroatomes avec leur paire d'électrons sp² libres et les orbitales p des cycles aryle sont des sites d'encrage. Ceci bloque les sites actifs sur la surface de l'acier et diminue le taux de corrosion [24, 31, 42]. En plus de l'adsorption chimique, les molécules de l'inhibiteur peuvent également être adsorbées sur la surface de l'acier via des interactions électrostatiques [43, 44]. Le mécanisme suivant est proposé pour la corrosion de l'acier doux dans une solution de H₂SO₄ en absence et en présence d'inhibiteur :



Il est difficile pour la molécule d'inhibiteur chargée positivement d'approcher la surface métallique chargée positivement aussi en raison de la répulsion électrostatique. Les ions SO_4^{2-} doivent d'abord être adsorbés sur la surface métallique chargée positivement selon la réaction (IV.18). Le dérivé de benzimidazole étant une base organique, la molécule MMBI peut exister sous forme protonée (InhH^+) en solution acide. Ainsi, les molécules d'inhibiteur s'adsorbent par des interactions électrostatiques entre la surface métallique chargée négativement et la molécule d'inhibiteur chargée positivement (InhH^+) et forment une couche protectrice ($\text{FeSO}_4^{2-}\text{InhH}^+$). Comme illustré sur la **figure IV.47** un mécanisme est proposé par Y.Zhou et coll. [46] pour expliquer le modèle d'adsorption d'un inhibiteur (Inh) à la surface du fer. L'inhibiteur réagit rapidement avec $\text{Fe}(0)$ et forme une forte couche protectrice dans la zone non corrodée. La couche est très mince et est probablement une monocouche unique. D'autre part, InhH^+ réagit avec $\text{Fe}(\text{II})$ et forme un complexe activé [$\text{FeSO}_4^{2-}\text{InhH}^+$] conduisant à une couche épaisse et protectrice. Par conséquent, ce film protecteur empêche les ions agressifs d'atteindre la surface métallique et protège efficacement l'acier de la corrosion.

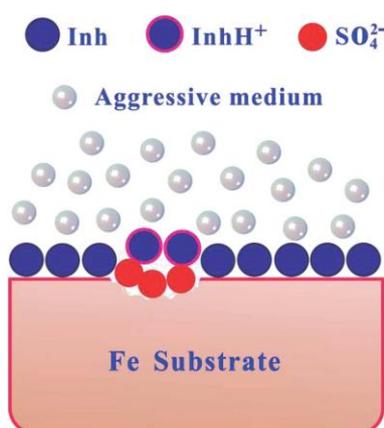
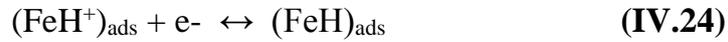


Figure IV.47 : Mécanisme proposé pour l'adsorption d'un inhibiteur en milieu H_2SO_4 [45].

La réaction cathodique de dégagement d'hydrogène peut être donnée par les relations suivantes [43] :



Aussi, les molécules inhibitrices protonées peuvent également être adsorbées sur des sites cathodiques de l'acier doux en concurrence avec les ions hydrogène ce qui réduit le dégagement d'hydrogène [43, 44].

IV.3.1.b. Résultats de l'impédancemétrie (SIE).

Les diagrammes de Nyquist et de Bode de l'acier immergé dans la solution d'acide sulfurique avec et sans addition de différentes concentrations de MMBI sont présentés sur les figures IV.48 et IV.49.

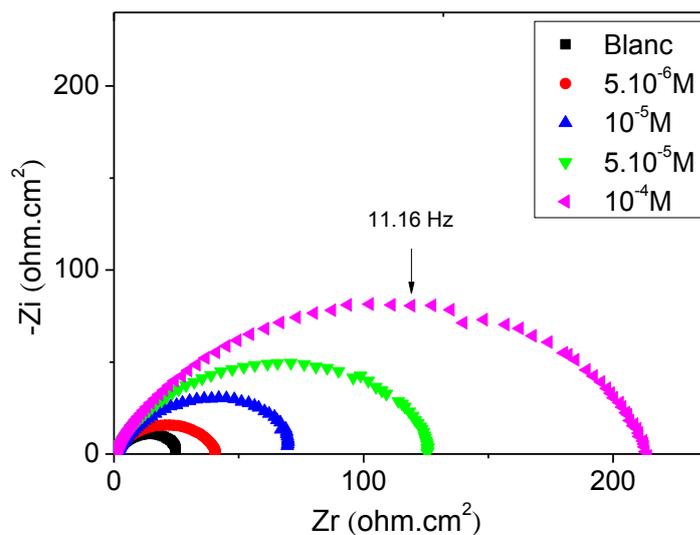


Figure IV. 48 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans H_2SO_4 0.5M à différentes concentrations du MMBI à 293 K.

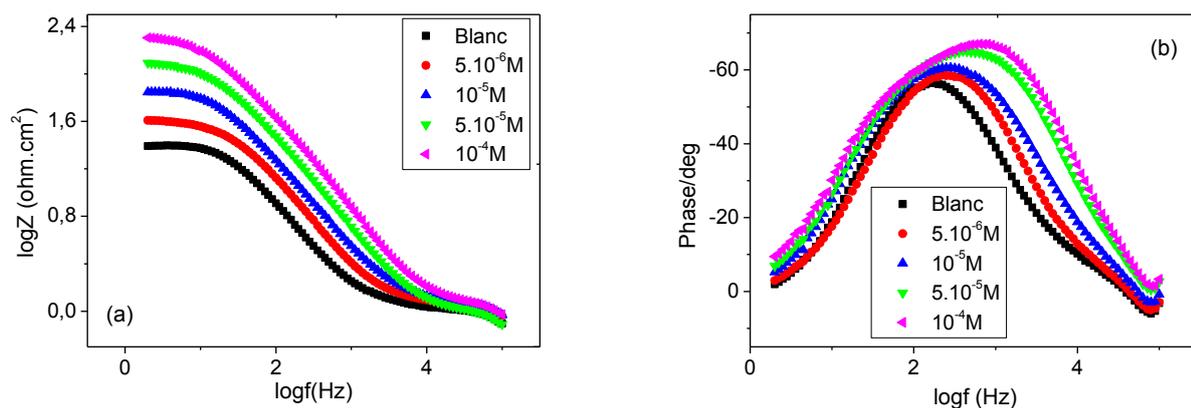


Figure IV. 49 : Courbes de Bode (a) et de l'angle de phase (b) de la corrosion de l'acier XC52 dans H_2SO_4 0.5M à différentes concentrations du MMBI à 293 K.

Les propriétés de la surface de l'acier modifiée par l'ajout du MMBI, diminuent la capacité de la double couche et augmentent la résistance de transfert de charge (**Tableau IV.17**).

La diminution de C_{dl} peut être interprétée comme due à l'adsorption de MMBI, à la surface de l'électrode [14]. La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison de la substitution des molécules d'eau par les espèces adsorbées MMBI, formant un film protecteur.

L'épaisseur de ce dernier augmente avec l'accroissement de la concentration d'inhibiteur. Ce comportement est en bon accord avec la littérature sur l'inhibition de la corrosion de l'acier à faible teneur en carbone dans l'acide sulfurique [42, 44].

Le circuit électrique équivalent représentatif de l'interface formée par le métal et les molécules adsorbées de MMBI est similaire à celui présenté en **figure IV.3**.

Tableau IV.17: Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans H_2SO_4 0.5M à différentes concentrations du MMBI à 293 K obtenus par SIE.

C (M)	R_s (ohm.cm ²)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dl} (uF /cm ²)	EI (%)
Blanc	1.12	25	226	-
5.10^{-6}	1.12	40	125	37
10^{-5}	1.55	72	99	65
5.10^{-5}	1.21	127	70	80
10^{-4}	1.24	214	53	88

La **figure IV.50** présente l'histogramme relatif à la variation de l'efficacité inhibitrice du MMBI en fonction de la concentration dans H_2SO_4 0.5M obtenu par les deux méthodes électrochimiques utilisées. On remarque que les taux d'inhibition augmentent au fur et à mesure que la concentration de MMBI augmente et qu'ils sont généralement comparables. La valeur élevée du taux d'inhibition déterminé (**88%**) confirme le pouvoir protecteur excellent de ce composé dû à la formation d'un film inhibiteur insoluble résultant de l'adsorption de MMBI sur la surface d'acier doux [45, 46].

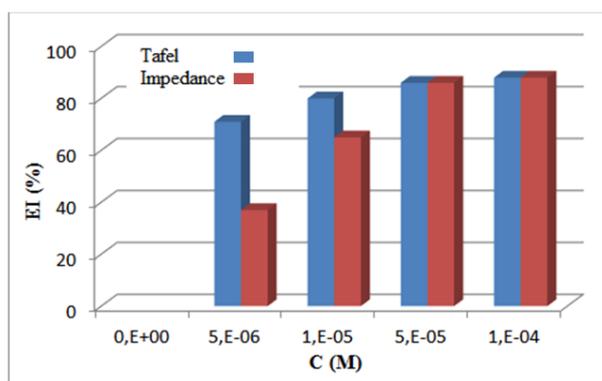


Figure IV.50 : Variation de l'efficacité inhibitrice du MMBI en fonction de la concentration dans H_2SO_4 0.5M obtenue par les deux méthodes utilisées.

IV.3.2. Effet de la température.

IV.3.2.a. Résultats de la polarisation potentiodynamique.

Pour confirmer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur du composé organique étudié, nous avons effectué une étude entre 293 K et 333 K à l'aide des mesures électrochimiques en mode potentiodynamique. Nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier sans et avec addition du MMBI, dans cette gamme de température. La **figure IV.51** représente l'action de la température sur les courbes de Tafel cathodiques et anodiques de l'acier XC52 en milieu H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de MMBI $10^{-4}M$.

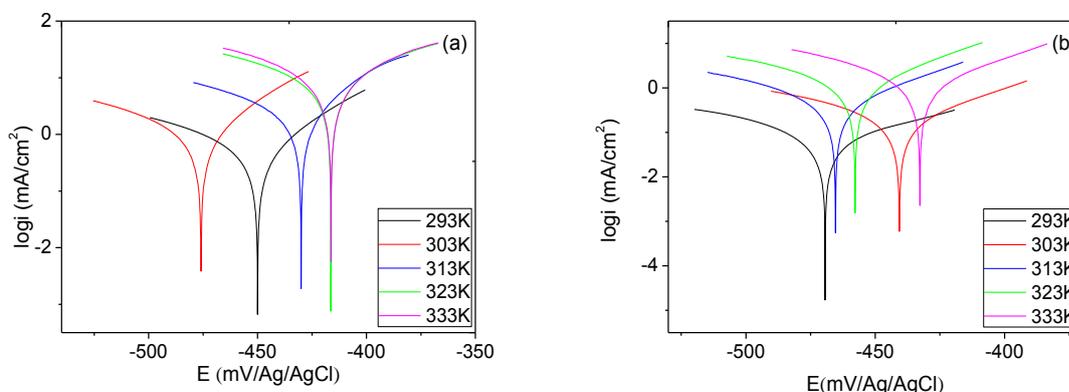


Figure IV.51 : Courbes de Tafel de corrosion de l'acier XC52 dans H_2SO_4 0.5M en absence (a) et en présence (b) de $10^{-4}M$ du MMBI à différentes températures.

Le **tableau IV.18** regroupe les différents paramètres électrochimiques de corrosion et les valeurs de l'efficacité inhibitrice. On constate que l'augmentation de la température provoque un accroissement de la densité de courant. Ce résultat s'explique par l'augmentation de la cinétique des réactions de corrosion dans ces conditions. On remarque aussi que les courants en présence de MMBI sont plus faibles qu'en son absence à chaque température.

Les valeurs des potentiels varient aussi en fonction de la température. Ceci confirme l'action inhibitrice du MMBI dans l'intervalle de température exploré dans ce milieu d'étude. Le MMBI a une bonne action même à température élevée (EI% =88%).

Ce comportement est dû probablement à la stabilité très élevée de la couche de MMBI adsorbée sur la surface de l'acier.

Tableau IV.18 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de 10⁻⁴M du MMBI à différentes températures obtenus par courbe de Tafel.

	T (K)	-E _{corr} (mV/Ag/AgCl)	i _{corr} (mA/cm ²)	β _a (mV.Dec ⁻¹)	-β _c (mV.Dec ⁻¹)	EI (%)
H ₂ SO ₄ 0.5M	293	450	0.45	42.9	78.1	-
	303	476	1	43.2	81.2	-
	313	430	2.17	38.6	83.8	-
	323	417	7.13	65.7	85.5	-
	333	416	8.2	66.4	78.4	-
H ₂ SO ₄ 0.5M+ MMBI 10 ⁻⁴ M	293	469	0.056	67.5	63	88
	303	441	0.15	50.2	66.3	85
	313	466	0.37	48.8	61.6	83
	323	458	0.95	46.8	62.1	87
	333	436	1	49.9	59.1	88

Dans le but de déterminer les paramètres thermodynamiques de la réaction de corrosion telles que E_a, ΔS_a et ΔH_a, nous avons utilisé l'équation d'Arrhenius (**IV.6**) et la formulation

alternative, appelée équation d'état de transition (IV.7) qui donnent la dépendance de la vitesse de corrosion avec la température.

Les figures IV.52 et IV.53 illustrent la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température ou diagrammes d'Arrhenius pour une plage de température variant de 293K à 333K. Les valeurs des paramètres thermodynamiques E_a , ΔH_a et ΔS_a pour l'acier XC52 dans H_2SO_4 0.5M en présence de MMBI avec une concentration $10^{-4}M$ sont résumées au tableau IV.19.

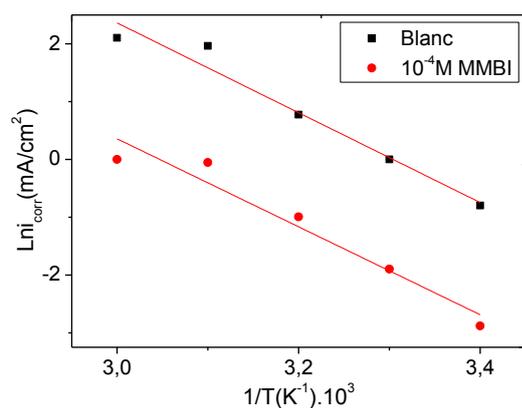


Figure IV.52 : Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de $10^{-4}M$ du MMBI dans H_2SO_4 0.5M à différentes températures.

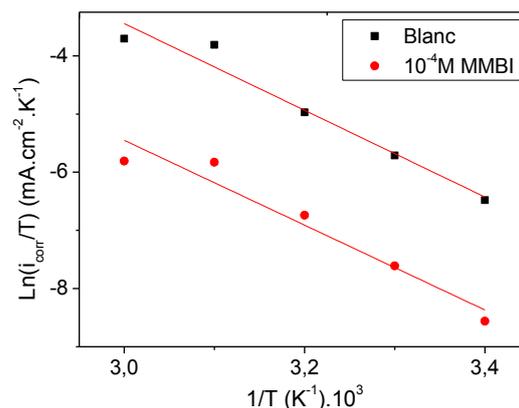


Figure IV.53 : Tracés de l'états de transition en absence et en présence de $10^{-4}M$ du MMBI dans H_2SO_4 0.5M à différentes températures.

Tableau IV.19 : Caractéristiques thermodynamiques du MMBI sur la surface de l'acier XC52 dans H_2SO_4 0.5M.

	E_a (KJ/mol)	ΔH_a (KJ/mol)	ΔS_a (J/mol.K)
H_2SO_4 0.5M	64.54	61.91	-40.39
H_2SO_4 0.5M + MMBI $10^{-4}M$	63.16	60.53	-61.24

D'après les résultats obtenus, nous constatons que l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est inférieure à celle correspondante dans H_2SO_4 0.5M seul. Cette diminution de l'énergie d'activation peut être attribuée à la chimisorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier [7, 9, 16, 20-22, 24] et par conséquent moins de sites sont disponibles pour le processus de corrosion.

La diminution de E_a est attribuée aussi à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie non couverte à la partie couverte de la surface métallique [47, 48]. Ils ont constaté que l'adsorption des molécules organiques stoppe les réactions partielles anodiques et cathodiques sur la surface d'électrode, et une réaction parallèle à lieu sur la partie couverte, mais que la vitesse de cette réaction est sensiblement moins rapide que sur la partie non couverte de la surface métallique.

Les valeurs des autres paramètres thermodynamiques d'adsorption, peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Le processus d'adsorption endothermique ($\Delta H_a > 0$) est attribué à la chimisorption [9, 42]. Dans notre cas, la valeur de ΔH_a étant égale à 60.53KJ/mol, inférieure à celle trouvée en milieu H_2SO_4 0.5M seul et supérieure à 40 kJ.mol⁻¹ indique que cet inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique [24, 42].

La valeur de ΔS_a en présence de MMBI est négative traduisent ainsi une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe activé métal espèce adsorbée [18].

IV.3.2.b. Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La **figure IV.54** présente les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist, tracés aux différentes températures pour l'acier étudié après 1/2 heure d'immersion dans H_2SO_4 0.5M.

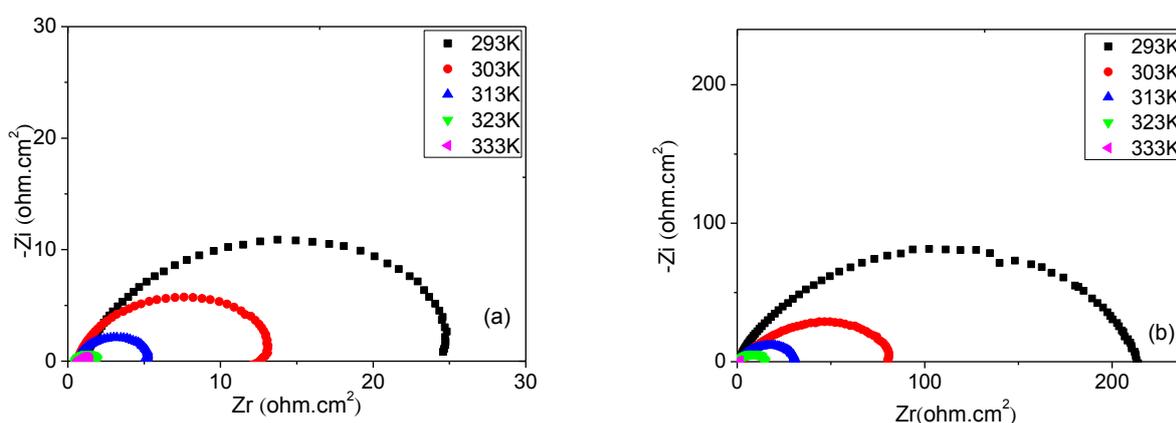


Figure IV.54 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans H_2SO_4 0.5M en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures.

Les diagrammes de Nyquist décrivent une boucle capacitive déphasée par rapport à l'axe des réels. La limite à basses fréquences de ces diagrammes permet de calculer les valeurs des résistances de transfert de charge **tableau IV.20**.

Ainsi, la décroissance de la taille de la boucle avec la température confirme une légère diminution de l'efficacité du film protecteur.

En outre, le taux d'inhibition reste élevé même à haute température. Ceci traduit la bonne action inhibitrice de MMBI vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC52 en milieu acide sulfurique. Ce comportement est concordant avec une bonne adhérence ainsi qu'une grande stabilité de la couche protectrice.

Cependant, les mécanismes de formation à 1/2 heure restent inchangés puisqu'il existe une simple relation de proportionnalité entre les diagrammes. Les résultats de l'impédancemétrie sont en bon accord avec ceux de la polarisation potentiodynamique.

Tableau IV.20 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans H_2SO_4 0.5M en absence et en présence de $10^{-4}M$ du MMBI à différentes températures obtenus par SIE.

	Température (K)	R_s (ohm.cm ²)	R_{tc} (ohm.cm ²)	C_{dl} (uF /cm ²)	EI (%)
H_2SO_4 0.5M	293	1.12	25	226	-
	303	0.62	14	233	-
	313	0.56	5	282	-
	323	0.53	1.6	514	-
	333	0.69	0.8	796	-
H_2SO_4 0.5M+ MMBI $10^{-4}M$	293	1.242	214.3	52.86	88
	303	2.715	84.18	105.8	85
	313	0.731	32.09	198.3	85
	323	0.613	15.65	227.6	91
	333	0.620	9.43	337.5	92

Les valeurs des taux de recouvrement θ (**Tableau IV.21**) pour différentes concentrations de MMBI obtenues à partir des mesures potentiodynamiques dans l'intervalle entre 293 et 333 K, sont utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de l'inhibiteur étudié.

Les tracés des différentes isothermes (**Figure IV.55**) montrent que le mécanisme d'adsorption de MMBI obéit à l'isotherme de Langmuir.

Dans ce cas, il a été constaté que la valeur calculée à partir de l'équation (**IV.12**) de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ est environ $-43,43\text{kJ/mol}$ [49]. Ce qui indique que le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface d'acier doux dans une solution de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5\text{M}$ est typique de la chimisorption. Cela peut être attribué à la forte adsorption des molécules MMBI sur la surface de l'acier doux par le biais des paires d'électrons libres sur les atomes d'azote et d'oxygène ainsi que les électrons p des cycles aromatiques [24, 25]. La valeur négative de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique dans $\text{H}_2\text{SO}_4 0.5\text{M}$ [24]. La constante d'équilibre du processus d'adsorption est trouvée égale à $6.88 \cdot 10^5\text{M}^{-1}$. D'après cette étude, il ressort que MMBI agit comme un bon inhibiteur mixte dans $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5\text{M}$. Ceci est dû à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites sur la surface d'acier doux dans une solution d'acide sulfurique en raison d'une moindre adsorption des ions sulfate sur la surface d'acier doux [50].

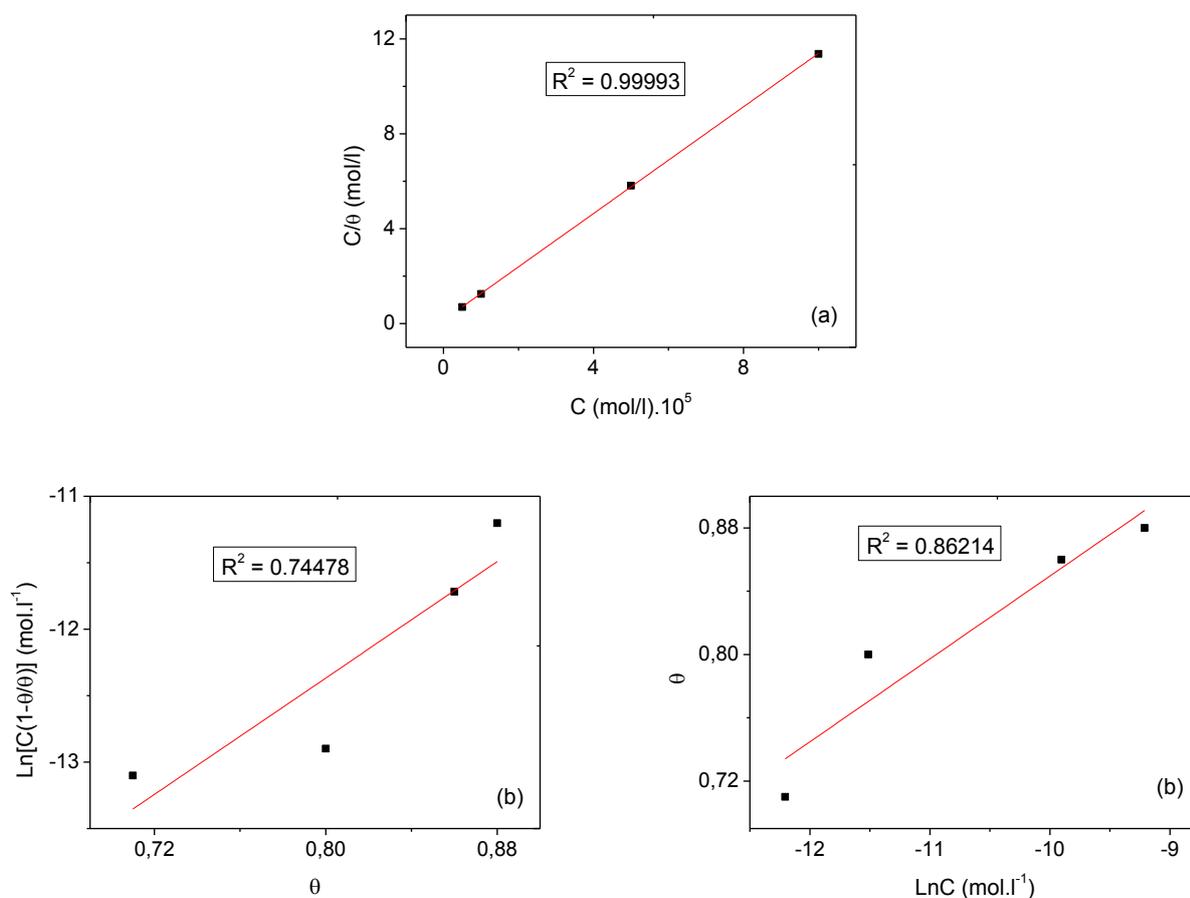


Figure IV.55 : Isothermes d'adsorption de Langmuir (a), de Fremkin (b) et de Temkin (c) du MMBI dans $\text{H}_2\text{SO}_4 0.5\text{M}$ à 293 K.

Les résultats de cette étude confirment que la présence de deux ou plusieurs hétéroatomes ou groupes électroactifs, ainsi que les électrons p dans les cycles aromatiques renforcent le caractère inhibiteur du composé [47]. De plus, le MMBI étant une molécule plane peut couvrir plus de surface de l'acier doux. Il en résulte une très bonne protection.

IV.3.3. Comparaison de l'inhibition de MMBI dans les milieux HCl et H₂SO₄.

Le choix du 1- (4-méthoxybenzyl) -2- (4-méthoxyphényl) -1H-benzimidazole (MMBI) est basé sur la considération qu'il contient une conjugaison d'électrons π prolongée et des hétéroatomes (N, O) qui lui confèrent de bonnes propriétés de coordination et d'adsorption via les groupes polaires conduisant ainsi à des pouvoirs inhibiteurs élevés du fait que le film adsorbé résultant très stable (K_{ads} élevé) agit comme une barrière qui isole le métal des agents corrosifs en milieu acide [1, 33].

Le processus d'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier XC52 n'est pas fonction du milieu d'étude. En effet, il est spontané et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir (valeurs négatives de l'enthalpie libre d'adsorption) et s'effectue selon une chimisorption (l'énergie d'activation diminue) aussi bien dans HCl que dans H₂SO₄ ($\Delta G^{\circ}_{ads} > -40$ KJ/mol) [5,7, 9, 16, 20-22, 24].

La valeur de l'enthalpie d'activation étant positive confirme la dissolution endothermique de l'acier XC52 [9,43]. Le composé MMBI a une efficacité inhibitrice remarquable d'environ 96% dans HCl 1M et de 92% dans H₂SO₄ 0.5M à T=333K. Les espèces adsorbées couvrent un grand nombre de sites.

L'action inhibitrice du MMBI dans HCl 1M est légèrement supérieure à celle dans H₂SO₄ 0.5M. Ceci est dû à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites métalliques sur la surface d'acier doux dans une solution d'acide sulfurique en raison d'une moindre adsorption des ions sulfates sur la surface d'acier doux [50].

Par conséquent, le MMBI protoné s'adsorbe plus dans HCl que dans H₂SO₄ en formant une barrière à la solution d'acide agressive.

D'autre part, la surface du fer dans H₂SO₄, où se produit une faible adsorption spécifique de l'anion, est chargée positivement. Par conséquent, les ions cationiques de MMBI chargés positivement sont difficilement adsorbés sur la surface [51].

Les résultats de cette étude confirment que la présence de deux ou plusieurs hétéroatomes ou groupes polaires, ainsi que les électrons p dans les cycles aromatiques renforcent le caractère inhibiteur [50].

De plus, la planéité d'une molécule offre une très bonne protection car elle couvre plus de surface de l'acier doux. Nous notons une bonne concordance de nos résultats avec la littérature [5, 7, 9, 24].

Tableau IV.21 : Comparaison des paramètres thermodynamiques de MMBI dans HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M.

	K _{ads} (M ⁻¹)	ΔG _{ads} (kJ/mol)	E _a (KJ/mole)	ΔH _a (KJ/mole)	ΔS _a (J/mole.K)
HCl	3,98 10 ⁵	- 41,87	42.38	40.00	-72.23
H ₂ SO ₄	6.88 10 ⁵	- 43,43	63.16	60.53	-61.24

IV.4. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC52 en milieu simulant le sol algérien (ST) par MMBI.

Le sol est un environnement corrosif très complexe. Les mécanismes de la corrosion des métaux dans l'environnement terrestre sont difficiles et très mal expliqués [52].

Il existe de nombreuses méthodes d'évaluation mais aucune n'a été clairement établie. La cause du problème découle du fait que l'environnement souterrain est en constante évolution. En 1928, Logan a déterminé que la dégradation d'un matériau enterré est fortement dépendante des caractéristiques du sol dans lequel il est enfoui [53].

La plupart des processus destructeurs qui affectent les métaux enterrés sont de nature électrochimique [54, 55]. A titre d'exemple, on cite les courants induits par des orages géomagnétiques sur des pipelines enterrés [54], la variation de la teneur en eau des sols rouges selon laquelle l'oxygène diffuse différemment, la résistivité électrique élevée de ce type de sol qui retarde ou empêche le courant des installations de la protection cathodique d'atteindre la surface en acier et aussi les défauts de revêtement qui induisent de sévères attaques sur l'acier des pipelines [55].

Pour la solution du sol, la corrosivité des cations est plus agressive que celle des anions. Cela peut être dû à leur différence de rayon. Les facteurs de l'agressivité des sols sont principalement la contenance en chlorures, en sulfates et en bactéries notamment sulfatoreductrices.

Plusieurs travaux sur la corrosion et la protection des aciers doux en milieu simulant le sol ont été rapportés par la littérature [53-59]. Le sol étant un mélange très complexe, il est assez difficile de comprendre le mécanisme de corrosion réel et l'effet des différents ions. La présence des cations tels que Ca²⁺ et Mg²⁺ peut augmenter la résistance au transfert de charge tandis que celle de K⁺ peut la faire diminuer comme celles des anions SO₄²⁻ et HCO₃⁻ [57].

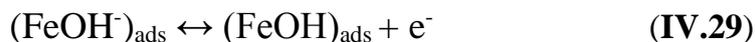
La réaction cathodique de l'acier doux dans une solution de sol alcaline aérée est dominée par la réduction de l'oxygène et la réduction de l'eau [58,59]



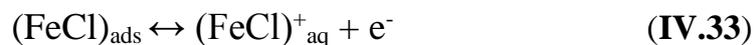
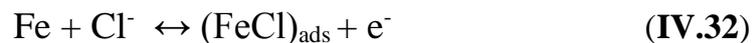
Le processus anodique est plus compliqué. La dissolution de l'acier est accompagnée par la formation de composés du fer avec différentes valences chimiques [58, 60].

L'influence des ions chlorures sur la décomposition de la couche passivante de l'acier doux peut être interprétée comme un équilibre entre deux processus en compétition sur la surface du métal : la stabilisation du film passif par adsorption d'ions OH^- et la perturbation du film par adsorption d'ions Cl^- . Lorsque l'activité des chlorures l'emporte sur celle des hydroxydes, une corrosion se produit [60].

La couche protectrice $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ad}}$ formée réversiblement lors de la première étape de corrosion est adsorbée sur le métal nu. Le processus de repassivation est suivi de l'oxydation de cette couche pour produire un film d'oxyde plus épais (film passivant) [61] :



En présence d'ions chlorures, la couverture en $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ad}}$ diminue et il en résulte une augmentation de la dissolution anodique du métal lorsque les réactions suivantes se produisent :



La protection par des composés hétérocycliques des aciers doux contre la corrosion en milieu basique et/ou simulant le sol est étudiée par plusieurs auteurs [56, 61, 62].

Nous avons choisi la solution la plus agressive [57] qui présente un caractère corrosif avec une conductivité égale à 96,14mS/cm et un pH = 8,16, citée dans le chapitre II.

IV.4.1. Effet de la concentration.

IV.4.1.a. Résultats de la polarisation potentiodynamique.

Les courbes de polarisation de Tafel obtenues pour l'acier XC52 dans le milieu simulant le sol algérien (ST) en absence et en présence de diverses concentrations de

l'inhibiteur MMBI pendant une durée d'immersion de 30 min à 293 K sont présentées sur la **figure IV.56**. Les paramètres de polarisation potentiodynamique sont regroupés dans le **tableau IV.22**.

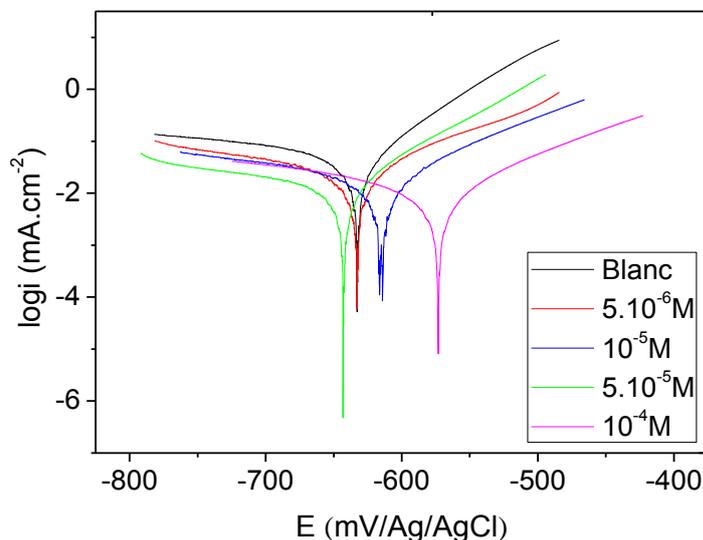


Figure IV.56 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier XC52 dans ST à différentes concentrations du MMBI à 293 K.

Tableau IV.22 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans ST à différentes concentrations du MMBI à 293 K obtenus par courbe de Tafel.

C (M)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/Ag/AgCl)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	EI (%)	θ
blanc	633	0.036	57	244	-	-
5.10^{-6}	632	0.031	115	304	14	0.14
10^{-5}	615	0.022	101	301	39	0.39
5.10^{-5}	644	0.015	73	273	58	0.58
10^{-4}	573	0.011	101	216	69	0.69

Le **tableau IV.22** montre que les valeurs de la densité de courant (i_{corr}) diminuent avec l'augmentation de la concentration.

En outre, il est clair que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'accroissement de la concentration de MMBI [56, 61, 62]. Ceci montre que MMBI agit comme un inhibiteur de corrosion pour l'acier XC52 dans ST.

Une inhibition maximale de 69% est observée à 10^{-4}M de MMBI. La modification des valeurs β_a et β_c indique que l'adsorption des molécules d'inhibiteur retarde à la fois la dissolution anodique et la réaction cathodique de dégagement d'oxygène. Cela signifie que l'adsorption des molécules inhibitrices a lieu à la fois sur les sites réactifs anodiques et cathodiques.

Ainsi le MMBI peut être considéré comme un inhibiteur mixte [22, 63]. Vu que le déplacement du potentiel de corrosion est de manière aléatoire avec la concentration et que ΔE_{corr} est inférieur à 85mV, le MMBI peut être défini comme un inhibiteur de type mixte [1,9,10], affectant les mécanismes de réaction anodique et cathodique.

IV.4.1.b. Résultats de l'impédancemétrie (SIE).

Le comportement électrochimique à la corrosion de l'acier XC52 dans ST en présence et en absence de différentes concentrations de MMBI est illustré sur la **figure IV.57**.

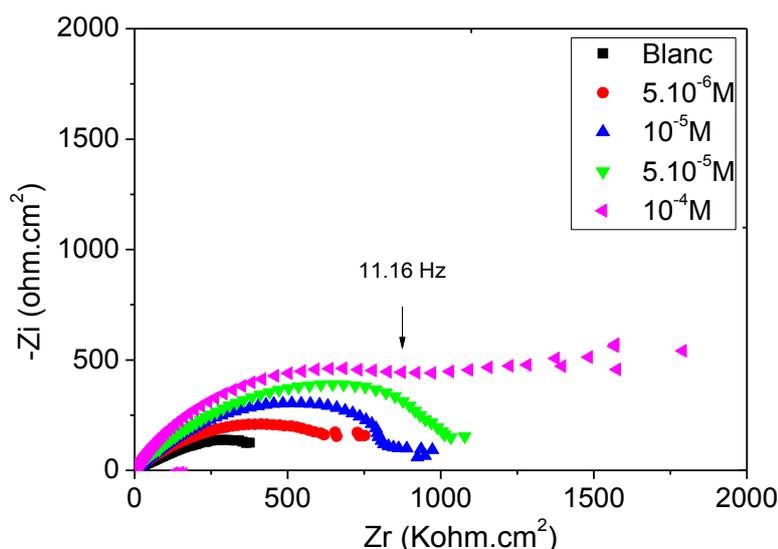


Figure IV.57 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans ST à différentes concentrations du MMBI à 293 K.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier XC52 dans ST sans et avec diverses concentrations de MMBI sont tracés après immersion de l'électrode dans ST pendant 30 min à 293 K. Ces diagrammes consistent en deux boucles capacitives. Celle à haute fréquence (dans la partie droite de la **figure IV.57**) est liée à la résistance de transfert de charge (R_{tc}). Cela peut être corrélé à la résistance entre l'acier et le plan helmoltz extérieur [11, 63]. A l'inverse, celle à basse fréquence (dans la partie gauche de la même figure) est attribuée à la résistance du film adsorbé de l'inhibiteur et de tous autres produits accumulés [11, 63].

Les écarts par rapport à une forme circulaire parfaite (dépression) sont souvent liés à la dispersion en fréquence de l'impédance interfaciale résultant d'un manque d'homogénéité de la surface de l'électrode en raison de phénomènes de rugosité ou d'interfaces [11, 63]. Il convient de noter que l'adsorption d'inhibiteur a une influence sur l'interface.

Les paramètres électrochimiques R_{tc} , C_{dl} sont présentés dans le **tableau IV.23**. Les valeurs de R_{tc} augmentent de manière visible alors que celles de C_{dl} diminuent avec l'augmentation de la concentration de MMBI.

La diminution de C_{dl} peut être attribuée à la diminution de la constante diélectrique locale ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, ce qui suggère que les molécules MMBI s'adsorbent à l'interface métal/solution [11, 63]. Par conséquent cette barrière formée empêche le transfert de masse des ions agressifs ce qui augmente l'efficacité d'inhibition jusqu'à 60% à 10^{-4} M de MMBI. Ces résultats sont en bon accord avec ceux des mesures de polarisation potentiodynamique.

Tableau IV.23 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans ST à différentes concentrations du MMBI à 293 K obtenus par SIE

C (M)	R_s (mOhm/cm ²)	R_{tc} (Ohm/cm ²)	C_{dl} (μ F/cm ²)	EI (%)
Blanc	2.1	809	7002	-
$5 \cdot 10^{-6}$	1	892	2818	10
10^{-5}	4.4	1067	1060	24
$5 \cdot 10^{-5}$	3.7	1368	934	41
10^{-4}	5	2000	815	60

Les courbes de Bode illustrées à la **figureIV.58** révèlent la présence de deux constantes de temps selon lesquelles les données d'impédance obtenues ont été filtrées dans un circuit à deux constantes, afin de modéliser l'interface acier/solution ST en absence et en présence d'inhibiteurs.

L'augmentation des angles de phase et son déplacement à des fréquences plus basses prouvent que la couverture croissante de la surface de l'électrode suite à l'adsorption de MMBI et/ou le dépôt de produits de corrosion, conduit à la formation d'un film uniforme et protecteur présentant des caractéristiques isolantes sur la surface métallique. Ceux-ci sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [64].

Ainsi, les résultats d'impédance sont expliqués par le circuit équivalent illustré à la **figure IV.59**, qui prend en compte l'inhomogénéité à l'interface solide/liquide [64], où R_s

représente la résistance de la solution, R_{tc} est la résistance de transfert de charge, R_f représente la résistance du film protecteur, CPE1 et CPE2 représentent des éléments à phase constante pour remplacer la capacité à double couche (C_{dl}) et la capacité du film (C_f), respectivement.

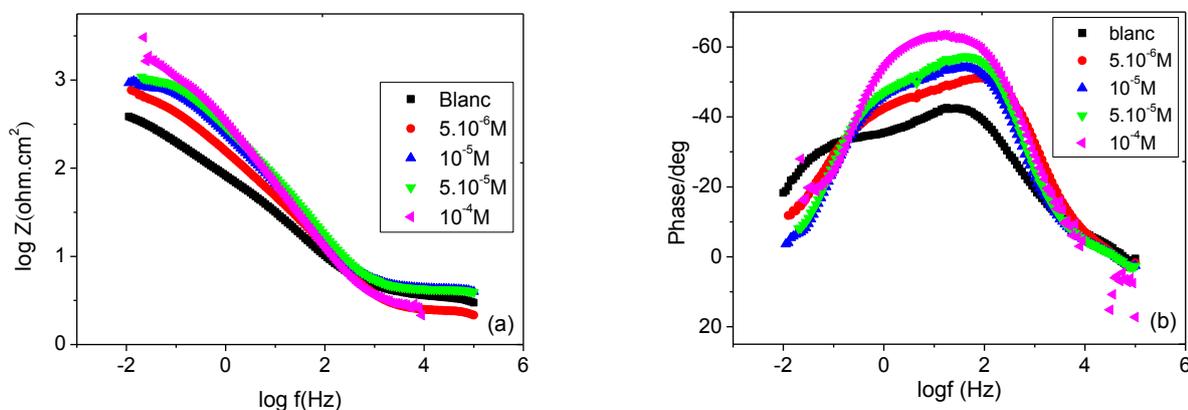


Figure IV.58 : Courbes de Bode (a) et de l'angle de phase (b) de la corrosion de l'acier XC52 dans ST à différentes concentrations du MMBI à 293 K.

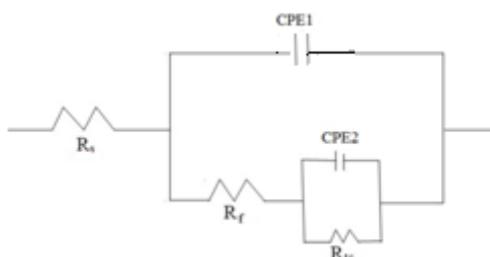


Figure IV.59 : Circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.

Une comparaison des valeurs de E(%) obtenues à l'aide des deux méthodes est donnée en **figure IV.60**. On constate une bonne corrélation entre les taux d'inhibitions déterminés par les deux méthodes électrochimiques utilisées.

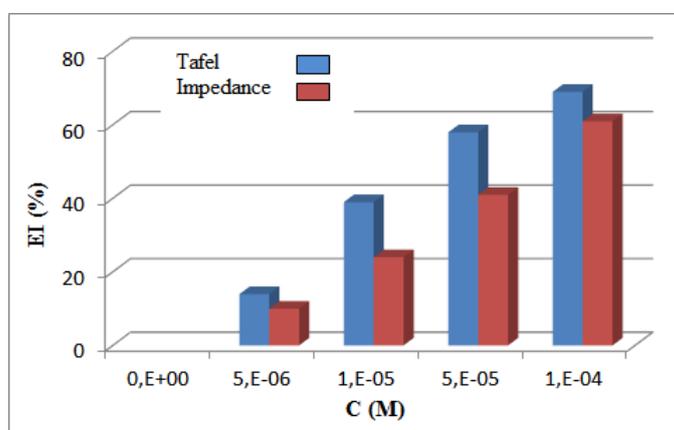


Figure IV.60 : Variation de l'efficacité inhibitrice du MMBI en fonction de la concentration dans ST obtenue par les deux méthodes utilisées.

IV.4.2. Effet de la température.

IV.4.2. a. Etude par polarisation potentiodynamique.

Pour voir l'influence de la température sur la performance du composé étudié vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC52 dans une solution simulant le sol, des mesures électrochimiques ont été effectuées (**Figure IV.61**). Le **tableau IV. 24** donne les paramètres électrochimiques et l'efficacité d'inhibition du MMBI (10^{-4} M) à différentes températures variant entre 293 et 333K.

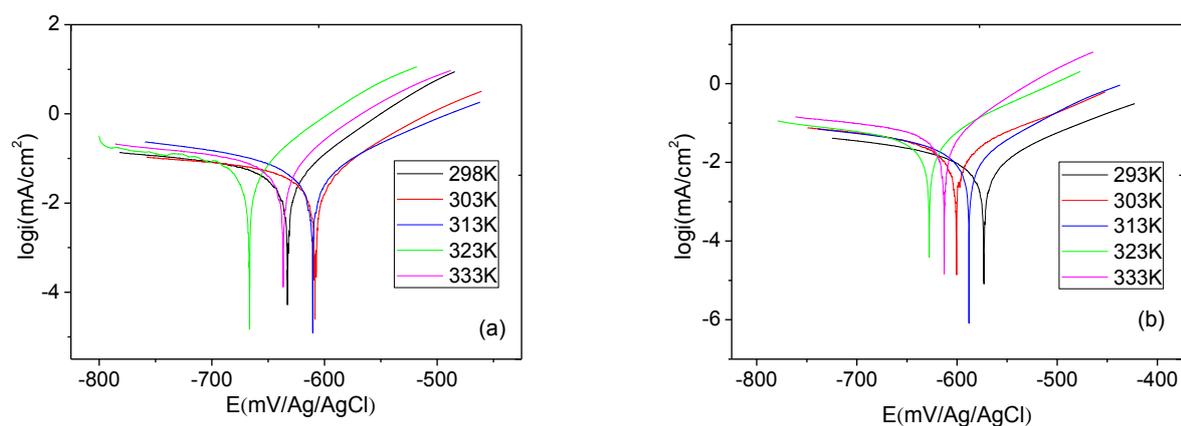


Figure IV.61 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier XC52 dans ST en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures.

Tableau IV.24 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans ST en absence et en présence de 10^{-4} M du MMBI à différentes températures obtenus par courbe de Tafel.

	Température	$-E_{\text{corr}}$	i_{corr}	β_a	$-\beta_c$	EI
	(K)	(mV/Ag/AgCl)	(mA/cm ²)	(mV.dec ⁻¹)	(mV.dec ⁻¹)	(%)
ST	293	633	0.036	57	216	/
	303	609	0.04	72	337	/
	313	611	0.05	92	202	/
	323	666	0.063	59	265	/
	333	636	0.075	62	371	/
ST+MMBI 10^{-4} M	293	573	0.011	101	244	69
	303	600	0.015	91	132	62
	313	588	0.025	97	343	50
	323	628	0.036	87	328	43
	333	613	0.044	63	294	41

A partir de ce tableau, on peut voir que, dans le domaine de température étudiée (293 à 333 K), l'efficacité de la corrosion diminue lorsque la température augmente. Ceci pourrait s'expliquer par les procédés d'adsorption/désorption de MMBI dépendant de la température. Le fait que EI% diminue avec la température est considéré comme le changement de la nature du mode d'adsorption [65].

L'inhibition est mixte à faibles températures et devient une physisorption lorsque la température augmente. Pour comprendre le mécanisme d'adsorption du MMBI donnant ce processus de protection, nous avons calculé les paramètres thermodynamiques (E_a , ΔH_a et ΔS_a) en traçant les **figures IV.62 et IV.63** à différentes températures en absence et en présence de 10^{-4} M de MMBI.

L'énergie d'activation apparente du processus de corrosion (E_a) est obtenue à partir de l'équation d'Arrhenius (**IV.6**) alors que l'enthalpie d'activation (ΔH_a) et l'entropie d'activation (ΔS_a) en utilisant l'équation d'état de transition (**IV.7**).

Ces derniers paramètres sont résumés dans le **tableau IV.25**.

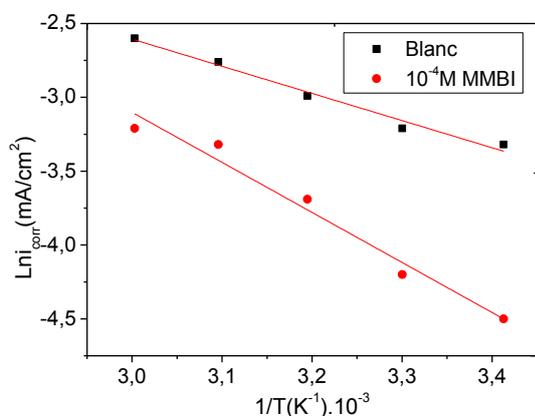


Figure IV.62 : Diagrammes d'Arrhenius en absence et en présence de 10^{-4} M du MMBI dans ST à différentes températures.

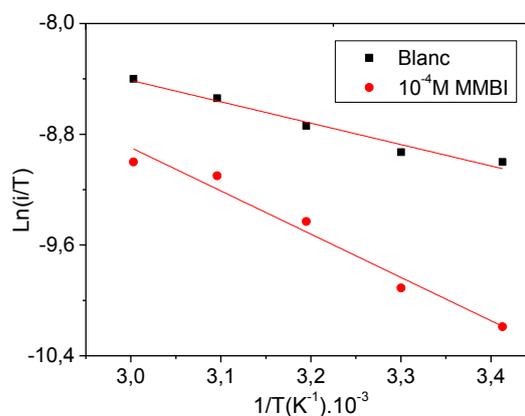


Figure IV.63 : Tracés de l'états de transition en absence et en présence de 10^{-4} M du MMBI dans ST à différentes températures.

Tableau IV.25 : Caractéristiques thermodynamiques du MMBI sur la surface de l'acier XC52 dans ST.

	E_a (KJ/mol)	ΔH_a (KJ/mol)	ΔS_a (J/mol.K)
ST	15.7	13.21	-227.6
ST + MMBI $10^{-4}M$	28.75	26.5	-192

L'inspection des données figurants au **tableau IV.25** a montré que la valeur de E_a en présence de MMBI est supérieure à celle en son absence. Ceci indique une hausse de la barrière d'énergie pour la réaction de corrosion sans modification du mécanisme de dissolution. L'inhibiteur est alors physisorbé [33, 61].

Les valeurs positives de ΔH_a suggèrent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

Les valeurs thermodynamiques obtenues pour l'entropie d'activation sont la somme algébrique de l'adsorption de molécules organiques (soluté) et la désorption de molécules d'eau (solvant) par conséquent, l'augmentation de l'entropie est attribuée à une augmentation de l'entropie du solvant. La valeur négative de l'entropie signifie qu'une diminution du désordre survient lorsque l'on passe des réactifs à l'interface complexe sur métal/solution.

Les isothermes d'adsorption sont particulièrement importantes pour comprendre le mécanisme d'interaction entre les molécules organiques et la surface de l'acier.

Les trois isothermes d'adsorption (Langmuir, Temkin et Fremkin) (**Figure IV.64**) ont été testées pour évaluer le comportement d'adsorption de MMBI.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir s'est avéré être la meilleure description du comportement d'adsorption de MMBI sur la surface de l'acier XC52.

La constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) obtenue à partir de cette isotherme est de $4,5 \cdot 10^4 M^{-1}$. La valeur élevée de K_{ads} révèle que la molécule MMBI possède une forte capacité d'absorption sur la surface de l'acier au carbone. Il a été rapporté que la valeur de ΔG^0_{ads} allant jusqu'à -20 kJ mol^{-1} ou moins indique une adsorption physique, tandis que la plus négative que -40 kJ mol^{-1} implique le partage ou le transfert d'électron des molécules d'inhibiteur à la surface du métal pour former une liaison de type coordonné (adsorption chimique) [33].

La valeur calculée de ΔG^0_{ads} est de $-36,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ce résultat indique que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier implique des interactions complexes : à la fois

l'adsorption physique et l'adsorption chimique [33]. La valeur négative de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ suggère que l'interaction entre la molécule d'inhibiteur et la surface de l'acier est un processus spontané et que la couche protectrice formée par l'adsorption du MMBI est stable [33].

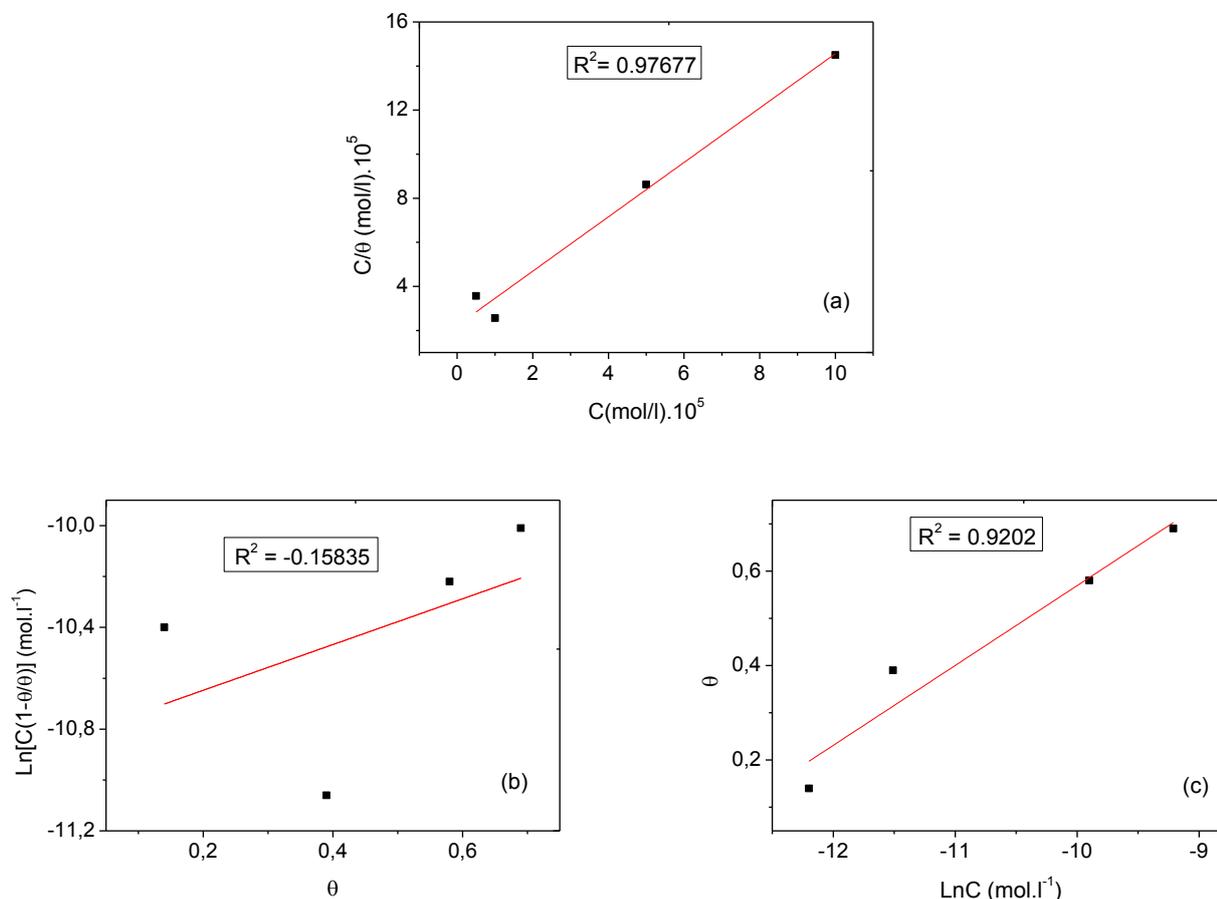


Figure IV.64 : Isothermes d'adsorption de Langmuir (a), de Fremkin (b) et de Temkin (c) du MMBI dans ST à 293 K.

IV.4.2.b. Résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Afin d'appréhender l'évolution du mécanisme de formation du film inhibiteur avec la température, une étude de l'influence de ce paramètre sur le comportement électrochimique de l'acier XC52 a été menée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La **figure IV.65** présente les diagrammes de Nyquist, tracés aux différentes températures après 1/2 heure d'immersion de l'acierXC52 dans le milieu d'étude.

L'étude d'impédancemétrie a été réalisée à des températures comprises entre 293 et 333K à blanc et en présence d'une concentration optimale ($10^{-4}M$) de MMBI. D'après le **tableau IV.25**, la résistance au transfert de charge diminue avec la température dans les solutions non inhibées et inhibées.

L'efficacité d'inhibition de MMBI diminue avec l'augmentation de la température, ce qui est révélateur de sa physisorption à basses températures.

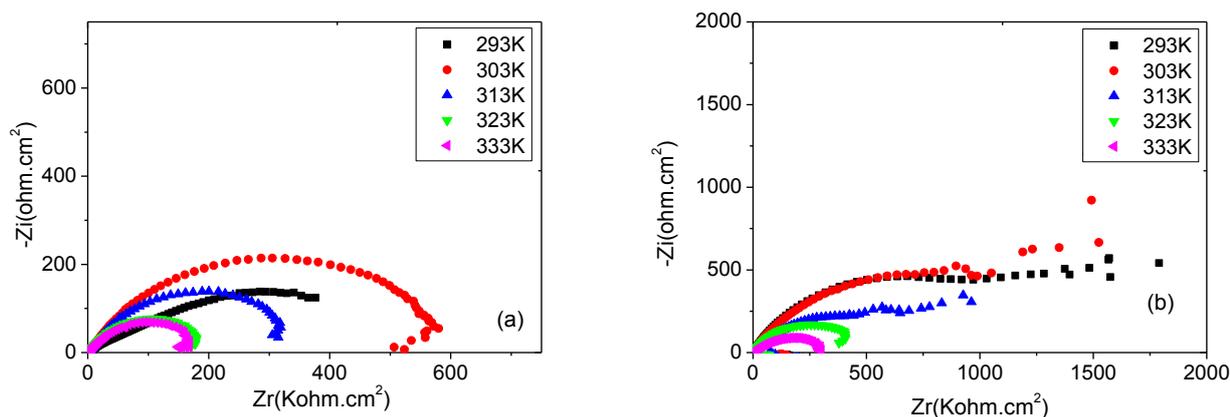


Figure IV.65 : Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC52 dans ST en absence (a) et en présence (b) de $10^{-4}M$ du MMBI à différentes températures.

Tableau IV.26 : Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC52 dans ST en absence et en présence de $10^{-4}M$ du MMBI à différentes températures obtenus par SIE

	T	R_s	R_{tc}	Cdl	EI
	(K)	(Ohm .cm ²)	(Ohm .cm ²)	(uF /cm ²)	(%)
ST	293	2.1	809	7002	/
	303	3.9	612	463	/
	313	2.7	380	527	/
	323	2	215	930	/
	333	1.2	198	401	/
ST+MMBI $10^{-4}M$	293	5.3	2000	815	60
	303	1	1574	1132	61
	313	1.8	792	2009	52
	323	4	506	1760	57
	333	3.5	332	757	40

Les taux d'inhibition calculés par la relation (IV.5) et présentés au **tableau IV.26** sont du même ordre que ceux trouvés précédemment par polarisation potentiodynamique. La **figure IV.66** présente la comparaison des taux d'inhibition de MMBI obtenus par les deux méthodes électrochimiques pour chaque température. L'évolution de l'action inhibitrice de MMBI avec la température est confirmée.

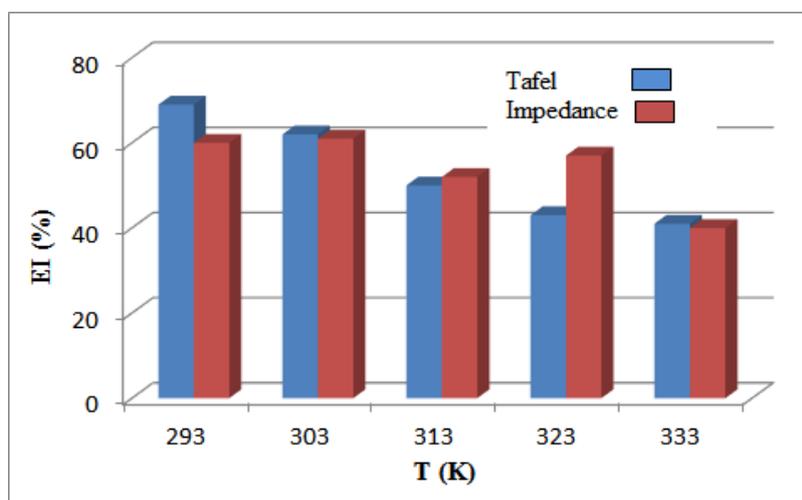


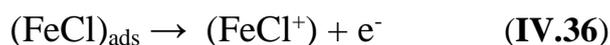
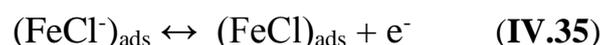
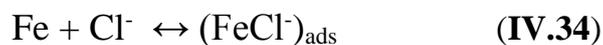
Figure IV.66 : Variation de l'efficacité inhibitrice du MMBI en fonction de la température dans ST obtenue par les deux méthodes utilisées.

IV.4.3. Mécanisme d'action de MMBI.

Les résultats de la présente étude permettent d'éclaircir le mécanisme d'inhibition de MMBI dans ST.

Dans la solution alcaline, la formation de FeOH^- adsorbés sur le fer est la première étape du processus de passivation suivi de l'oxydation de cette couche pour produire un film d'oxyde plus épais selon la séquence formulée par (VI.28) à (VI.31) [60, 61] :

Cependant, en présence de Cl^- , la couverture de $(\text{FeOH}^-)_{\text{ads}}$ diminue, ce qui entraîne une augmentation de la dissolution anodique du métal, la corrosion locale se produisant lorsque les réactions suivantes ont lieu [60] :



L'adsorption des ions OH^- et/ou Cl^- compétitive avec celle de MMBI à la surface de l'acier au carbone peut créer un excès de charge négative du côté solution et favoriser l'adsorption de l'inhibiteur (espèces cationiques en solution). Une teneur élevée en chlorures

rend la probabilité de substitution des ions chlorure dans un nombre suffisant de sites adjacents amorçant ainsi la rupture du film passif [60,61].

Ainsi, les additifs ajoutés déplacent l'ion Cl^- et forment la couche barrière avec les molécules de MMBI ajoutées qui à son tour réduit les phénomènes de corrosion. L'effet synergique de l'ion halogénure avec MMBI peut être dû à la co-adsorption des molécules Cl^- et MMBI, qui peuvent être compétitifs ou coopératifs. Lors d'une adsorption compétitive, le Cl^- et le MMBI sont adsorbés sur différents sites du métal. Dans l'adsorption coopérative, le Cl^- est chimisorbé à la surface et la molécule est adsorbée sur une couche de l'anion [56].

Ainsi, lorsque MMBI est ajouté à la solution, les molécules cationiques MMBIH^+ sont probablement adsorbées sur la surface de l'acier via des interactions électrostatiques avec les ions OH^- et/ou Cl^- pré-adsorbés selon les réactions suivantes (adsorption physique) :



et/ou



De plus, les molécules d'inhibiteur adsorbées à la surface de l'oxyde pourraient réagir avec les ions Fe^{2+} qui sont éjectés de la couche barrière et/ou du substrat pour former préférentiellement le complexe $\{\text{Fe} [\text{MMBI}]_3\}^{2+}$ au niveau des défauts du film passif et par conséquent réparer la couche protectrice [56].

Les réactions ci-dessus peuvent bloquer suffisamment les sites actifs potentiels pour empêcher l'adsorption de Cl^- à interagir avec des sites moins favorables sur le plan énergétique nécessitant une plus grande énergie d'activation pour permettre la formation de piqûres. Les molécules d'inhibiteur adsorbées ont formé un film protecteur sur la surface de l'acier et sont dès lors devenues une barrière pour empêcher le transfert des ions Cl^- , entraînant une augmentation de l'efficacité de l'inhibition.

En plus de l'adsorption physique décrite ci-dessus, l'adsorption de l'inhibiteur peut se produire directement par le partage d'une paire d'électrons libres sur l'atome d'azote et/ou électrons dans le cycle benzimidazole avec l'orbitale non occupée des atomes de fer pour former des liaisons covalentes de coordination (adsorption chimique). Cette interaction de la molécule inhibitrice avec la surface du fer est considérée comme plus efficace.

De plus, les doubles liaisons dans la base de benzimidazole permettent de donner à nouveau des électrons d de fer à l'orbital π^* de l'inhibiteur pour former une liaison de rétroaction depuis l'existence de diverses orientations de l'orbital d de fer.

On peut donc en conclure que l'inhibiteur MMBI peut être adsorbé sur la surface d'acier au carbone par les formes d'adsorption suivantes :

(i) en tant que molécule cationique à charges positives, le fragment cationique s'adsorbe fortement sur la surface d'acier au carbone via des interactions électrostatiques, qui jouent un rôle de pont d'interconnexion entre la surface de l'acier au carbone et un inhibiteur cationique.

(ii) l'adsorption de MMBI peut se produire via un mécanisme d'adsorption chimique impliquant le partage d'électrons entre l'atome d'azote et le fer, et/ou des interactions électroniques entre le cycle benzimidazole et la surface de l'acier au carbone.

(iii) l'adsorption peut également se produire en utilisant les orbitales anti-liantes pour former une liaison de rétroaction avec l'orbite p du fer.

Parmi les procédés d'adsorption ci-dessus, l'adsorption physique est la première étape essentielle, qui permet ensuite à l'adsorption chimique d'avoir lieu. Les valeurs négatives faibles de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ suggèrent également que l'adsorption est plus physique que chimique.

IV.5. Comparaison de l'inhibition du MMBI dans les milieux acides (HCl 1M, H₂SO₄ 0.5M) et simulant le sol (ST).

Après avoir étudié l'effet de la nature de l'acide et celui du milieu simulant le sol (ST) sur la protection de la corrosion de l'acier XC52 par MMBI avec la polarisation potentiodynamique et impédancemétrie, nous relevons les conclusions suivantes :

✓ L'augmentation de la concentration en inhibiteur, diminue la vitesse de corrosion dans les trois milieux HCl 1M, H₂SO₄ 0.5M et ST. Le composé MMBI inhibe la dissolution de l'acier étudié dans toutes les solutions explorées.

✓ Le MMBI est un inhibiteur mixte dans les trois milieux.

✓ L'efficacité inhibitrice du MMBI évolue avec le milieu notamment le contre ion de l'acide. Elle suit l'ordre suivant : $EI\%^{\text{HCl}}$ (93%) > $EI\%^{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (88%) > $EI\%^{\text{ST}}$ (69%) (**Figure IV.67**).

Le MMBI est plus efficace dans le milieu acide que dans le milieu alcalin ST. Il est bien connu que l'adsorbabilité de l'ion SO_4^{2-} est essentiellement inférieure à celle de Cl^- en raison de leur petite taille. La charge de surface de Fe dans la solution de H₂SO₄ au potentiel de corrosion est moins négative que celle dans HCl. On peut donc s'attendre à une adsorption physique plus faible des cations organiques [35, 66, 67.]. Lorsque les deux solutions présentent les mêmes concentrations équivalentes en anions et si l'inhibition de la corrosion

est due exclusivement à des espèces protonées adsorbées physiquement, l'inhibiteur devrait être moins efficace dans une solution de H_2SO_4 que dans celle de HCl .

Mais, s'ils sont adsorbés sous forme de molécules, l'effet inhibiteur dans les deux solutions acides serait comparable [35]. Ceci est notre cas dans cette étude.

La formation d'un film sur la surface de l'acier XC52, protège efficacement l'acier XC52 contre la corrosion. L'adhérence des films inhibiteurs formés par le benzimidazole MMBI dans les acides sur les surfaces métalliques est due à une liaison de coordination (Fe – N) lors de l'interaction entre les électrons π du doublet libre de N et les orbitales vides du Fer.

L'adsorption du MMBI à la surface de XC52 dans les trois solutions obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir et suit le mécanisme de chimisorption dans le cas de HCl et H_2SO_4 par contre ce dernier est mixte dans ST. Dans ce milieu, l'efficacité d'inhibition du MMBI diminue avec l'élévation de la température qui entraîne l'augmentation correspondante de l'énergie d'activation. Cela suggère que l'inhibiteur étant physiquement adsorbé sur la surface de l'acier XC52 est désorbé lors d'une augmentation de la température. Cette désorption de l'inhibiteur de la surface du métal, expose une plus grande aire du métal au milieu corrodant. Le produit intermédiaire d'adsorption formé à l'interface métal / solution en présence du MMBI dans ST n'est pas très stable et il se dissout à une température élevée.

Une bonne concordance de nos résultats avec la littérature est notée [10,44, 52, 68, 69].

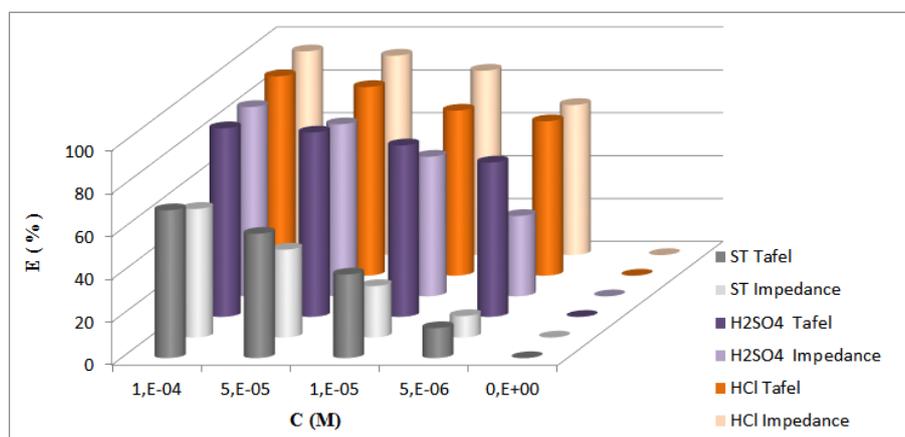


Figure IV.67 : Evolution de l'efficacité inhibitrice du MMBI obtenue avec les deux méthodes utilisées en fonction de la concentration à 293 K dans HCl 1M, H_2SO_4 0.5M et ST.

IV.6. Etude morphologique par microscopie à balayage électronique (MEB).

Pour compléter et confirmer les résultats obtenus par l'étude électrochimique, nous avons examiné la morphologie de la surface de l'acier XC52 par la microscopie à balayage électronique (MEB). Les surfaces des électrodes ont été observées macroscopiquement après

24 heures d'immersion dans les solutions agressives HCl 1M, H₂SO₄ 0.5M et ST en absence et en présence de MMBI à une concentration 10⁻⁴M.

La **figure IV.68** illustre les images de la surface de l'acier XC52 immergée pendant une même durée dans une solution de HCl 1M **A**, H₂SO₄ 0.5M **C**, STE, HCl 1M+MMBI 10⁻⁴M **B**, H₂SO₄ 0.5M +MMBI 10⁻⁴M **D** ST+MMBI 10⁻⁴M **E** et acier seul **G**. Un grand nombre de piqûres sont dispersées sur la surface (**Figure IV.68 (A), IV.68 (C) et IV.68 (E)**) mais la densité de ces piqûres est plus prononcée sur la **figure IV.68 (C)**. Visuellement, la surface est recouverte de films de structures différentes pour chaque milieu qui sont dépendantes de la nature des produits passivants formés initialement. Le produit de corrosion de l'acier XC52 dans H₂SO₄ 0.5M, différent de celui formé dans HCl 1M, présente une morphologie de surface poreuse et rugueuse (**Figure IV.68 (B)**) ce qui signifie que l'acier est fortement corrodé et par conséquent recouvert par des oxydes de fer et/ou d'oxyhydroxydes de fer sur la surface. Avec un plus fort agrandissement, la zone oxydée montre la présence de crevasses sur un produit de corrosion recouvrant la surface initialement formée voir **figure IV.69 (C')**.

En présence d'inhibiteur, le dépôt dans HCl semble être plus homogène que les deux autres et il a un aspect morphologique non semblable. On constate qu'il y a beaucoup moins de dommages à la surface de l'acier XC52 en présence de MMBI. La surface est dépourvue de piqûres. Un film de produit adsorbé recouvre la totalité de la surface dans le cas de HCl 1M de nature et de taux différents de ceux formés dans les deux autres milieux (**Figure IV.69**). Ce résultat concorde avec ceux de P.R. Ammal et coll. [9] et A. Dutta. et coll. [22].

Le MMBI adsorbé favorise et entraîne un recouvrement de surface plus compact dans HCl 1M que dans H₂SO₄ 0.5M et ST. Notons que dans le milieu ST le taux de recouvrement est le plus faible (**Figure IV.69 (F')**). En conclusion, il ressort clairement que l'action du MMBI est plus forte dans HCl 1M, que dans H₂SO₄ 0.5M que dans ST. Cela s'explique par la forte adsorption de cet inhibiteur qui ne peut être qu'une chimisorption. La présence du groupe électrodonneur (OCH₃) dans la structure de MMBI renforce la densité d'électrons sur le site actif de coordination (N), et ainsi un centre actif d'adsorption est créé comme rapporté en 2017 par C. Verma et coll. [24].

Néanmoins, dans les cas de HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M, une espèce adsorbée probablement Fe(H₂O)Cl₂ et Fe(H₂O)SO₄ respectivement, interagit avec les cations de MMBI (MMBIH⁺) pour former des couches monos moléculaires sous la forme d'un complexe à la surface de l'acier [67]. Ces résultats confirment le pouvoir inhibiteur de MMBI et agrément avec les résultats électrochimiques [67].

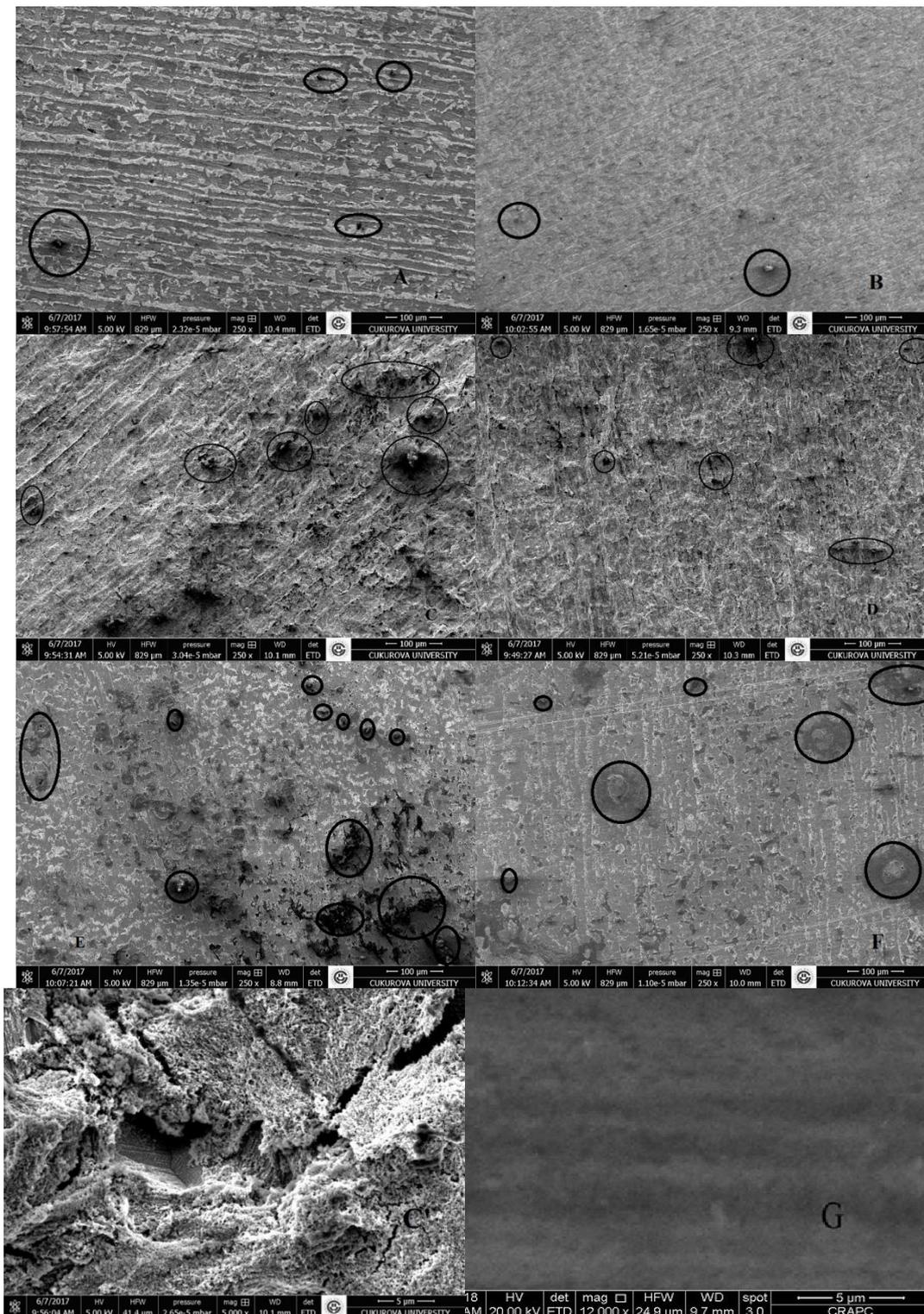


Figure IV.68 : Micrographie (MEB) de la surface de l'acier XC52 après 24 h d'immersion A dans HCl 1M, B dans HCl 1M + MMBI (10^{-4} M), C dans H_2SO_4 0.5M, D dans H_2SO_4 0.5M + MMBI (10^{-4} M), E dans ST, F dans ST + MMBI (10^{-4} M), G (XC52) et C' dans H_2SO_4 0.5M.

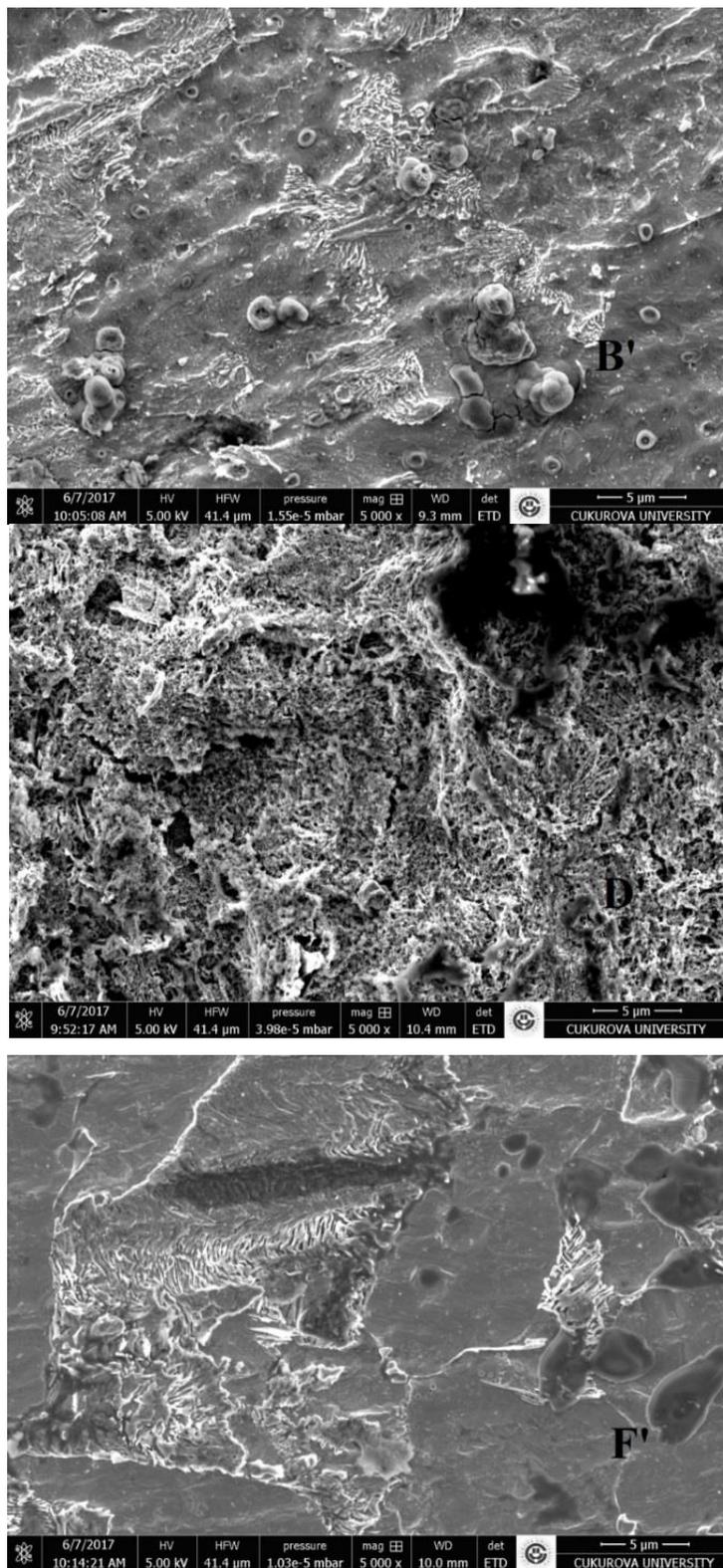


Figure IV. 69 : Micrographie (MEB) de la surface de l'acier XC52 après 24 h d'immersion B' dans HCl 1M + MMBI (10^{-4} M), D' dans H_2SO_4 0.5M + MMBI (10^{-4} M), F' dans ST + MMBI (10^{-4} M).

IV.7. Conclusion

Les résultats obtenus par électrochimie et confirmés par microscopie électronique (MEB) montrent que MMBI est un inhibiteur mixte efficace. Il est adsorbé chimiquement dans les deux milieux acides mais physiquement en milieu simulant le sol. Cependant, l'efficacité d'inhibition du MMBI dans HCl 1M est plus élevée que celle dans H₂SO₄ 0.5M et ST. L'adsorption est dépendante du type d'anion de l'acide.

L'inhibition de la corrosion est due à l'adsorption chimique de MMBI sous la forme moléculaire plutôt que sous sa forme cationique en milieux acides. Par contre dans ST, l'adsorption physique est la première étape essentielle, qui permet ensuite à l'adsorption chimique de se dérouler. L'adsorption est plus physique que chimique. Cette différence de comportement est due à la variation du pH du milieu et à la présence des ions tels que les chlorures, sulfates et autres [70, 71].

Le sol étant un mélange très complexe, il est assez difficile de comprendre le mécanisme de corrosion réel et l'effet de différents ions. Nous avons étudié l'efficacité de MMBI dans une solution de sol simulée. Ceci peut fournir des informations pour la prévision de la résistance de certains sols, et peut guider les ingénieurs pour choisir les matériaux plus appropriés.

IV.8. Etude de la corrosion et la protection de l'acier doux en milieu bactérien

Cette partie fait le point sur l'implication des bactéries sulfurogènes notamment les sulfato-réductrices (BSR) dans la corrosion des aciers au carbone et sur la lutte contre cette dernière par certains bactéricides industriels utilisés par SONATRACH dans le domaine pétrolier.

Les BSR jouent un rôle principal dans le mécanisme de la corrosion anaérobie d'origine bactérienne rencontrée dans les installations pétrolières. Elles produisent de l'acide sulfureux (H₂S) lors de la constitution du biofilm qui conditionne le phénomène de corrosion des pipelines. Cette corrosion est accélérée par la présence de concentrations importantes en ions sulfates (SO₄²⁻) et en micro-organismes, particulièrement les BSR dans l'eau [72, 73].

Il est noté que les bactéricides industriels à base d'aldéhydes ou d'amines, utilisés dans le secteur pétrolier en Algérie ne sont pas satisfaisants [74, 75].

Pour cela, il nous a paru donc important d'examiner l'effet de ces composés sur la corrosion de l'acier doux en présence de BSR. Nous avons étudié l'influence des BSR, des sulfates et du formaldéhyde sur les valeurs du potentiel et du courant d'oxydation de l'acier ordinaire dans une solution à pH=6 simulant le milieu de culture contenant des BSR.

IV.8.1. Etude de la corrosion de l'acier doux en absence et en présence des bactéries sulfato-réductrices (BSR).

L'influence des BSR vis à vis de la corrosion de l'acier doux dans un milieu de culture, dont la composition est décrite au chapitre II, est évaluée en utilisant la polarisation potentiodynamique. Les paramètres électrochimiques (E_{corr} et i_{corr}) obtenus à partir des courbes de Tafel sont regroupés dans le **tableau IV.27**.

Tableau IV.27 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux en présence de BSR.

Milieu	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Milieu de culture	- 744,4	0.07
Milieu de culture + 5 ml d'eau contenant des BSR	- 742,4	1.49
Milieu de culture + 10 ml d'eau contenant des BSR	- 680,7	2.20

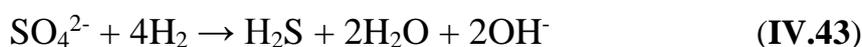
Selon les valeurs du **tableau IV.27** on constate une variation régulière du potentiel de corrosion et une augmentation de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration des BSR. Ceci confirme l'effet corrosif des BSR observé par d'autres auteurs [72, 73, 76-79]. On peut voir que le processus de corrosion qui se produit à la surface du métal est affecté par la présence des BSR. Les potentiels se déplacent vers des valeurs positives par rapport au milieu de culture seul.

Ce gain d'énergie pourrait s'expliquer par la formation progressive du biofilm sur la surface de l'acier rendant la dissolution plus difficile. [76]

IV.8.2. Etude de la corrosion de l'acier doux en présence de BSR et en présence des sulfates.

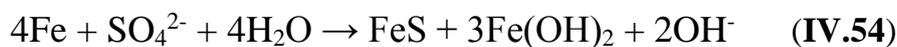
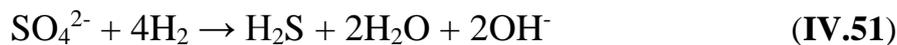
Les bactéries sulfurogènes utilisent les composés soufrés comme accepteurs d'électrons. D'une manière générale, elles réduisent les sulfates en sulfure d'hydrogène selon les réactions suivantes [78] :

Mécanisme par dépolarisation cathodique :





Mécanisme par dépolarisation anodique :



La croissance des BSR s'accompagne de la production d' H_2S qui entraîne la formation de sulfure de fer noir dans les milieux contaminés. En d'autres termes, dans une respiration anaérobie, les BSR utilisent du sulfate au lieu de l'oxygène et oxyde les substances organiques en acides organiques et en CO_2 en réduisant le sulfate en sulfure. La présence de H_2S pose de graves problèmes en réagissant avec des ions métalliques (principalement du fer) et en produisant des sulfures ferreux (FeS). [78, 79]

Pour vérifier l'effet des sulfates, nous avons ajouté différentes concentrations du sel de sulfates de sodium (Na_2SO_4) dans un milieu de culture + 10 ml d'eau contenant des BSR. Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de Tafel (**Figure IV.70**) sont résumés dans le **tableau IV.28**.

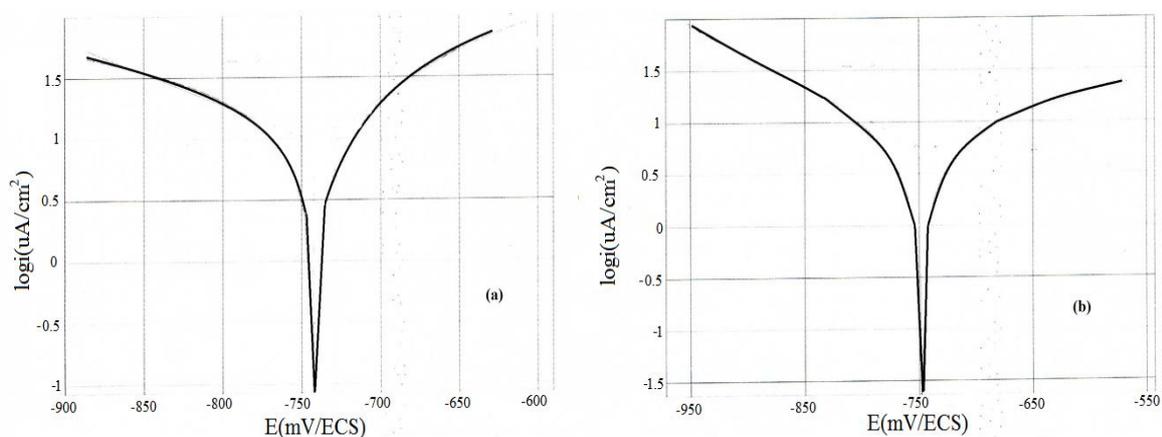


Figure IV.70 : Courbes de Tafel de la corrosion de l'acier doux dans un milieu de culture contenant des BSR en absence (a) et en présence (b) de $22 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de Na_2SO_4 .

Tableau IV.28 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux par les BSR en présence de différentes concentrations de Na₂SO₄.

Na ₂ SO ₄ (mol/l)	E _{corr} (mV/ECS)	i _{corr} (mA/cm ²)
0	- 680,7	2,20
22.10 ⁻³	- 748,3	5,66
44.10 ⁻³	- 763,3	6,96
88.10 ⁻³	- 765,2	8,05

D'après les résultats obtenus, l'influence des sulfates est apparente. La vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration des sulfates et le potentiel de corrosion se déplace vers les valeurs plus négatives [72].

Selon théorie de la dépolarisation cathodique (ou théorie VWK) qui concerne la consommation microbiologique de l'hydrogène provenant de la réaction cathodique, on propose le mécanisme suivant quant à la corrosion de l'acier en milieu de culture en présence de sulfates [75].



La production d'H₂S entraîne la formation de sulfure de fer noir dans les milieux contaminés [76] :



Il ressort de ces résultats que les sulfates ont donc une influence remarquable sur la biocorrosion en présence des BSR [72, 76, 78].

IV.8.3. Etude de la corrosion de l'acier doux en présence de BSR et en présence de bactéricides industriels utilisés par SONATRACH.

IV.8.3.1. Bactéricide I.

La présence de ce bactéricide dans le milieu de culture (pH=6) en présence de BSR affecte le comportement de l'acier doux.

Les paramètres de corrosion donnés au **tableau IV.29** et obtenus par voltamétrie cyclique, montrent une diminution du courant de dissolution et une évolution aléatoire du potentiel de corrosion en fonction de l'augmentation de la concentration.

Le bactéricide I est un inhibiteur mixte vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux.

Tableau IV.29 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux par les BSR en présence de différentes concentrations de bactéricide I.

C (mol/l)	0	0.5	1	2	4	6	8	10
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	4.2	3	2.83	2.52	2.49	2.31	1.86	1.57
$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	596	528	567	414	516	419	501	464

IV.8.3.2. Bactéricide II.

Ce composé contient du glutaraldehyde. Sa présence en milieu de culture (pH=6) en présence de BSR influence le comportement de l'acier doux. En effet, les caractéristiques de corrosion données au **tableau IV.30** et obtenues par la même méthode, reflètent l'augmentation de la densité du courant de dissolution et l'évolution aléatoire du potentiel de corrosion en fonction de l'accroissement de la concentration de ce bactéricide.

Ce résultat confirme l'accélération de la corrosion de l'acier doux en présence concentration élevée du bactéricide II. Mais si on compare avec la solution exempte de l'inhibiteur, on conclue alors que ce composé est un inhibiteur de corrosion de l'acier XC52 à faible concentration.

Tableau IV.30 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux par les BSR en présence de différentes concentrations du bactéricide II.

C (mol/l)	0	0.5	1	2	4	6	8	10
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	4.2	2.83	2.89	2.93	3.08	3.13	3.34	3.37
$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	596	674	621	465	717	760	601	362

IV.8.3.3. Bactéricide III.

Le formaldéhyde constitue l'un des composants du bactéricide III à la différence du précédent qui est composé de glutaraldehyde.

Dans les mêmes conditions, est examinée l'action inhibitrice de ce troisième bactéricide utilisé dans les installations pétrolières algériennes. Il ressort d'après les valeurs du **tableau IV.31** que ce composé est un inhibiteur aussi à faible concentration.

Tableau IV.31 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux par les BSR en présence de différentes concentrations du bactéricide III.

C (mol/l)	0	0.5	1	2	4	6	8	10
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	4.2	2.38	3.51	3.66	3.69	3.74	3.79	3.83
$-E_{corr}$ (mV/ECS)	596	603	598	593	585	570	567	560

De cette étude préliminaire et au vu de ces résultats, qui restent à confirmer nous déduisons que le bactéricide I, II et III agissent positivement.

On note que le bactéricide II est plus actif en inhibition, ceci concorde avec les structures chimiques du formaldéhyde et du glutaraldehyde.

IV.8.3.4. Biocides BacI et BacII.

L'examen du pouvoir inhibiteur de BacI et BacII a été effectué par voltamétrie cyclique en fonction du temps d'immersion et de la concentration.

Avant de faire cette étude, il nous a semblé nécessaire de voir l'effet du temps d'immersion sur la corrosion de l'acier en milieu de culture contenant que les BSR. Après sept jours d'immersion, on constate que la vitesse de corrosion a diminuée (**Tableau IV.32**). Ceci confirme la formation du biofilm qui empêche le passage du courant et rend l'acier plus résistant. [72, 80].

Tableau IV.32 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux en présence de BSR.

	Temps (jours)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (Kohm.cm ²)	Taux de corrosion (mm/an)
Milieu de	3	789	16.88	1.2	197.4
culture +BSR	7	795	11.75	2.11	137.5

En présence de différentes concentrations des bactéricides industriels BacI et BacII et pour un temps d'immersion $t=20$ heures (choisi arbitrairement) dans la solution simulant le milieu de culture contenant des BSR, la dissolution persiste aux concentrations élevées et les taux d'inhibition des deux biocides sont faibles (**Figure IV.71**).

Nous constatons et concluons que l'acier présente une résistance plus élevée en injectant le biocide BacI.

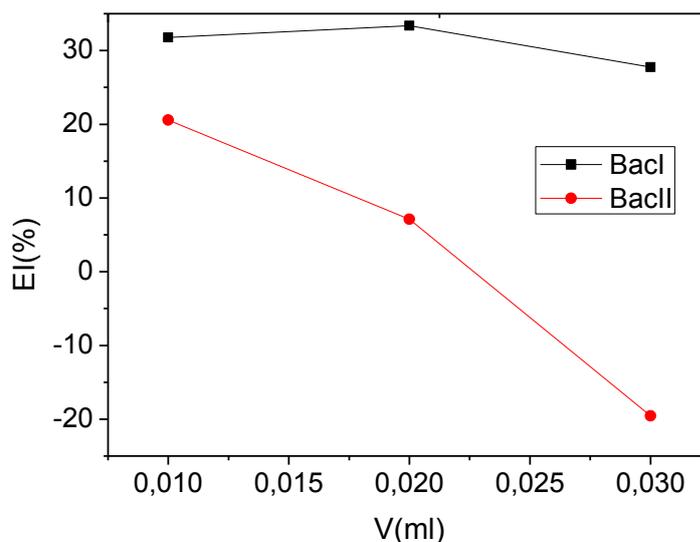


Figure IV.71 : Evolution de l'efficacité de BacI et BacII avec la concentration.

IV.8.4. Etude de la corrosion de l'acier doux en présence de BSR et en présence de formaldéhyde.

Pour examiner l'effet bactéricide du formaldéhyde vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux contaminé par les BSR, nous avons suivi l'évolution de la densité du courant en fonction du potentiel. Les paramètres électrochimiques déterminés sont regroupés au **tableau IV.33**.

Tableau IV.33 : Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier doux en présence de BSR et en présence de différentes concentrations de formaldéhyde.

Milieux	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (Kohm.cm ²)	Taux de corrosion (mm/an)
Milieu de culture+BSR	733	17.23	2.01	201.6
Milieu de culture+BSR +formaldéhyde0.2ml	698.8	15.79	2.68	184.7
Milieu de culture+BSR +formaldéhyde0.4ml	695.2	9.04	3.50	105.7
Milieu de culture+BSR +formaldéhyde0.6ml	692.2	4.31	4.13	98

On constate qu'au fur et à mesure que la dose du formaldéhyde augmente, la densité du courant diminue et la résistance de polarisation croît. Aussi le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives. Ceci confirme l'efficacité croissante du formaldéhyde vis-à-vis de la biocorrosion de l'acier doux (**Figure IV.72**). Ce composé organique agit par adsorption via les doublets électroniques de l'oxygène.

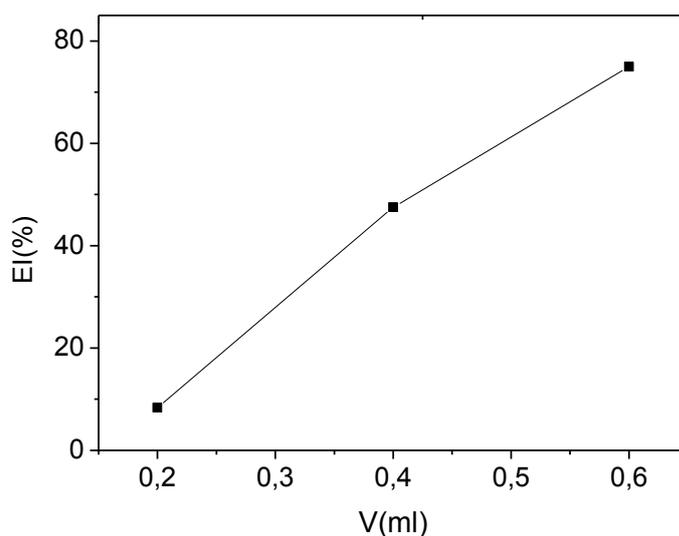


Figure IV.72 : Evolution de l'efficacité inhibitrice du formaldéhyde en fonction de la concentration.

Nous avons tracé les courbes de Tafel en présence des différentes concentrations de formaldéhyde pour des temps d'immersion variés. La **figure IV.73** représente l'évolution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion.

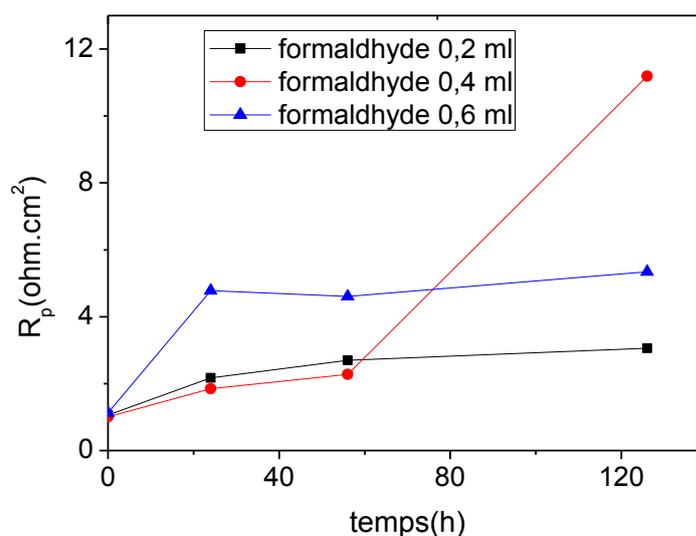


Figure IV.73 : Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion pour différentes concentrations de formaldéhyde.

On constate une augmentation de la résistance de polarisation en présence du formaldéhyde. D'où la conclusion que le formaldéhyde est un bon inhibiteur de corrosion de l'acier doux en présence de bactéries sulfatoréductrices dans les conditions de ce travail. Ces résultats sont en accord avec la littérature [81].

Références bibliographiques

- [1]: M. Yadav, S. Kumar, T. Purkait, L. O. Olasunkanmi, I. Bahadur, E.E. Ebenso, *Journal of Molecular Liquids*, 213 (2016) 122.
- [2]: E. E. Ebenso, I. B. Obot, L.C. Murulana, *International Journal of Electrochemical Science*, 5 (2010) 1574.
- [3]: Y. Tang, F. Zhang, S. Hu, Z. Cao, Z. Wu, W. Jing, *Corrosion Science*, 74 (2013) 271.
- [4]: D. Zhang, Y. Tang, S. Qi, D. Dong, H. Cang, G. Luc, *Corrosion Science*, 102 (2016) 517.
- [5]: X. Wang, Y. Wan, Y. Zeng, Y. Gu, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 2403.
- [6]: A. Dutta, S. S. Panja, M. M. Nandi, D. Sukul, *Journal of Chemical Sciences*, 127 (2015) 921.
- [7]: Z. Salarvand, M. Amirnasr, M. Talebian, K. Raeissi, S. Meghdadi, *Corrosion Science*, 114 (2016) 133.
- [8]: J. O'M. Bockris, S. Srinivasan, *Electrochimica Acta*, 9 (1964) 31.
- [9]: P. R. Ammal, M. Prajila, A. Joseph, *Egyptian Journal of Petroleum*, (2017) <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.12.004>.
- [10]: Y. El Aoufir, Y. El Bakri, H. Lgaz, A. Zarrouk, R. Salghi, I. Warad, Y. Ramli, A. Guenbour, E. M. Essassi, H. Oudda, *Journal of Materials and Engineering Structures*, 8 (2017) 3290.
- [11]: X. Wang, H. Yang, F. Wang, *Corrosion Science*, 53 (2011) 113.
- [12]: A. Dutta, S. Kr. Saha, P. Banerjee, D. Sukul, *Corrosion Science*, 98 (2015) 541.
- [13]: J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1836.
- [14]: R. Mohan, A. Joseph, *Egyptian Journal of Petroleum*, 27 (2018) 11.
- [15]: A. Popova, M. Christov, A. Vasilev; *Corrosion Science* 94 (2015) 70-78.
- [16]: A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corrosion Science*, 45 (2003) 33.
- [17]: M. Mahdavian, M. M. Attar, *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 8 (2015) 177.
- [18]: S. A. Ali, A. M. El-Shareef, R. F. Al-Ghamdi, M. T. Saeed, *Corrosion. Science*. 47 (2005) 2659.
- [19]: M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, *Corrosion Science*, 47 (2005) 485.
- [20]: E. S. Ivanov, *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow, 1986.
- [21]: O. Radovici, *Proceedings of the 2nd European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, 178 (1965).

- [22]: A. Dutta, S. Kr. Saha, U. Adhikari, P. Banerjee, D. Sukul, *Corrosion Science*, 123 (2017) 256.
- [23]: E. Garcia-Ochoa, S. J. Guzmán-Jiménez, J. G. Hernández, T. Pandiyan, J. M. Vásquez-Pérez, J. Cruz-Borbolla, *Journal of Molecular Structure*, 1119 (2016) 314.
- [24]: C. Verma, L. O. Olasunkanmi, E. E. Ebenso, M. A. Quraishi, *Journal of Molecular Liquids*, 251 (2018) 100.
- [25]: C. Lai, H. Yang, X. Guo, X. Su, L. Zhou, L. Zhang, B. Xie, *International Journal of Electrochemical Science*, 11 (2016) 10462.
- [26]: X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corrosion Science*, 53 (2011) 302.
- [27]: R. R. Moreira, T. F. Soares, J. Ribeiro, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4 (2014) 503.
- [28]: R. Solmaz, G. Kardas, M. Culhab, B. Yazıcı, M. Erbil, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 5941.
- [29]: A. Bhattacharyya, *Asian Journal of Chemistry*, 2 (1989) 166.
- [30]: N. N. Ghosh, M. M. Nandi, *Indian Journal of Chemical*, 14A (1976) 778.
- [31]: P.R. Ammal, A.R. Prasad, A. Joseph, *Egyptian Journal of Petroleum*, (2018)
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.03.006>
- [32]: E. Gutierrez, P. Thangarasu, *Corrosion Science*, 108 (2016) 23.
- [33]: D.K. Yadav, M. A. Quraishi, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 8194.
- [34]: J. Aljourani, M. A. Golozar, K. Raeissi, *Materials Chemistry and Physics*, 121 (2010) 320
- [35]: A. Popova, M. Christov, S. Raicheva, E. Sokolova, *Corrosion Science*, 46 (2004) 1333.
- [36]: K. Ramya, R. Mohan, K. K. Anupama, A. Joseph, *Materials Chemistry and Physics*, 149 (2015) 632.
- [37]: F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, *Corrosion Science*, 61 (2012) 1.
- [38]: I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, *Corrosion Science*, 52 (2010) 657.
- [39]: K. F. Khaled, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 2493.
- [40]: G. Bereket, E. Hür, C. Öğretir, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 578 (2002) 79.
- [41]: M. Yadav, S. Kumar, R. R. Sinha, D. Behera, *Industrial and Engineering Chemistry Research* (2013) 1.
- [42]: C. Bataillon, S. Brunet, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 455.

- [43]: D. M. Gurudatt, K. N. Mohana, *Journal of Applicable Chemistry*, 2 (2013) 1296.
- [44]: H. El attari, K. Chefira, M. Siniti, A. El kihel, H. Rchid, *International Journal of Recent Trends in Engineering and Research*, 03 (2017) 167.
- [45]: S. M. H. Al-Majidi, U. H. R. Al-Jeilawi, K. A. S. Al-Saadie, *Iraqi Journal of Science*, 54 (2013) 789.
- [46]: Y. Zhou, L. Guo, S. Zhang, S. Kaya, X. Luo, B. Xiang, *RSC Advances*, 7 (2017) 23961
- [47]: A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardas, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2902.
- [48]: L. O. Riggs, R. M. Hurd, *Corrosion*, 23 (1967) 252.
- [49]: G. M. Schmid, H. J. Huang, *Corrosion Science*, 20 (1980) 1041.
- [50]: P. Morales-Gil, G. Negron-Silva, M. Romero-Romo, C. Angeles-Chavez, M. Palomar-Pardave, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4733.
- [51]: A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, *Corrosion Science*, 94 (2015) 70.
- [52]: K. M. Hijazi, A. M. Abdel-Gaber, G. O. Younes, *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015) 4366.
- [53]: L. A. Rodriguez, J. Villanueva-Balsera, F. Ortega-Fernandez, F. Rodriguez-Perez, *Metals*, 8 (2018) 334.
- [54]: K. H. Logan This content downloaded from 128.184.220.23 on Wed, 28 Oct (2015).
- [55]: A. Osella, A. Favetto, E. Lopez, *Journal of Applied Geophysics*, 38 (1998) 219.
- [56]: M. Yan, C. Sun, J. Xu, W. Ke, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (2014) [dx.doi.org/10.1021/ie502728a](https://doi.org/10.1021/ie502728a).
- [57]: A. Benikdes, O. Benali, A. Tidjani, M. Tourabi, H. Ouici, F. Bentiss, *Journal of Materials and Environmental Science*, 8 (2017) 3175.
- [58]: T. M. Liu, Y. H. Wu, S. X. Luo, C. Sun, *Material Wissens Und Werkstofftechnik*, 41 (2010) 228.
- [59]: C.W. Du, X.G. Li, P. Liang, Z.Y. Liu, G.F. Jia, Y.F. Cheng, *Journal of Materials Engineering and Performance*,
- [60]: M. G. R. Mahlobo, P. Mjwana, M. N. A. Tladi, B. A. Obadele, P. A. Olubambi, Ph. Refait, *IEEE 9th International Conference en Mechanical and Intelligent Manufacturing Technologies*, (2018).
- [61]: M. B. Valcarce, M. V. azquez, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 5007.
- [62]: M. A. Ameer, A. M. Fekry, *International journal of hydrogen energy*, 35 (2010) 1387.
- [63]: L. Valek, S. Martinez, D. Mikulic, I. Brnardic, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2705.
- [64]: E. S. Meresht, T. S. Farahani, J. Neshati, *Corrosion Science*, 54 (2012) 36.

- [65]: C. B. N. Unnisa, G. N. Devi, V. Hemapriya, S. Chitra, M. Chung, S. H. Kim, M. Prabakaran, *Construction and Building Materials*, 165 (2018) 866.
- [66]: S. A. M. Refaey, F. Taha, A. M. Abd El-Malak, *International Journal of Electrochemical Science*, 1(2006) 80.
- [67]: A. Popova, *Corrosion Science*, 49 (2007) 2144.
- [68]: I. Lozano, E. Mazario, C.O. Olivares-Xomet, N.V. Likhanova, P. Herrasti, *Materials Chemistry and Physics*, 147 (2014) 191.
- [69]: I.B. Obot, U. M. Edouk, *Journal of Molecular Liquids*, 246 (2017) 66.
- [70]: F. El Hajjaji, F. Abridach, O. Hamed, A. R. Hasan, M. Taleb, S. Jodeh, E. Rodríguez-Castellón, M. M. de Yuso, M. Algarra, *Coatings*, 8 (2018) 330.
- [71]: B. Y. Fang, A. Atrens, J. Q. Wang, E. H. Han, Z. Y. Zhu, W. Ke, *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 127.
- [72]: M. Hammadi, M. Bounoughaz, R.C. Boukal, S. Chikh, VIème Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement Hammamet, Tunisie 19-21 Mars, (2012).
- [73]: N. Lenchi, O. Inceog, S. Kebbouche-Gana, M. L. Gana, M. Lliro, P. Servais, T. Garcia-Armisen, *Microbial Communities in Oil Reservoirs*, 5 (2013) 1.
- [74]: D. Graiver, R. Dacomba, M. Khawaji, A. Jaros, K. Berglund, R. Narayan, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89 (2012) 1895.
- [75]: M. Onan, E. Ilhan-Sungur, N. Cansever, N. Doğruöz, A. Çotuk, conference : Eurocorr à Moscou, (2010).
- [76]: R. Galvan-Martinez, G. Garcia-Caloca, R. Duran-Romero, R. Torres-Sanchez, J. Mendoza-Flores, J. Genesca, *Materials and Corrosion*, 56 (2005) 1.
- [77]: X. Gu, Y. F. Zheng, L. J. Chen, *Biomed. Mater*, 4 (2009) 1.
- [78]: J. Telegdi, A. Shaban, L. Trif, *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, (2017) 191.
- [79]: V. Calbo, O. J. Furlong, S.V. Julián, *ESTEC Conference Proceedings 6th Engineering, Science and Technology Conference*, 2018 (2017).
- [80]: Y. Yan, E. R. Rene, M. Ma, W. Ma, X. Li, X. Lun, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 132 (2018) 1.
- [81]: I. B. Beech, J. Sunner, *Current Opinion in Biotechnology*, 15 (2004) 181.

Chapitre V

Etude théorique par DFT et
modélisation par SDM

V. Etude théorique par (DFT) et simulations de la dynamique moléculaire (SDM).

V.1. Introduction.

La chimie quantique et en particulier les calculs théoriques par la méthode de la théorie de densité fonctionnelle « Density Functional Theory» (DFT), utilisés dans le domaine de la chimie organique, renseignent sur la réactivité des composés organiques. Elle permet d'étudier et de simuler les géométries des structures moléculaires et de visualiser les zones de distribution électroniques. Ceci est réalisé afin de limiter les sites électrophiles et nucléophiles intervenant lors d'interactions chimiques entre deux espèces réactives ou une espèce chimique et un substrat métallique [1-9]. Les simulations de la dynamique moléculaire (SDM) viennent compléter les calculs quantiques par DFT afin de voir l'interaction directe de l'inhibiteur avec l'acier et cela par modélisation.

V.2. Etude théorique par DFT.

Dans une première partie de cette étude, les géométries des structures des molécules étudiées (MMBI, BI et NNBI) ont été optimisées en utilisant la méthode DFT au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d, p) [10, 11]. On a déterminé avec le logiciel GAUSSIAN 05 l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) (Highest Occupied Molecular Orbital), l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO) (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), le moment dipolaire (μ), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ), le potentiel chimique (P_i) et les densités de charges de Mulliken.

Selon le théorème de Koopman [12]

$$I = -E_{HOMO} \quad (\text{V.1})$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (\text{V.2})$$

Les valeurs de l'électronégativité (χ) et de la dureté chimique (η) sont calculées, selon Pearson, par les relations suivantes:

$$X = I + A \quad (\text{V.3})$$

$$\eta = (I - A)/2 \quad (\text{V.4})$$

La mollesse globale (σ), qui décrit la capacité d'un atome ou d'un groupe d'atomes de recevoir les électrons [13], est estimée par l'équation:

$$\sigma = 1/\eta \quad (\text{V.5})$$

Le nombre d'électrons transférés (ΔN) est calculé comme suit:

$$\Delta N = (\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{Inh}}) / 2 (\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{Inh}}) \quad (\text{V.6})$$

Où χ_{Fe} et χ_{Inh} sont les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur, et η_{Fe} et η_{Inh} sont les duretés absolues du fer et de l'inhibiteur respectivement. Les valeurs théoriques de l'électronégativité (χ) du fer 7.0 eV.mol⁻¹ et celle de la dureté (η) égale à zéro eV.mol⁻¹ ont été utilisées dans la littérature [14, 15].

L'indice d'électrophilie (ω) a été obtenu en utilisant l'équation suivante:

$$\omega = \chi^2 / 2\eta \quad (\text{V.7})$$

Ces paramètres renseignent sur le mode d'action des inhibiteurs sur la surface métallique en milieu acide. Ainsi le calcul théorique par DFT est mis en œuvre pour étudier la relation entre l'efficacité d'inhibition et la réactivité moléculaire de l'inhibiteur. La tendance d'une molécule inhibitrice de corrosion à donner ou accepter des électrons dépend des paramètres quantiques tels que l'énergie HOMO et LUMO, la dureté chimique (η) et le moment dipolaire (μ) [16]. La vitesse de corrosion est en bonne corrélation avec l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}). Celle-ci est souvent liée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule. L'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule inhibitrice et les orbitales d vides des atomes superficiels du métal. Le donneur d'électrons (molécule ayant une E_{HOMO} élevée) interagit avec un accepteur approprié qui a une faible E_{LUMO} . Ainsi, l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal est facilitée lorsque les valeurs d' E_{HOMO} sont élevées et par conséquent l'efficacité inhibitrice est accrue suite à l'influence du processus de transfert de charge à travers la couche adsorbée. Il est connu aussi que l'orbitale la plus basse inoccupée (E_{LUMO}) d'une molécule étant associée à son pouvoir accepteur d'électrons implique que plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande.

Le paramètre $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ affecte la puissance de l'adsorption de la molécule inhibitrice sur la zone métallique. La vitesse de corrosion et l'énergie de gap ($\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) ont une relation étroite. Plus l'énergie de ce dernier est faible plus l'efficacité inhibitrice est élevée (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible). Un large gap d'énergie caractérise une molécule dure et un petit distingue une molécule molle. Parce qu'il est difficile pour les molécules dures (η élevée) de donner des électrons à un accepteur, leur réactivité est inférieure à celle des molécules molles (σ élevée). L'adsorption pourrait se produire à la partie de la molécule où σ a la valeur la plus élevée [17]. Généralement, la valeur de l'indice d'électrophile (ω) affecte l'efficacité d'inhibition. Cette dernière augmente avec la diminution de la valeur de ω .

Selon Lukovits [18], l'efficacité d'inhibition et la chimisorption augmentent avec l'élévation de la capacité de transfert d'électrons (ΔN) à la surface du métal. Ceci montre que les forces de liaison de l'inhibiteur au fer sont fortes. Comme mentionné dans la littérature, la chimisorption des molécules inhibitrices fournit une inhibition de la corrosion plus élevée par rapport à la physisorption où les liaisons sont faibles (électrostatiques). D'autre part, les valeurs de l'électronégativité (χ) sont déterminantes. Les valeurs élevées de ce paramètre quantique sont favorables pour une efficacité d'inhibition élevée.

V.2.1. Étude chimique quantique et mécanisme d'action du MMBI.

V.2.1.1. Orbitales moléculaires HOMO et LUMO.

Pour confirmer ou infirmer les résultats expérimentaux obtenus à partir des techniques électrochimiques nous avons étudié par DFT l'effet des propriétés électroniques et de la structure moléculaire sur l'efficacité d'inhibition du dérivé de benzimidazole MMBI. Un calcul quantique a été effectué. La **figure V.1** illustre la structure optimisée, les densités des charges de Mulliken et les distributions des densités électroniques de l'orbitale moléculaire frontière (HOMO et LUMO) du MMBI. Elle indique clairement que la distribution de l'énergie HOMO de la molécule MMBI est principalement répartie sur le groupe benzimidazole planaire et sur le groupement méthoxyphényle en entier. Par contre celle de LUMO, elle englobe ces deux groupements (benzimidazole planaire et le groupement phényle lié au méthoxy). Ce comportement est trouvé par certains auteurs [5, 9].

Les équations de 1 à 7 ont été utilisées pour évaluer les paramètres chimiques quantiques pour la structure de MMBI neutre dans les phases gazeuse et aqueuse (**Tableau V.1**).

Tableau V.1 : Paramètres chimiques quantiques calculés pour MMBI étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-31G (dp).

Paramètres quantiques	Phase gazeuse	Phase aqueuse
E_{tot} (eV)	-30214.72	-30215
E_{Homo} (eV)	-5.44	-5.71
E_{Lumo} (eV)	-0.76	-1.00
ΔE_{GAP} (eV)	4.68	4.70
μ (Debye)	2.62	6.20
η (eV)	2.34	2.35
σ (eV ⁻¹)	0.43	0.43
χ (eV)	3.1	3.36
ω (eV)	2.05	2.40
ΔN	0.83	0.71

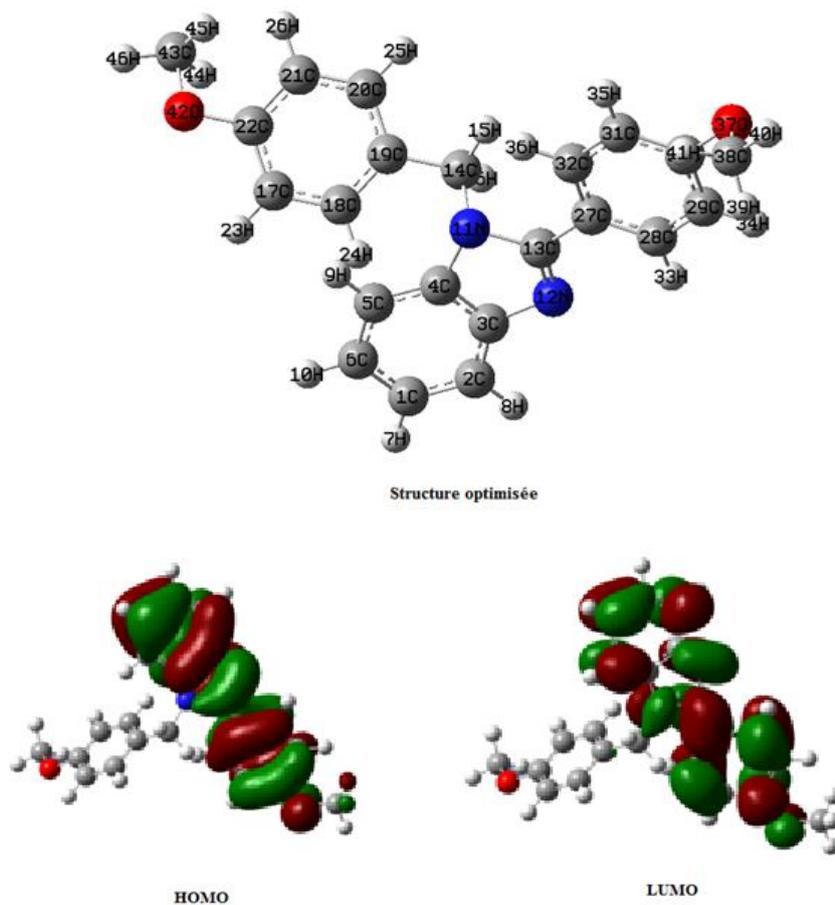


Figure V.1 : Structure optimisée, distribution de la densité de l'orbitale moléculaire à la frontière (HOMO et LUMO) du MMBI donnée par B3LYP / 6-31G (dp).

L'examen des données présentées dans le **tableau V.1** montre que la valeur élevée de $E_{\text{HOMO}} = -5.44$ eV du composé étudié révèle une efficacité d'inhibition élevée [12]. La faible valeur du $E_{\text{LUMO}} = -0.76$ eV montre la facilité de réception des électrons par l'orbitale d vacante du métal et ainsi des liaisons covalentes entre l'inhibiteur et le métal se forment [13, 14]. Les résultats trouvés à partir des calculs quantiques indiquent que notre inhibiteur a une faible valeur de l'écart d'énergie ($\Delta E_{\text{gap}} = 4.68$ eV). Ceci confirme la réactivité de la molécule MMBI avec les atomes de l'acier XC52 [8]. Les énergies des orbitales HOMO et LUMO et de ΔE trouvées sont en accord avec une bonne efficacité d'inhibition de MMBI [1-9]. Une valeur élevée d' E_{HOMO} et faible de ΔE indiquent une forte chimisorption et un comportement d'inhibition élevé.

Lorsque la valeur de ΔE est faible, les électrons enlevés de l'orbitale HOMO ont besoin d'une petite énergie. Ceci confirmant les résultats expérimentaux obtenus par électrochimie sont également en accord avec la valeur obtenue de ΔN calculée en utilisant l'équation (V.6) [10, 11]. La capacité inhibitrice d'une molécule est liée aussi au moment

dipolaire (μ) [16]. La valeur élevée de μ peut augmenter l'adsorption. Par conséquent, ce phénomène peut être considéré comme un processus de quasi-substitution entre les molécules inhibitrices dans la phase aqueuse et les molécules d'eau pré-adsorbées sur la surface d'acier XC52 suite à la désorption des molécules d'eau. Ainsi, la protection de l'acier peut se produire. La valeur de μ_{inh} (2.62 Debye) (**Tableau V.1**) est supérieure à μ_{H_2O} (1.88 Debye) [16]. Ceci confirme l'action inhibitrice de MMBI due à un processus d'adsorption sur la zone d'acier au carbone.

Les valeurs de la dureté globale et de l'électronégativité pour le dérivé de benzimidazole MMBI obtenues en utilisant les valeurs des énergies orbitales de frontière calculées corroborent avec cette conclusion. En effet, la stabilité et la réactivité moléculaires sont liées à la dureté absolue et à la mollesse mesurées. Il est montré (**Tableau V. 1**) que la valeur de la dureté globale (2.34 eV) est faible et que la valeur de la mollesse globale (0.43 eV) est élevée. Ce résultat est en accord avec la littérature [17].

L'indice d'électrophile (ω) du MMBI qui est égal à 2.05 confirme la valeur élevée du taux d'inhibition trouvée [19, 20]. Selon Lukovits [18], vu que le nombre d'électrons transférés (ΔN) est élevé ($\Delta N = 0.83$), ceci confirme la bonne efficacité d'inhibition et la bonne adsorption chimique de ce dérivé de benzimidazole. La valeur de ΔN est positive et inférieure à 3.6 confirmant ainsi que l'inhibiteur peut donner des électrons au fer pour engendrer des liaisons de coordination et entraîner par conséquent la formation de couches inhibitrices stables adsorbées limitant la corrosion.

La valeur de l'électronégativité de la molécule inhibitrice (3.1 eV) est inférieure à celle du fer, ce qui suggère un transfert d'électrons de l'orbitale HOMO de l'inhibiteur vers l'orbitale 3d vide du Fer. Cet échange d'électrons est plus significatif que celui de l'orbitale 4s occupée du Fe à l'orbitale LUMO de l'inhibiteur.

La faible valeur de χ peut être due à l'électronégativité élevée de l'atome d'azote sur le carbone ainsi qu'à l'existence d'un atome d'oxygène plus électronégatif dans le groupe méthoxy sur le phényle substitué. Ainsi, le flux d'électrons provenant de ce composé substitué par le méthoxy est nettement favorable à une efficacité d'inhibition élevée [5, 9].

V.2.1.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) étant lié à la densité électronique est un descripteur utile pour déterminer les sites des réactions électrophiles et nucléophiles. Pour cela, nous l'avons utilisé. La **figure V.2** montre les zones de densité électronique cartographiée avec le MEP sur la géométrie optimisée du MMBI. Les couleurs rouge et jaune

de la carte MEP indiquent la région active électrophile alors que les zones actives nucléophiles sont colorées en bleu clair et bleu.

Dans les contours MEP, les régions de couleur jaune et rouge présentent les régions chargées négativement tandis que la région de couleur bleue indique la région positive à la réactivité nucléophile.

La dernière figure montre clairement que les régions les plus riches en électrons sont principalement localisées autour des hétéroatomes et des doubles liaisons conjuguées. Les sites actifs électrophiles sont localisés au centre de la molécule autour des atomes d'oxygène (O37 et O42) et d'azote (N11 et N12). Selon ce dernier calcul, les atomes d'oxygène et d'azote donnent des réactions nucléophiles dans le processus d'inhibition de la corrosion.

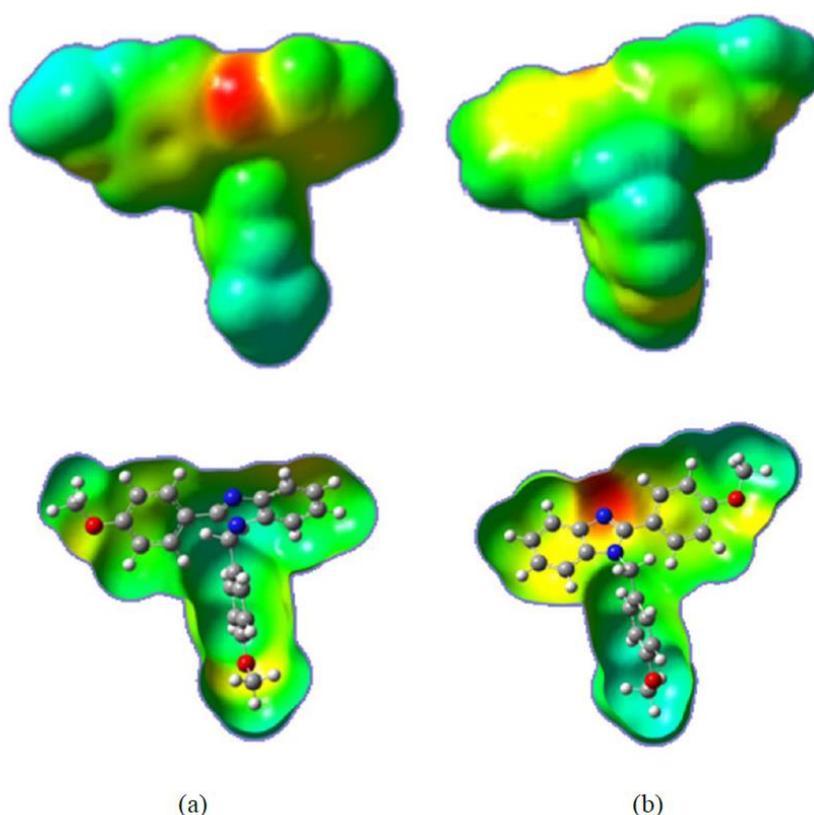


Figure V. 2 : Cartographie MEP de MMBI. (a) Vue de face et (b) Vue arrière.

Ces résultats corroborent avec ceux trouvés par différents chercheurs qui ont examiné le pouvoir inhibiteur de certains composés hétérocycliques dérivés du benzimidazole [2-6, 8, 9, 21-25].

M.Yadav et coll. [9] suggèrent que la substitution du H du benzimidazole par les groupements donneurs d'électrons ($-\text{CH}_3$ et $-\text{OCH}_3$) améliore le taux d'inhibition et que le dérivé avec le méthoxy est plus puissant que celui avec le méthyle. Récemment, Y. El Aoufir

et coll. [5] confirment ces conclusions en étudiant les capacités inhibitrices du dérivé 5-méthoxy-2-[(4-méthoxy-3,5-diméthyl-pyridin-2-yl)méthylsulfanyl]benzimidazole.

De même, D. K. Yadav et coll. [25] rapporta en 2012 que le dérivé pyranopyrazole étudié comportant le substituent électrodonneur méthoxy présentait la plus grande efficacité alors que celui qui avait le groupement électroattracteur nitro montrait la plus basse activité inhibitrice. Les centres nucléophiles de ces molécules sont des hétéroatomes avec des paires d'électrons libres, des groupes fonctionnels électronégatifs et des électrons p dans des doubles liaisons conjuguées, qui sont disponibles pour former des liaisons chimiques [5, 6, 9].

V.2.1.3. Charges de Mulliken et analyse NBO.

Les charges de Mulliken liée aux propriétés vibrationnelles de la molécule évaluent la manière dont le déplacement atomique affecte la charge de la structure électronique. L'hétéroatome chargé négativement présente le site actif d'adsorption sur la surface du métal. Le processus s'effectue par une réaction de type donneur-accepteur [19].

Les charges de Mulliken des atomes, déterminées pour MMBI (**Tableau V.2**), indiquent que les atomes les plus négatifs se trouvent être N11, N12, O37 et O42 qui sont des centres adsorbants actifs. Cela concorde parfaitement avec les résultats de la littérature [5, 9].

L'analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO) est une méthode efficace pour étudier la liaison intra et inter-moléculaire et les interactions entre les atomes. Elle fournit des informations importantes quant au transfert de charge dans les systèmes moléculaires. Les valeurs calculées de NBO ont été données dans le **tableau V.2**. Il est noté que l'azote, l'oxygène et les atomes de carbone des cycles benzimidazole, benzyle et méthoxyphényle de l'inhibiteur ont des charges négatives. Ainsi, ils sont des sites privilégiés pour l'adsorption sur la zone d'acier XC52. Ce résultat s'approche de celui donné par Y. El Aoufir et coll. [5] et M.Yadav et coll. [9].

Selon le **tableau V.1**, on n'observe pas de différences significatives dans les paramètres quantiques chimiques calculés dans les phases aqueuses (eau) et phase gazeuse sauf pour le moment dipolaire (μ). Ce paramètre a considérablement augmenté lors du passage de la phase gazeuse à la phase aqueuse. La polarisation de la molécule induite par l'interaction molécule-solvant explique cette augmentation.

L'ensemble de ces résultats confirme la réactivité et l'efficacité d'inhibition élevées de la molécule étudiée ayant une faible valeur d'énergie gap dont le mécanisme d'action est l'adsorption. Ceci est en bon accord avec les conclusions de l'étude expérimentale effectuée par les deux méthodes électrochimiques.

Tableau V.2 : Charges atomiques de Mulliken calculées pour MMBI.

Atomes	Phase gazeuse		Phase aqueuse	
	Charges de Mulliken	Charges de NBO	Charges de Mulliken	Charges de NBO
C ₁	-0.098	-0.257	-0.115	-0.264
C ₂	-0.126	-0.231	-0.149	-0.246
C ₃	0.225	0.117	0.216	0.109
C ₄	0.301	0.132	0.302	0.131
C ₅	-0.110	-0.274	-0.121	-0.274
C ₆	-0.109	-0.242	-0.127	-0.250
H ₇	0.078	0.239	0.096	0.247
H ₈	0.090	0.247	0.098	0.250
H ₉	0.090	0.244	0.111	0.254
H ₁₀	0.079	0.239	0.099	0.248
N ₁₁	-0.589	-0.401	-0.582	-0.392
N ₁₂	-0.561	-0.492	-0.600	-0.528
C ₁₃	0.415	0.420	0.420	0.428
C ₁₄	-0.115	-0.258	-0.117	-0.271
H ₁₅	0.141	0.265	0.152	0.271
H ₁₆	0.128	0.253	0.147	0.264
C ₁₇	-0.115	-0.266	-0.133	-0.276
C ₁₈	-0.120	-0.222	-0.129	-0.223
C ₁₉	0.089	-0.087	0.084	-0.089
C ₂₀	-0.122	-0.223	-0.138	-0.231
C ₂₁	-0.139	-0.315	-0.152	-0.319
C ₂₂	0.352	0.319	0.347	0.315
H ₂₃	0.097	0.252	0.105	0.255
H ₂₄	0.082	0.238	0.104	0.250
H ₂₅	0.105	0.253	0.107	0.253
H ₂₆	0.091	0.254	0.112	0.255
C ₂₇	0.063	-0.130	0.054	-0.139
C ₂₈	-0.104	-0.174	-0.109	-0.192
C ₂₉	-0.142	-0.322	-0.138	-0.282
C ₃₀	0.357	0.329	0.356	0.331
C ₃₁	-0.130	-0.276	-0.156	-0.321
C ₃₂	-0.123	-0.215	-0.131	-0.205
H ₃₃	0.116	0.261	0.110	0.259
H ₃₄	0.090	0.244	0.109	0.257
H ₃₅	0.098	0.252	0.117	0.258
H ₃₆	0.101	0.247	0.111	0.252
O ₃₇	-0.516	-0.517	-0.529	-0.524
C ₃₈	-0.081	-0.329	-0.095	-0.335
H ₃₉	0.114	0.207	0.130	0.216
H ₄₀	0.126	0.233	0.137	0.239
H ₄₁	0.116	0.208	0.130	0.216
O ₄₂	-0.519	-0.520	-0.534	-0.530
C ₄₃	-0.080	-0.329	-0.092	-0.334
H ₄₄	0.113	0.207	0.126	0.214
H ₄₅	0.114	0.207	0.126	0.214
H ₄₆	0.126	0.233	0.135	0.238

V.2.2. Étude chimique quantique et mécanisme d'action du BI.

V.2.2.1. Orbitales moléculaires HOMO et LUMO.

De la même façon que précédemment, nous avons étudié les propriétés électroniques de la structure moléculaire du dérivé de benzimidazole BI. La structure optimisée, la distribution de la densité de charges de Mulliken et les distributions des densités des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) de BI données par B3LYP / 6-31G (d, p), sont montrées sur la **figure V.3**. On y observe que les niveaux d'énergies HOMO et LUMO de la molécule BI sont identiques répartis sur le groupe benzimidazole planaire et son substituant phényle. Ceci concorde avec la littérature [1-3, 8, 22].

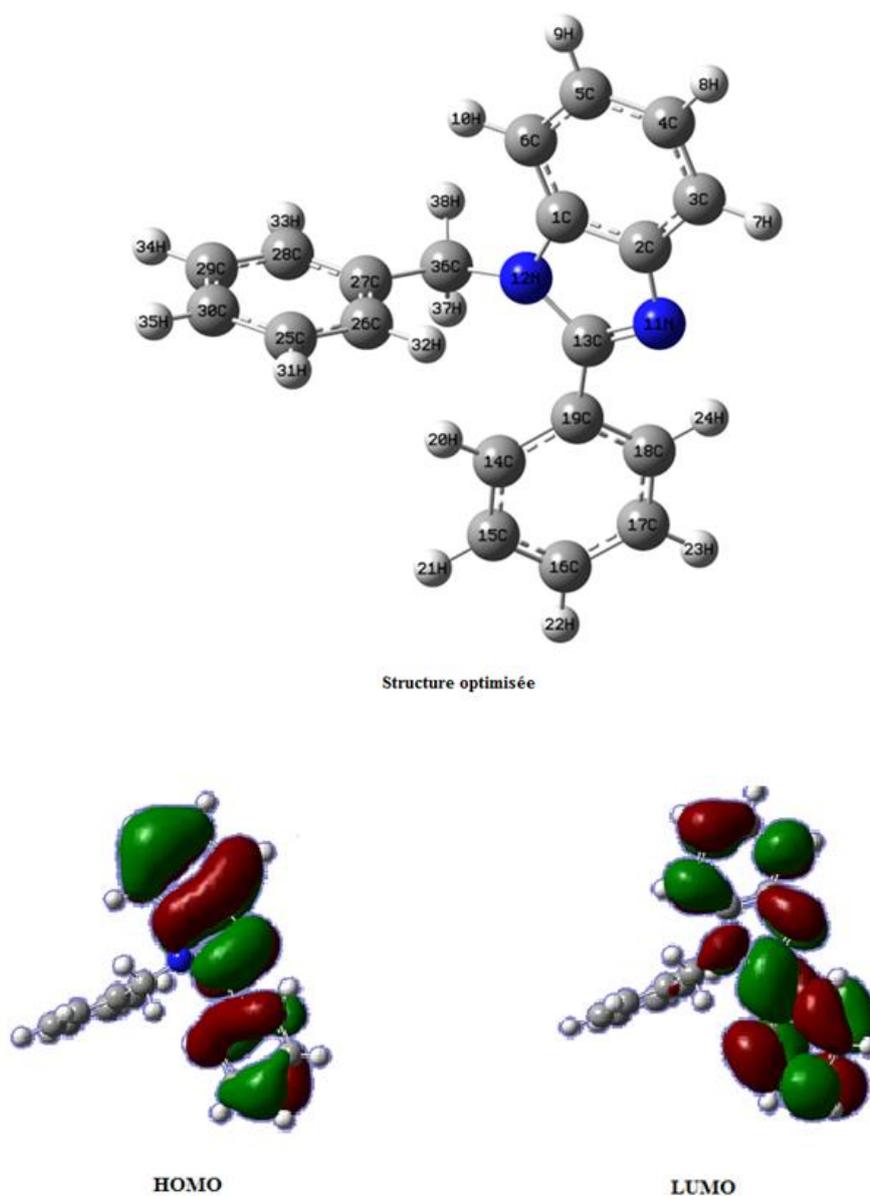


Figure V.3 : Structure optimisée, distribution de la densité de l'orbitale moléculaire à la frontière (HOMO et LUMO) du BI donnée par B3LYP / 6-31G (dp).

Les caractéristiques chimiques quantiques déterminées sont regroupées dans le **tableau V.3**.

Tableau V.3 : Paramètres chimiques quantiques pour BI étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP/6-31G (dp).

Paramètres quantiques	Phase gazeuse	Phase aqueuse
E_{tot} (eV)	-23981.67	-23981.95
E_{Homo} (eV)	-5.72	-6
E_{Lumo} (eV)	-1	-1.07
ΔE_{GAP} (eV)	4.72	4.94
μ (Debye)	3.45	4.97
η (eV)	2.36	2.47
σ (eV ⁻¹)	0.42	0.40
χ (eV)	3.36	3.55
ω (eV)	2.4	2.54
ΔN	0.77	0.70

Il ressort que cet inhibiteur a un pouvoir donneur d'électrons important (E_{HOMO} élevée). La différence, $\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ où gap énergétique étant l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule a une faible valeur ($\Delta E = 4.72$ eV). Ce qui implique une réactivité, une facilité d'adsorption à la surface métallique et par conséquent une efficacité inhibitrice importante de BI. Cette propriété est confirmée par les valeurs de l'électronégativité absolue (3.36 eV) et du moment dipolaire (μ) (3.45 Debye).

Le BI présente une valeur du nombre d'électrons transférés $\Delta N < 3,6$ positive et élevée ($\Delta N = 0,77$) (**Tableau V.3**) et par conséquent la molécule étudiée est un donneur d'électron et la surface métallique est un accepteur pouvant ainsi former des liaisons de coordination [18]. Ceci est l'indice d'une forte adsorption et d'une efficacité d'inhibition élevée est attendue pour ce dérivé de benzimidazole. La formation de couches inhibitrices stables adsorbées empêche la corrosion.

V.2.2.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).

Pour déterminer les sites des réactions électrophiles et nucléophiles nous avons utilisé le potentiel électrostatique moléculaire (MEP). La **figure V.4** montre les zones de densité électronique cartographiée avec le MEP sur la géométrie optimisée du BI. Les zones électrophile sont limitées par les couleurs rouge et jaune de la carte MEP alors que les couleurs bleu clair et bleu indiquent les plages actives nucléophiles. On note que les régions riches en électrons sont localisées autour des hétéroatomes et des doubles liaisons conjuguées. Les sites actifs électrophiles sont l'atome d'azote (N11) et les électrons p des doubles liaisons

conjuguées. C'est les sites actifs qui donnent des réactions nucléophiles dans le processus d'inhibition de la corrosion de l'acier XC52. Ces résultats sont en accord avec la bibliographie [5, 6, 8, 9].

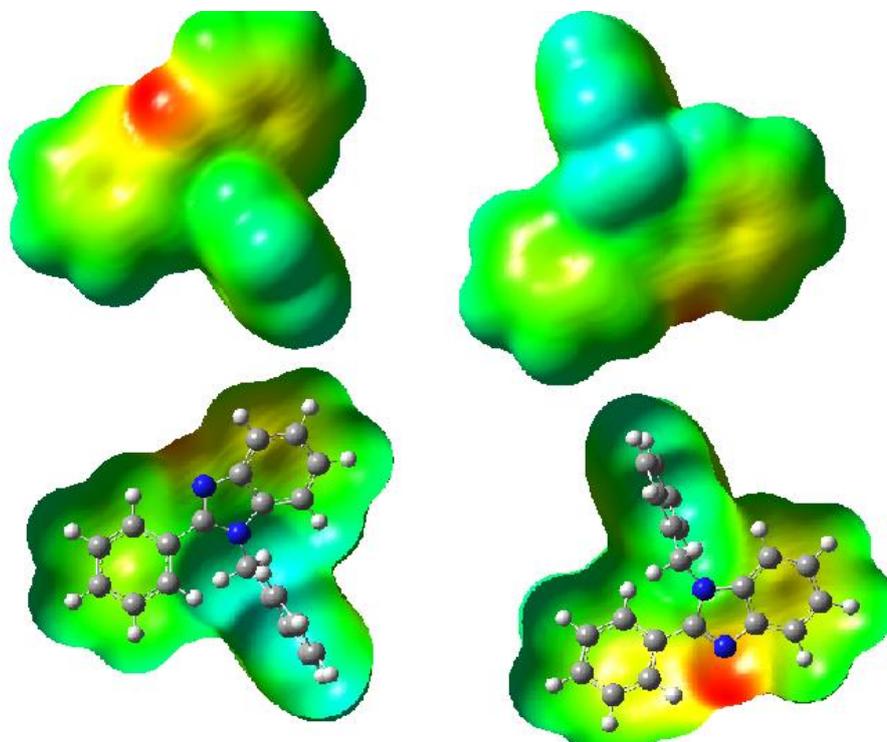


Figure V.4 : Cartographie MEP de BI. (a) Vue de face et (b) Vue arrière.

V.2.2.3.Charges de Mulliken et analyse NBO.

Les charges de Mulliken des atomes, déterminées pour BI (**Tableau V.4**), indiquent que les atomes N11, N12 sont les plus chargés négativement. Ils sont des centres actifs d'adsorption. Cela concorde parfaitement avec les résultats de la littérature [6, 9].

Pour fournir des informations quant au transfert de charge dans BI, nous avons étudié la liaison intra et inter-moléculaire et les interactions entre les atomes par la méthode NBO. Le **tableau V.4** résume les valeurs calculées. Il est noté que les atomes d'azote et les atomes de carbone de cycle benzimidazole de l'inhibiteur ont des charges négatives. Ainsi, ils sont des sites privilégiés pour l'adsorption sur la zone d'acier XC52. Ce résultat corrobore avec celui donné par Y. El Aoufir et coll. [5] et M. Yadav et coll. [9] et d'autres.

En ce qui concerne l'effet du solvant sur les différents paramètres de la chimie quantique, comme le montre le **tableau V.3**, la présence de solvant affecte de manière significative certains paramètres tels que: moment dipolaire (μ), fraction des électrons transférés (ΔN), la mollesse (σ), dureté absolue (η) et indice d'électrophilicité (ω). Bien que la présence du solvant affecte légèrement les paramètres restants, en particulier E_{HOMO} , E_{LUMO} ,

le déficit énergétique (ΔE_{gap}), l'électronégativité absolue (χ) et les charges de Mulliken, qui sont répertoriés dans le **tableau V.3**.

Tableau V.4 : Charges atomiques de Mulliken calculées pour BI.

Atomes	Phase gazeuse		Phase aqueuse	
	Charges de Mulliken	Charges de NBO	Charges de Mulliken	Charges de NBO
C ₁	-0.087	-0.256	-0.101	0.103
C ₂	-0.131	-0.229	-0.151	0.122
C ₃	0.249	0.116	0.246	-0.248
C ₄	0.197	0.133	0.196	-0.238
C ₅	-0.117	-0.273	-0.129	-0.247
C ₆	-0.108	-0.239	-0.119	-0.245
H ₇	0.088	0.240	0.106	0.264
H ₈	0.097	0.248	0.105	0.247
H ₉	0.156	0.244	0.172	0.247
H ₁₀	0.086	0.240	0.109	0.253
N ₁₁	-0.554	-0.400	-0.564	-0.504
N ₁₂	-0.527	-0.485	-0.557	-0.447
C ₁₃	0.387	0.417	0.391	0.442
C ₁₄	-0.107	-0.270	-0.108	-0.206
H ₁₅	0.119	0.268	0.136	-0.234
H ₁₆	0.131	0.254	0.137	-0.226
C ₁₇	-0.100	-0.228	-0.112	-0.230
C ₁₈	-0.167	-0.236	-0.182	-0.200
C ₁₉	0.120	-0.057	0.108	-0.108
C ₂₀	-0.136	-0.243	-0.147	0.258
C ₂₁	-0.078	-0.225	-0.094	0.251
C ₂₂	-0.085	-0.239	-0.102	0.249
H ₂₃	0.073	0.242	0.096	0.251
H ₂₄	0.152	0.237	0.157	0.224
H ₂₅	0.076	0.252	0.096	-0.242
H ₂₆	0.085	0.244	0.102	0.229
C ₂₇	0.093	-0.101	0.091	-0.048
C ₂₈	-0.107	-0.194	-0.120	-0.223
C ₂₉	-0.090	-0.235	-0.101	-0.240
C ₃₀	-0.077	-0.230	-0.088	-0.233
C ₃₁	-0.093	-0.234	-0.105	-0.233
C ₃₂	-0.124	-0.230	-0.131	-0.294
H ₃₃	0.119	0.260	0.114	0.248
H ₃₄	0.093	0.243	0.112	0.247
H ₃₅	0.091	0.243	0.112	0.248
H ₃₆	0.106	0.244	0.117	0.250
H ₃₇	0.081	0.242	0.111	0.271
H ₃₈	0.090	0.241	0.098	0.241

Au vu de ces résultats on constate que la molécule étudiée de faible valeur d'énergie gap est très réactive, son mécanisme d'action est l'adsorption et que son pouvoir inhibiteur est notable. Ceci confirme les conclusions de l'étude expérimentale effectuée par les deux techniques électrochimiques.

V.2.3. Étude chimique quantique et mécanisme d'action du NNBI.

V.2.3.1. Orbitales moléculaires HOMO et LUMO.

La structure optimisée, la densité de charges de Mulliken et les distributions de densité orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) du NNBI données par B3LYP/6-31G (d, p) sont illustrées sur la **figure V.5**. Cette dernière montre que l'orbitale HOMO de la molécule est principalement localisée sur le cycle benzimidazole planaire et sur certains atomes du phényle lié au groupement nitro tandis que l'orbitale LUMO se situe sur le groupement nitro phényl entier, sur l'azote du benzimidazole et uniquement sur le second groupement nitro. Ceci est en bon accord avec la littérature [4, 25].

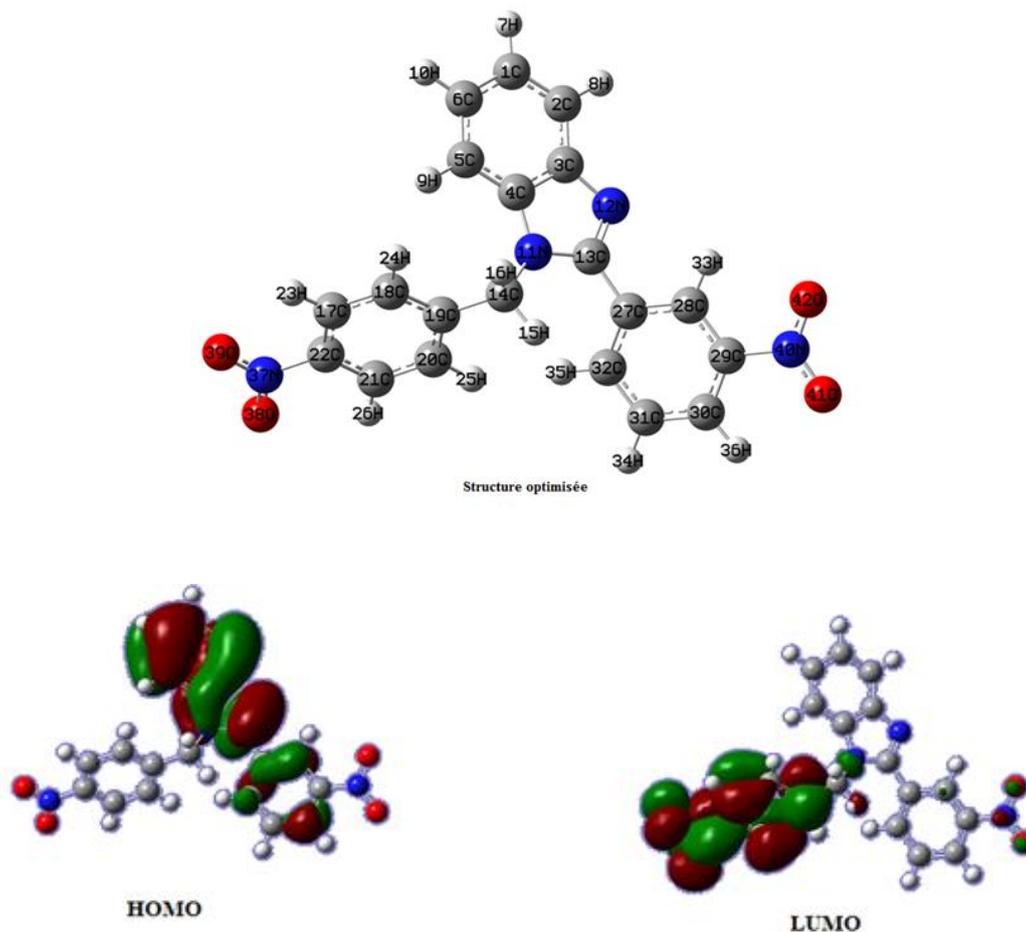


Figure V.5 : Structure optimisée, distribution de la densité de l'orbitale moléculaire à la frontière (HOMO et LUMO) du NNBI donnée par B3LYP / 6-31G (dp).

Les caractéristiques chimiques quantiques déterminées telles que: E_{HOMO} , E_{LUMO} , μ , χ , η , σ , ω et ΔN sont regroupées dans le **tableau V.5**.

Tableau V.5 : Les paramètres chimiques quantiques calculés pour NNBI étudié dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus par DFT en utilisant B3LYP / 6-31G (d, p).

Paramètres quantiques	Phase gazeuse	Phase aqueuse
E_{tot} (eV)	-35111.14	-35111.68
E_{HOMO} (eV)	-6.34	-6.21
E_{LUMO} (eV)	-2.74	-2.70
ΔE_{GAP} (eV)	3.60	3.50
μ (Debye)	4.21	5.69
η (eV)	1.80	1.75
σ (eV ⁻¹)	0.55	0.57
χ (eV)	4.54	4.46
ω (eV)	5.73	5.67
ΔN	0.68	0.72

Ces paramètres sont associés à la théorie de l'acide de Lewis et de l'acide de Pearson [17]. Cette théorie est principalement utilisée pour interpréter qualitativement la sélectivité des réactions chimiques, c'est-à-dire pour expliquer pourquoi tel groupe fonctionnel, tel ion ou telle molécule réagit préférentiellement avec tel autre partenaire dans la réaction, et aide à comprendre les facteurs prédominants dirigeant les réactions et propriétés chimiques. L'acide de Lewis est accepteur de doublet, ayant donc une orbitale vide; elle concerne toutes les espèces possédant une orbitale atomique ou une orbitale moléculaire libre, c'est donc en général un électrophile.

Dans les réactions de complexation des ions de métaux de transition (Les métaux bruts sont des acides mous), de multiples expériences ont montré que la force des liaisons entre les centres métalliques et le ligands peuvent être expliquées par les principes de base dure, base molle, acide dur, acide mou et ordonnées selon leur mollesse ou dureté. Un acide dur est associé à un ion ou groupe fonctionnel possédant une charge électronique entière ou partielle très localisée; les acides et bases durs interagissent principalement selon des forces électrostatiques comme s'il s'agissait de charge ponctuelle. Les espèces dures sont de petite taille, ont des états de charge plus élevée et sont faiblement polarisables. Un acide mou est associé à un ion ou groupe fonctionnel possédant une charge électronique entière ou partielle peu localisée; dans l'interaction entre acides et bases mous, la formation de liaisons covalentes prend de l'importance. Les espèces molles sont de grande taille, ont des états de charge peu élevée, mais sont fortement polarisables. Les acides mous ont leurs orbitales

moléculaires inoccupées les moins élevés (LUMO) à un niveau d'énergie plus faible que les acides durs.

La valeur élevée de E_{HOMO} (-6,34 eV) de NNBI (**Tableau V.5**) confirme l'efficacité d'inhibition élevée de celui-ci [12]. Vu la faible valeur de E_{LUMO} (-2.74 eV) des liaisons covalentes entre l'inhibiteur et le métal peuvent se former [13]. La réactivité de la molécule NNBI est confirmée par la faible valeur de l'écart d'énergie ($\Delta E = 3.60\text{eV}$) [8]. Ces résultats concordent avec une bonne efficacité d'inhibition de NNBI [1-9]. Ceci confirme les résultats expérimentaux obtenus par électrochimie qui sont également en accord avec la valeur de ΔN (0.68) [10, 11]. La capacité inhibitrice du NNBI est également prouvée par la valeur élevée du moment dipolaire ($\mu = 4.21$ Debye). Il est montré que la valeur élevée de μ peut augmenter l'adsorption [16]. Cette dernière est expliquée par une quasi-substitution des molécules inhibitrices par les molécules d'eau pré-adsorbées sur la surface d'acier XC52.

Les valeurs de la dureté globale (1.80 eV) et de l'électronégativité (4.54 eV) pour NNBI justifie cette conclusion. En effet, la stabilité et la réactivité moléculaires dépendent de η et de σ mesurées. Il est montré (**Tableau V. 5**) que la valeur de la dureté globale (1.80 eV) est faible et que la valeur de la mollesse globale (0.55 eV) est élevée. Ce résultat est en accord avec la littérature [8, 15, 17].

L'indice d'électrophile (ω) du NNBI (5.73 eV) et le nombre d'électrons transférés (ΔN) ($\Delta N = 0.68$) étant élevés, confirment le bon pouvoir inhibiteur et la bonne adsorption chimique de NNBI [18, 19, 20].

La valeur de l'électronégativité de NNBI (4.54 eV) étant inférieure à celle du fer implique un transfert d'électrons de l'orbitale HOMO de l'inhibiteur vers l'orbitale 3d vide du Fer. La faible valeur de χ est imputée à l'électronégativité élevée de l'atome d'azote (N11) et celle des atomes O38 et O41 plus électronégatif dans les deux groupes nitro du phényle substitué [5, 9].

V.2.3.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).

La **figure V.6** montre les plages de densité électronique obtenues par le MEP. Elle montre nettement les régions les plus riches en électrons. Les sites actifs électrophiles sont localisés sur l'un des atomes d'azote et sur les atomes d'oxygène des deux groupes nitro du phényle substitué. Ces atomes engendrent des réactions nucléophiles dans le processus d'inhibition de la corrosion par NNBI. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [2-6, 8, 9, 22-25].

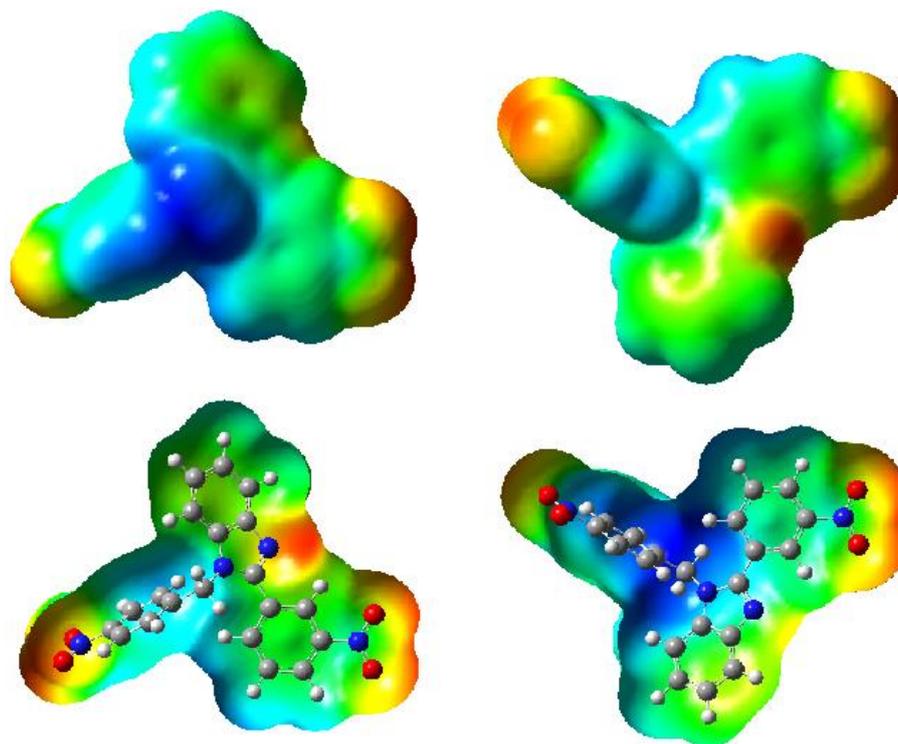


Figure V.6 : Cartographie MEP de NNBI. (a) Vue de face et (b) Vue arrière.

V.2.3.3. Charges de Mulliken et analyse NBO.

À partir des valeurs du **tableau V.6**, on observe que tous les atomes d'azote et d'oxygène présentent des charges négatives importantes (-0.541, -0.4, -0.389, -0.385, -0.39, -0.384) pour N11, O38, O39, O41 et O42, respectivement, et des charges négatives autour de certains atomes de carbone du cycle imidazole C29 (-0.137) et C17 (-0.135). Ceci montre que ces atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption de NNBI sur l'acier. En conséquence, les molécules de NNBI forment une barrière empêchant l'arrivée des ions agressifs à la surface métallique et ainsi la vitesse de corrosion est diminuée.

Le **tableau V.5**, montre que les paramètres quantiques chimiques calculés dans les phases aqueuses (eau) et phase gazeuse sont presque semblables. On constate une légère différence concernant E_{tot} , E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{gap} et χ et une différence remarquable pour μ , ΔN , σ , η et ω . On note aussi que l'ensemble des résultats théoriques obtenus pour NNBI justifie les résultats électrochimiques.

Tableau V.6 : Charges atomiques de Mulliken calculées pour NNBI.

Atom	Phase gazeuse		Phase aqueuse	
	Charges de Mulliken	Charges de NBO	Charges de Mulliken	Charges de NBO
C ₁	0.226	0.104	0.221	0.098
C ₂	0.284	0.143	0.283	0.142
C ₃	-0.121	-0.256	-0.133	-0.256
C ₄	-0.095	-0.224	-0.110	-0.229
C ₅	-0.099	-0.242	-0.112	-0.248
C ₆	-0.118	-0.222	-0.136	-0.233
H ₇	0.096	0.245	0.113	0.253
H ₈	0.095	0.245	0.110	0.252
H ₉	0.107	0.254	0.113	0.257
H ₁₀	-0.546	-0.445	-0.575	-0.472
N ₁₁	-0.541	-0.436	-0.551	-0.438
N ₁₂	0.400	0.409	0.408	0.421
C ₁₃	0.151	-0.043	0.157	-0.039
C ₁₄	-0.127	-0.187	-0.130	-0.188
H ₁₅	-0.087	-0.194	-0.084	-0.189
H ₁₆	0.257	0.069	0.264	0.068
C ₁₇	-0.135	-0.209	-0.126	-0.199
C ₁₈	-0.066	-0.278	-0.059	-0.266
C ₁₉	0.140	0.273	0.139	0.273
C ₂₀	0.145	0.278	0.150	0.280
C ₂₁	0.146	0.270	0.156	0.275
C ₂₂	0.011	0.254	0.013	0.255
H ₂₃	-0.119	-0.341	-0.118	-0.340
H ₂₄	0.095	0.277	0.109	0.278
H ₂₅	0.153	0.271	0.176	0.284
H ₂₆	0.092	0.244	0.118	0.257
C ₂₇	0.023	-0.023	0.017	-0.015
C ₂₈	0.034	-0.292	0.036	-0.284
C ₂₉	-0.137	-0.167	-0.132	-0.163
C ₃₀	0.269	0.060	0.275	0.054
C ₃₁	-0.094	-0.194	-0.095	-0.193
C ₃₂	-0.109	-0.205	-0.113	-0.203
H ₃₃	0.119	0.278	0.131	0.278
H ₃₄	0.139	0.269	0.142	0.271
H ₃₅	0.139	0.273	0.142	0.274
H ₃₆	0.107	0.252	0.132	0.264
N ₃₇	0.354	0.501	0.365	0.514
O ₃₈	-0.389	-0.379	-0.418	-0.403
O ₃₉	-0.385	-0.377	-0.416	-0.404
N ₄₀	0.357	0.501	0.368	0.513
O ₄₁	-0.390	-0.378	-0.417	-0.401
O ₄₂	-0.384	-0.375	-0.413	-0.399

V.3. Simulations de la dynamique moléculaire (SDM).

Les propriétés électroniques seules ne sont pas suffisantes pour prédire la performance en protection d'un composé étudié malgré leurs succès dans l'exploration du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Par conséquent, il est impératif de procéder à une modélisation rigoureuse de l'interaction directe de l'inhibiteur avec l'acier. Des simulations de la dynamique moléculaire ont été effectuées afin d'étudier l'interaction entre le MMBI, NNBI, BI et la surface de Fe (110) en présence et en absence des molécules du solvant (H₂O), afin d'obtenir plus d'informations sur le phénomène d'adsorption de ces molécules sur la surface métallique.

Les SDM ont été réalisées à l'aide d'un logiciel BIOVIA Materials Studio 8.0, commercialisé par Accelrys Inc. USA [26, 27]. Dans cette étude, nous avons utilisé trois modules: Premièrement, la structure moléculaire de l'inhibiteur en phase gazeuse et aqueuse est optimisée géométriquement à l'aide du module Forcite. Ensuite, le module de localisation par adsorption a été utilisé pour identifier les configurations d'adsorption possibles. Une boîte de simulation de dimensions $17,38 \times 17,38 \times 27,16 \text{ \AA}$, est utilisée pour les simulations de dynamique moléculaire de l'interaction entre la molécule d'inhibiteur étudiée et la surface de Fe (110). Les conditions aux limites périodiques ont été utilisées dans les trois directions et les équations de mouvement ont été intégrées à l'ensemble canonique NVT. La plaque de Fe, la plaque d'eau contenant l'inhibiteur étudié et une couche de vide ont été incluses dans la boîte de simulation. Nous avons utilisé une température de 298 K contrôlée par la méthode du nez en utilisant le champ de force COMPASS. L'énergie d'interaction (E) de la molécule inhibitrice à la surface de Fe (110) a été calculée selon l'équation suivante:

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{Fe+H}_2\text{O}} - E_{\text{inh}} \quad (\text{V.7})$$

où

E_{tot} est l'énergie totale du système de simulation, $E_{\text{Fe+H}_2\text{O}}$ est l'énergie de la surface du fer avec les molécules d'H₂O, et E_{inh} est l'énergie de la molécule d'inhibiteur libre. L'énergie de liaison (E_{liaison}) est la valeur négative de l'énergie d'interaction E_{inter} .

V.3.1. Simulations de la dynamique moléculaire des systèmes [MMBI / Fe(110)], [BI / Fe(110)] et [NNBI / Fe(110)].

Les vues de côté (a) et de dessus (b) et de la configuration à basse énergie la plus stable pour l'adsorption de (1) MMBI, (2) BI et (3) NNBI sur l'interface Fe (110) obtenue à l'aide des simulations de Monte Carlo sont illustrées à la **figure V.7**. Il ressort clairement de cette figure que les trois inhibiteurs sont orientés préférentiellement parallèlement à la surface

de Fe (110) augmentant ainsi la couverture de la surface [28]. Les valeurs pour les sorties et les descripteurs des simulations de Monte Carlo sont répertoriées dans le **tableau V.7**.

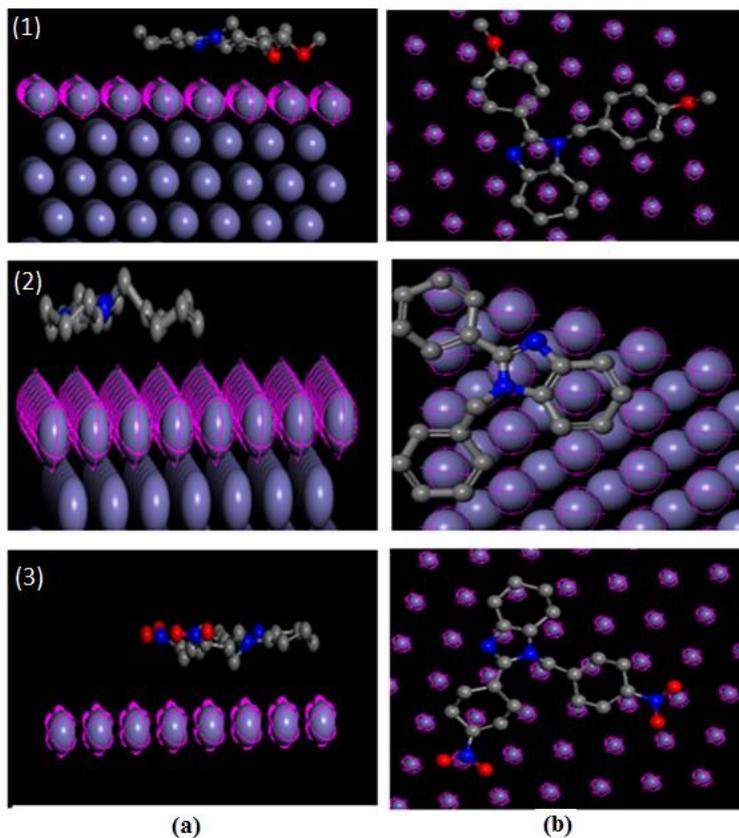


Figure V.7 : Les configurations d'équilibre d'adsorption des molécules MMBI (1), BI (2) et NNBI (3) sur la surface Fe (110) (a) vue de profil (b) vue de dessus.

Tableau V.7 : Résultats de la simulation de la dynamique moléculaire pour les configurations d'adsorption les plus basses des composés synthétisés sur l'interface Fe(110) en (Kj / mol).

Systèmes	Energie totale	Energie d'adsorption	Energie rigide d'adsorption	Energie de déformation	dE_{ads}/dN_i composés
MMBI/Fe (110)	-129,26	-258,36	-147,95	-110,40	-258,36
NNBI/Fe (110)	-153,31	-404,74	-150,81	-253,93	-404,74
BI/Fe (110)	-105,53	-215,70	-122,17	-93,53	-215,70

L'énergie d'adsorption contient le paramètre d'énergie le plus pertinent pour l'adsorption. Il est composé de deux parties: l'énergie d'adsorption de l'adsorbat sur la surface dans sa conformation d'entrée (énergie d'adsorption rigide) et une petite énergie de déformation (l'énergie de déformation) due à la relaxation de l'adsorbat en présence de la surface [29]. L'énergie rigide d'adsorption est l'énergie libérée (ou requise) lorsque le produit non relaxé. Les composants adsorbés (c'est-à-dire avant l'étape d'optimisation de la géométrie) sont adsorbés sur le métal. L'énergie de déformation est l'énergie libérée lorsque

les composants adsorbés sont détendus adsorbat sur la surface métallique. L'énergie totale contient l'énergie d'adsorption plus l'énergie interne de l'adsorbat. Dans de telles circonstances, l'énergie du substrat (surface du fer) est prise égale à zéro. dE_{ad}/dN_i est l'énergie d'adsorption différentielle, qui est l'énergie d'élimination d'un adsorbat d'un composant particulier. Comme dans le cas d'un gaz, il n'y a qu'une molécule et un composant, il s'agit de la même chose que l'énergie d'adsorption [30].

Le tableau V.7 montre que les molécules MMBI, NNBI et BI présentent une énergie d'adsorption négative élevée au cours du processus de simulation. Une énergie d'adsorption négative élevée indique une adsorption stable et plus forte de l'inhibiteur sur une surface métallique [5].

Nous avons remarqué d'après la **figure V.7** que tous les inhibiteurs adsorbés parallèlement à la surface du fer pouvaient être liés par une liaison chimique. Le mécanisme d'adsorption est dû aux électrons libres de l'azote et aux électrons π du cycle aromatique présents dans la molécule qui occupent les orbitales d vides du fer en formant un film protecteur sur la surface métallique.

Selon nos résultats, la distance centroïde moyenne (d) entre les dérivés du benzimidazole et la surface de Fe(110) est d'environ 3 Å, ce qui est légèrement supérieur à la somme des rayons covalents (environ 2 Å) de N/O et de l'atome de Fe. La réactivité de Fe (110) semble se situer au début de l'interaction dipole-dipole, ce qui donne une structure d'adsorption parallèle très stable un mode de chimisorption apparent + physisorption [31].

Les valeurs de l'énergie totale, de l'énergie totale moyenne, de van der Waals, de l'énergie électrostatique et de l'énergie intramoléculaire pour les systèmes dérivés de benzimidazole/fer ont été calculées en optimisant l'ensemble des systèmes et une répartition typique de l'énergie d'adsorption est illustrée à la **figure V.8** pour le système dérivés de benzimidazole/.

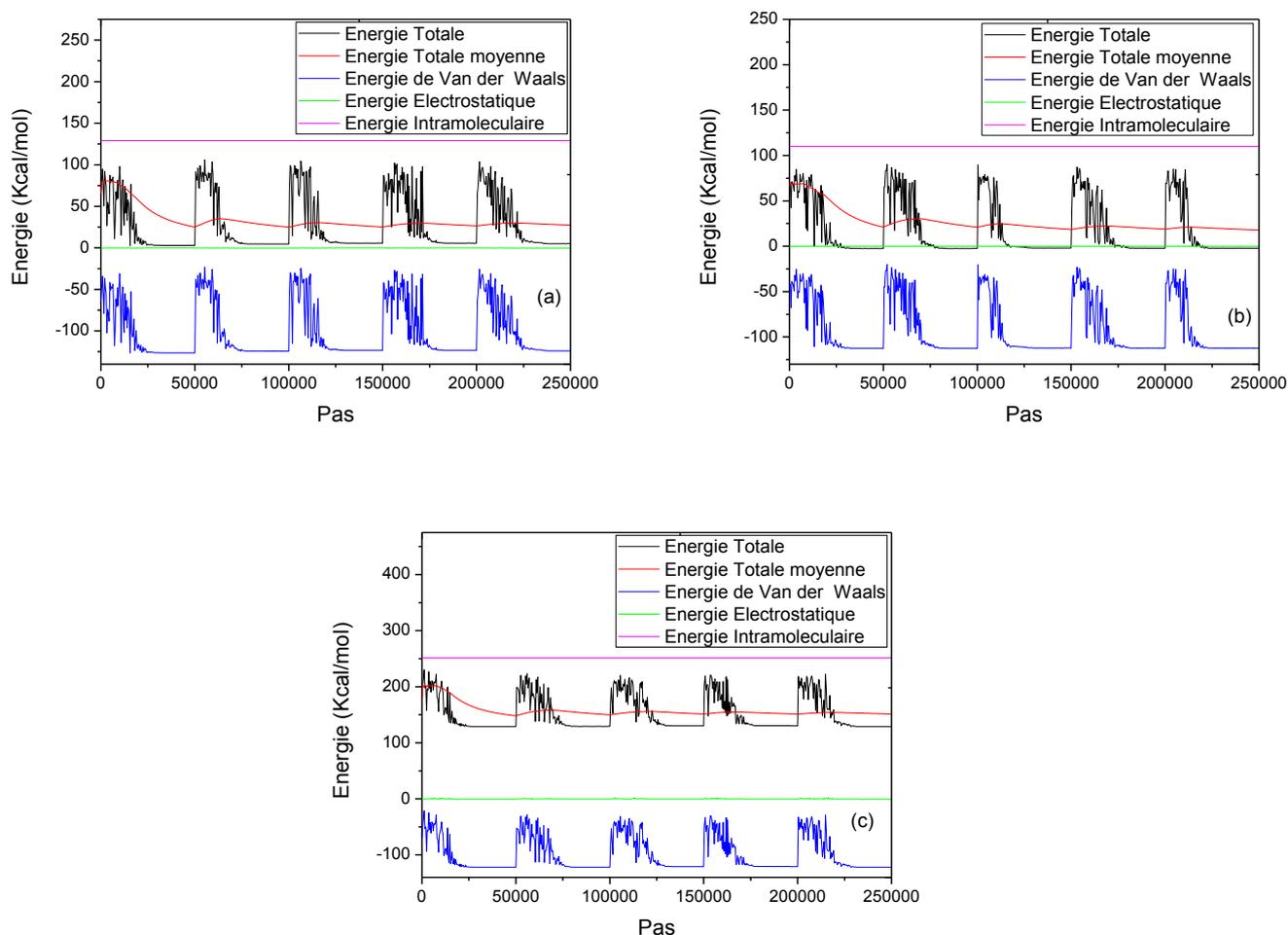


Figure V.8 : Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation de l'adsorption du MMBI (a), du BI (b) et du NNBI (c) sur la surface Fe (110).

V.3.2. Simulations de la dynamique moléculaire des systèmes [MMBI/Fe(110)/H₂O], [BI/Fe(110)/H₂O] et [NNBI/Fe(110)/H₂O].

Des simulations de la dynamique moléculaire ont été effectuées pour étudier plus en détail le comportement d'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de Fe (110) dans une solution aqueuse.

Les configurations d'adsorption à basse énergie les plus stables des inhibiteurs MMBI, BI et NNBI sur un système Fe (110) / 50 molécules de H₂O utilisant des simulations de Monte Carlo sont illustrées à la **figure V.9**. Les valeurs pour les sorties et les descripteurs des simulations de Monte Carlo sont répertoriées dans le **tableau V.8**.

D'après la **figure V.9**, il est évident que tous les inhibiteurs précités, lorsqu'ils sont adsorbés sur la surface de Fe (110) en présence d'eau, adoptent généralement une orientation plate entre les structures moléculaires rigides des dérivés de benzimidazoles et la surface du

métal, avec un contact étroit, confirmant ainsi une forte adsorption entre les molécules des inhibiteurs sur les atomes de fer [32].

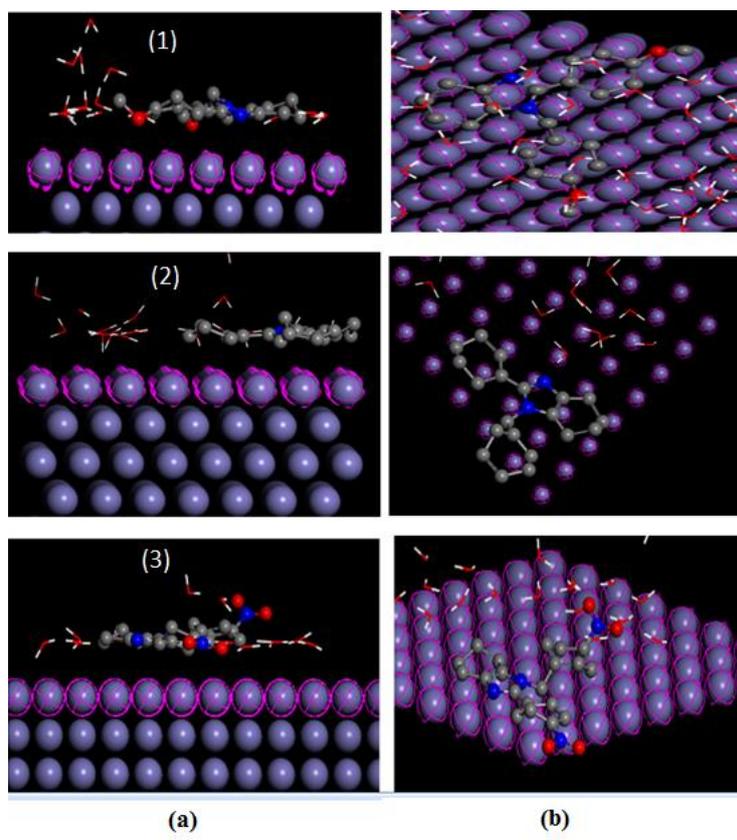


Figure V.9 : Les configurations d'équilibre d'adsorption des molécules MMBI (1), BI (2) et NNBI (3) sur la surface Fe (110) avec H₂O (a) vue de profil (b) vue de dessus.

Le **tableau V.8** inclue l'énergie totale, l'énergie d'adsorption, l'énergie rigide d'adsorption et l'énergie de déformation des inhibiteurs adsorbés sur Fe (110) en présence de 50 molécules de H₂O, ainsi que les énergies d'adsorption différentielles des inhibiteur et d'eau.

Tableau V.8 : Résultats de la simulation de la dynamique moléculaire pour les configurations d'adsorption les plus basses des composés synthétisés sur l'interface Fe (110)/H₂O en (Kj/mol).

Systèmes	Energie totale	Energie d'adsorption	Energie rigide d'adsorption	Energie de déformation	dE _{ads} /dN _i composés	dE _{ads} /dN _i H ₂ O
MMBI/Fe (110)/H ₂ O	-859,13	-1961,47	-911,78	-1049,70	260,16	-33,93
NNBI/Fe (110)/H ₂ O	-890,97	-2115,67	-924,37	-1191,31	408,64	-32,64
BI/Fe (110)/H ₂ O	-845,58	-1929,02	-899,46	-1029,56	218,56	-34,64

Il est généralement admis que le mécanisme principal de l'interaction de l'inhibiteur de corrosion avec l'acier est l'adsorption. Dans tous les cas, les énergies d'adsorption des inhibiteurs sont beaucoup plus élevées que celles des molécules d'eau (**Tableau V.8**). Cela indique la possibilité d'une substitution progressive des molécules d'eau à la surface du fer, entraînant la formation d'une couche stable capable de protéger le fer de la corrosion aqueuse. En général, le processus d'adsorption de molécules organiques inhibitrices peut être considéré comme le résultat du remplacement de molécules d'eau adsorbées à la surface du métal [33].

Ces résultats montrent que les molécules de MMBI, NNBI et BI présentent une énergie d'adsorption négative élevée au cours du processus de simulation. Une énergie d'adsorption négative élevée indique une adsorption stable et plus forte de l'inhibiteur sur une surface métallique [5]. Ainsi, les inhibiteurs étudiés sont susceptibles de s'adsorber sur la surface de l'acier pour former des couches d'adsorption stables et protéger l'acier au carbone de la corrosion.

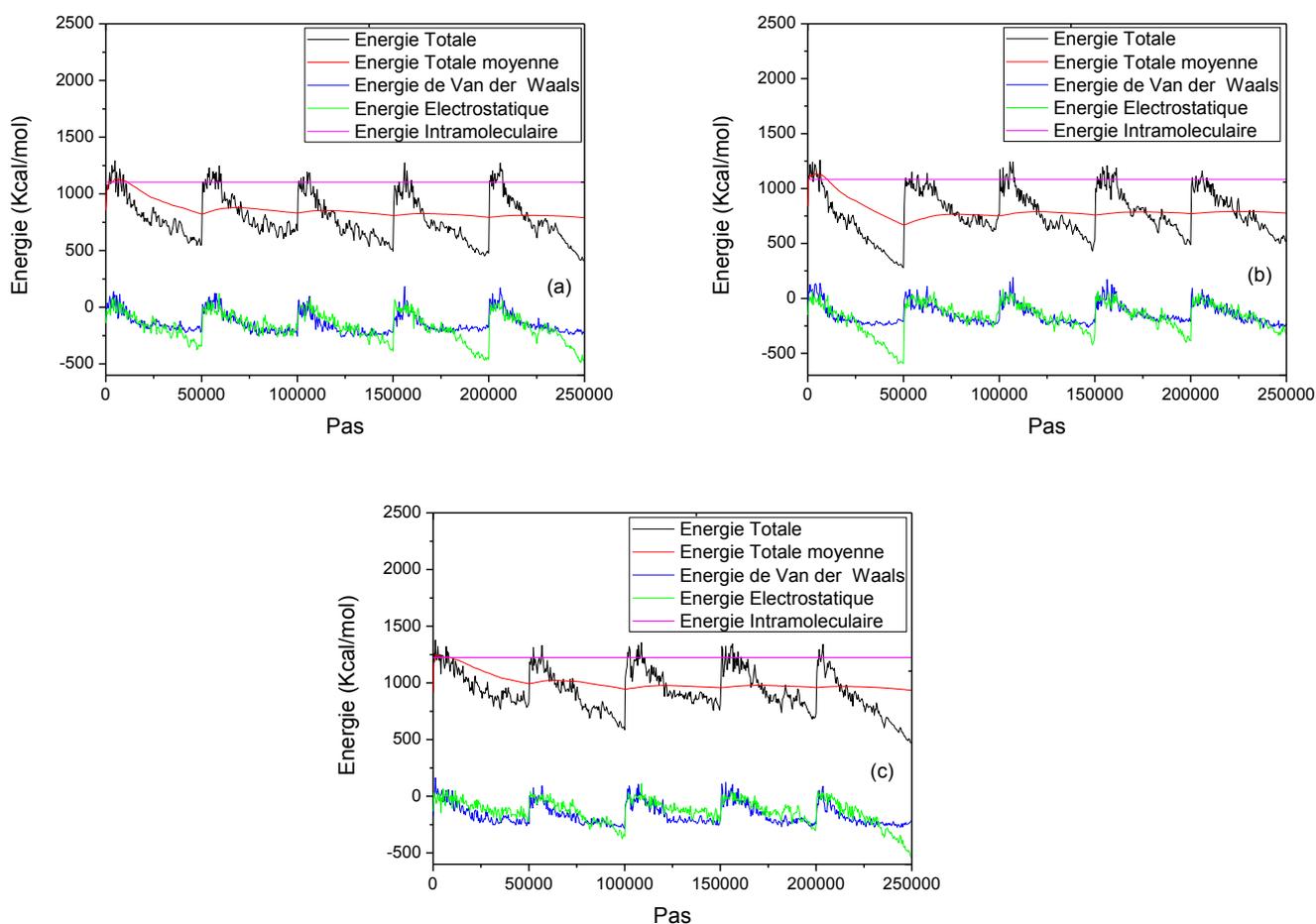


Figure V.10 : Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation de l'adsorption du MMBI (a), du BI (b) et du NNBI (c) en présence d' H_2O sur la surface Fe (110).

Les configurations d'adsorption de basse énergie les plus stables de la molécule inhibitrice adsorbée sur la surface du fer (110) en phase aqueuse (50 molécules de H₂O) obtenue par le module de localisation d'adsorption sont décrites à la **figure V.9**. L'énergie totale, l'énergie de Van der Waals, l'énergie totale moyenne, l'énergie électrostatique et l'énergie intermoléculaire des systèmes étudiés : Fe (110)/ (inhibiteurs dérivés de benzimidazole) en phase aqueuse, sont calculées en optimisant l'ensemble du système. L'amarrage Monte Carlo a été effectué sur chacune des 100 conformations et chacune des structures amarrées était énergiquement détendue.

V.4. Conclusion.

L'ensemble des résultats cités ci-dessus confirme la réactivité et l'efficacité d'inhibition élevées des molécules étudiées MMBI, BI et NNBI. Ces composés ont une faible valeur d'énergie gap d'où le mécanisme d'action est l'adsorption. Une bonne concordance entre les conclusions de l'étude expérimentale effectuée par les deux méthodes électrochimiques et celles de l'étude théorique est notée.

Les résultats de la simulation de la dynamique moléculaire indiquent que les benzimidazoles testés sont adsorbés parallèlement à la surface du métal. Ce qui confirme la forte interaction avec les atomes du fer. En plus, les valeurs des énergies d'adsorption les plus négatives des composés étudiés et leurs énergies de liaison élevées ont conduit à des interactions inhibiteur/surface plus stables.

Références bibliographiques

- [1]: R. Mohan, K. K. Anupama, A. Joseph, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 3 (2017) 2.
- [2]: P. R. Ammal, M. Prajila, A. Joseph, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 1072.
- [3]: P. R. Ammal, M. Prajila, A. Joseph, *Egyptian Journal of Petroleum*, (2017)
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.12.004>
- [4]: A. Dutta, S. Kr. Saha, U. Adhikari, P. Banerjee, D. Sukul, *Corrosion Science*, 123 (2017) 256.
- [5]: Y. El Aoufir, Y. El Bakri, H. Lgaz, A. Zarrouk, R. Salghi, I. Warad, Y. Ramli, A. Guenbour, E. M. Essassi, H. Oudda, *Journal of Materials and Engineering Structures*, 8 (2017) 3290.
- [6]: M. Yadav, S. Kumar, T. Purkait, L. O. Olasunkanmi, I. Bahadur, E. E. Ebenso, *Journal of Molecular Liquids*, 213 (2016) 122.
- [7]: D. Zhang, Y. Tang, S. Qi, D. Dong, H. Cang, G. Lu, *Corrosion Science*, 102 (2016) 517.
- [8]: B. Xu, W. Gong, K. Zhang, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, H. Shi, Y. Chen, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000 (2015) 1.
- [9]: M. Yadav, S. Kumar, R. R. Sinha, D. Behera, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, (2013)1.
- [10]: C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B*, 37 (1988) 785.
- [11]: M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, *Gaussian 09, Revision A. 1*, Gaussian Inc., Wallingford, CT., (2009).
- [12]: T. Koopmans, *Physica*, 1 (1934) 104.
- [13]: R. G. Parr, R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (1983) 7512.
- [14]: F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, *Corrosion Science*, 61 (2012) 1.
- [15]: X. Wang, Y. Wan, Y. Zeng, Y. Gu, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 2403.
- [16]: K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *Journal of Chemical Physics*, 20 (1952) 722.
- [17]: R. G. Pearson, *Journal of Chemical Education*, 64 (1987) 561.
- [18]: I. Lukovits, E. Klamann, F. Zucchi, *Corrosion*, 57 (2001) 3.
- [19]: I. B. Obot, D. D. Macdonald, Z. M. Gasem, *Corrosion Science*, 99 (2015)1.
- [20]: A. Dutta, S. S. Panja, M. M. Nandi, D. Sukul, *Journal of Chemical Sciences*, 127 (2015) 921.
- [21]: N. Okulik, A. H. Jubert, *Internet Electronic Journal of Molecular Design*, 4 (2005) 17.

- [22]: J. M. Roque, T. Pandiyan, J. Cruz, E. Garcí'a-Ochoa, *Corrosion Science*, 50 (2008) 614.
- [23]: K. F. Khaled, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6523.
- [24]: Z. Salarv, M. Amirnasr, M. Talebian, K. Raeissi, S. Meghdadi, *Corrosion Science*, 114 (2017) 133.
- [25]: D. K. Yadav, M. A. Quraishi, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 8194.
- [26]: N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *Journal of Chemical Physics*, 6 (1953) 1087.
- [27]: F. El-Hajjajia, M. E. Belghiti, B. Hammouti, S. Jodeh, O. Hamed, H. Lgazd, R. Salghid, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 36 (2018) 197.
- [28]: M. ElBelghiti, Y. Karzazi, A. Dafali, B. Hammouti, F. Bentiss, I.B. Obot, I. Bahadur, E. E. Ebenso, *Journal of Molecular Liquids*, 218 (2016) 281.
- [29]: P. Hartman, W. G. Perdok, *Acta Crystallographica*, 8 (1955) 521.
- [30]: A. Y. Musa, R. T. T. Jalgham, A. Mohamad, *Corrosion Science*, 56 (2012) 176.
- [31]: S. Peljhan, A. Kokalj, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 20408.
- [32]: A. Dutta, S. Kr. Saha, P. Banerjee, D. Sukul, *Corrosion Science*, (2015) 1
- [33]: S. Yesudass, L. O. Olasunkanmi, I. Bahadur, M. M. Kabanda, I. B. Obot, E. E. Ebenso, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000 (2016) 1.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail consiste d'une part en la synthèse et la caractérisation par les différentes méthodes physico-chimiques d'analyse de trois benzimidazoles :

* 1-Benzyl-2-phényl 1H-benzimidazole (BI)

* 1-(4-Methoxybenzyl)-2-(4-methoxyphényl)-1H-benzimidazole (MMBI)

* 1-(4-Nitrobenzyl)-2-(4-nitrophényl)-1H-benzimidazole (NNBI)

et d'autre part à l'étude de leur pouvoir inhibiteur vis à vis de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M, H₂SO₄ 0.5M, dans une solution simulant le sol algérien et dans un milieu bactérien. L'effet de la substitution du benzimidazole (BI) et de la nature du milieu d'étude sur l'efficacité inhibitrice des composés susnommés est examiné par polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique. Des études de morphologie de surface d'échantillons corrodés sont effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB). Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés a été établie par DFT et SDM. Il ressort de l'ensemble des résultats trouvés que:

* Tous les dérivés de benzimidazole examinés dans tous les milieux sont des inhibiteurs de corrosion mixtes et efficaces. Leur pouvoir protecteur croît avec l'augmentation de la concentration.

* Pour la même concentration optimum de 10⁻⁴M, une séquence de l'action des différents inhibiteurs est tirée : $EI^{MMBI} > EI^{BI} > EI^{NNBI}$. La présence d'un groupe électrodonneur tel que le méthoxy (-OCH₃) sur le cycle benzène de l'arylbenzimidazole, renforce la densité électronique sur l'atome d'azote et augmente les possibilités d'adsorption et ainsi l'efficacité inhibitrice. Alors que la substitution par le groupement électroaccepteur nitro (NO₂) diminue le pouvoir protecteur de ce type de composés.

* Les résultats obtenus dans chaque milieu à partir des techniques électrochimiques utilisées corroborent. Les taux d'inhibition déterminés sont proches et évoluent de la même manière.

* Dans tous les cas, le processus d'adsorption est spontané et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

* Les caractéristiques thermodynamiques telles que ΔG°_{ads} , E°_a et K_{ads} , ΔH°_a et ΔS°_a ont confirmé que l'inhibiteur est efficacement adsorbé par un processus de chimisorption pour le MMBI et un processus mixte (chimisorption altérée par une physisorption) pour le BI et le NNBI.

Conclusion générale

* L'adsorption de l'inhibiteur est influencée par la nature des anions dans les solutions acides. En effet, le pouvoir inhibant de MMBI vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M est plus efficace que dans H₂SO₄ 0.5M.

* L'efficacité inhibitrice des dérivés benzimidazoles est confirmée même à température et temps d'exposition aux milieux agressifs élevés. Les taux d'inhibition dépassent 70%.

* Le pouvoir inhibiteur du MMBI dans le milieu simulant le sol algérien est satisfaisant.

* Il ressort clairement de l'ensemble des résultats trouvés que l'action du MMBI est plus forte dans HCl 1M, que dans H₂SO₄ 0.5M que dans ST. Cela s'explique par la forte adsorption de cet inhibiteur qui ne peut être qu'une chimisorption.

* Les résultats trouvés pour MMBI sont confirmés par MEB. Dans les cas de HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M, une espèce adsorbée probablement Fe(H₂O)Cl₂ et Fe(H₂O)SO₄ respectivement, interagit avec les cations de MMBI (MMBIH⁺) pour former des couches mono moléculaires sous la forme d'un complexe à la surface de l'acier.

* Au vu des résultats obtenus dans l'étude préliminaire effectuée sur le pouvoir inhibiteur des biocides industriels commerciaux en milieu de culture comportant des bactéries sulfatoréductrices, nous déduisons que les bactéricides I, II et III agissent positivement. On note que d'après les structures chimiques du formaldéhyde et du glutaraldehyde, le bactéricide II est plus actif en inhibition. En présence de différentes concentrations des bactéricides industriels BacI et BacII ainsi que les bactéricides I, II et III, la dissolution persiste aux concentrations élevées et les taux d'inhibition des biocides sont faibles.

* L'acier présente une résistance plus élevée en injectant le biocide BacI.

* Le formaldéhyde testé est un bon inhibiteur de corrosion de l'acier doux en présence de bactéries sulfatoreductrices.

* L'étude chimique quantique a révélé que les résultats théoriques concordent avec les résultats expérimentaux. Les sites actifs relatifs à l'adsorption et le mécanisme d'action des trois inhibiteurs examinés sont identifiés.

L'ensemble des résultats de cette étude concorde avec la littérature.

Perspectives

Cette étude ouvre des perspectives d'utilisation des benzimidazoles comme inhibiteurs et bactéricides en même temps pour protéger les aciers des conduites pétrolières en milieu acide et en milieu alcalin.

Résumé

L'effet des composés hétérocycliques, dérivés de benzimidazole à savoir le 1-Benzyl-2-phényl 1H-benzimidazole (BI), le 1-(4-methoxybenzyl)-2-(4-methoxyphenyl)-1H-benzimidazole (MMBI) et le 1-(4-Nitrobenzyl)-2-(4-nitrophenyl)-1H-benzimidazole (NNBI) sur la corrosion d'un échantillon d'oléoduc de qualité XC52 en milieu acide, en milieu simulant le sol algérien et en milieu bactérien, a été étudié en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique. Les effets de la concentration, de la température et du temps d'immersion ont été étudiés. Les paramètres électrochimiques déterminés ont montré que les trois inhibiteurs sont de type mixte et très efficaces vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1M. L'effet inhibiteur de MMBI est supérieur à celui de BI qu'à celui de NNBI. Le substituant le plus électrodonneur offre l'action protectrice la plus élevée. Le mécanisme d'action de ces inhibiteurs a été défini par l'étude thermodynamique. Les valeurs de ΔG°_{ads} , E_a , ΔH_a et ΔS_a calculées ont confirmé que le MMBI est efficacement adsorbé par un processus de chimisorption alors que le BI et le NNBI s'adsorbent selon un processus chimique et physique. Le processus d'adsorption s'est révélé être spontané et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les résultats électrochimiques et thermodynamiques sont confirmés par analyse morphologique de surface réalisée par MEB.

Les paramètres quantiques calculés par DFT et MDS corroborent avec les résultats expérimentaux et avec ceux de la littérature.

Mots Clés : Corrosion, inhibiteurs organiques, benzimidazole, Acier XC52, DFT, DMS, MEB, EIS, VC.

Abstract

The effect of heterocyclic compounds, derived from benzimidazole, namely 1-Benzyl-2-phenyl 1H-benzimidazole (BI), 1-(4-methoxybenzyl)-2-(4-methoxyphenyl)-1H-benzimidazole (MMBI) and 1-(4-Nitrobenzyl)-2-(4-nitrophenyl)-1H-benzimidazole (NNBI) on the corrosion of XC52 grade pipeline in acidic media and Algerian soil-simulating solution was investigated using electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization. The effects of concentration, temperature and immersion time were studied. The determined electrochemical parameters showed that the three inhibitors are of mixed type and very effective against the corrosion of XC52 steel in 1M HCl. The inhibitory effect of MMBI is greater than that of BI than that of NNBI. The most electron-donating substituent offers the highest efficiency. The mechanism of action of these inhibitors has been defined by the thermodynamic study. Calculated ΔG°_{ads} , ΔH_a , E_a and ΔS_a values confirmed that MMBI is efficiently adsorbed by a chemisorption process while BI and NNBI adsorb through a chemical and physical process. The adsorption process was found to be spontaneous and follows the Langmuir adsorption isotherm. The electrochemical and thermodynamic results are confirmed by surface morphological analysis performed by SEM. The quantum chemical parameters calculated by DFT and MDS corroborate with the experimental results and with those of the literature.

Key words: Corrosion, organic inhibitors, benzimidazole, XC52 steel, DFT, DMS, MEB, EIS, VC

ملخص

درس في هذا البحث تأثير المركبات الحلقية غير المتجانسة، مشتقات البنزيميدازول-4 (1-Benzyl-2-phenyl 1H-benzimidazole (BI), 1-(4-methoxybenzyl)-2-(4-methoxyphenyl)-1H-benzimidazole (MMBI) and 1-(4-Nitrobenzyl)-2-(4-nitrophenyl)-1H-benzimidazole (NNBI)) على تآكل عينة خط أنابيب XC52 في كل من حمض كلور الماء 1 مول/ل حمض الكبريت 0.5 مول/ل و محلول محاكاة التربة. وبيئة بكتيرية قد تمت الدراسة باستخدام Tafel و SIE. تمت دراسة آثار تركيز NNBI, MMBI و BI ودرجة الحرارة ووقت الغمر. وأظهرت المعلومات الكهروكيميائية أن المثبطات الثلاثة هي مثبطات التآكل جيدة. من النوع المختلط وفعالة للغاية ضد تآكل الصلب XC52 في HCl 1M. يكون التأثير المثبط لـ MMBI أكبر من BI و NNBI. تقدم معظم الاستبدالات الإلكترونية أعلى إجراءات الحماية. تم تحديد آلية عمل هذه الموانع من خلال الدراسة الديناميكية الحرارية حيث تم حساب كل من ثابت الأدمصاص , طاقة الأدمصاص الحرة (ΔG°_{ads}) , حرارية التنشيط (ΔH_a) , طاقة التنشيط (E_a) و عشوائية الأدمصاص ΔS_a .

تم حساب المعلومات الكيميائية الكمية باستخدام DFT و DMS . النتائج التجريبية والنظرية متناسقة ومتوافقة مع تلك الموجودة في المطبوعات.

الكلمات المفتاحية : التآكل ، مثبطات عضوية ، بنزيميدازول ، فولاذ XC52 ، DFT ، DMS ، MEB ، EIS ، VC