

**UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH  
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ  
FES**



**AVIS DE SOUTENANCE DE THESE**

Le Doyen de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz –Fès – annonce que

Mr : **BENIKEN Mustapha**

Soutiendra : **le 20/07/2019 à 10H**

Lieu : **centre des conférences**

**une thèse intitulée :**

**Processus d'adsorption et étude du pouvoir inhibiteur du polyacrylamide contre la corrosion d'un acier doux en milieux acides HCL 1.0M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M**

**En vue d'obtenir le Doctorat**

**FD : Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (RNE2D)**

**Spécialité : Chimie – physique appliquée**

**Devant le jury composé comme suit :**

	<b>NOM ET PRENOM</b>	<b>GRADE</b>	<b>ETABLISSEMENT</b>
<b>Président</b>	Pr. EBN TOUHAMI Mohamed	PES	Faculté des Sciences - Kénitra
<b>Directeur de thèse</b>	Pr. SFAIRA Mohcine	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès
<b>Rapporteurs</b>	Pr. BENALLAL Laila	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Tanger
	Pr. FAHIM Mohamed	PES	Faculté des Sciences - Meknès
	Pr. TALEB Mustapha	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès
<b>Membres</b>	Pr. HAMMOUTI Belkheir	PES	Faculté des Sciences - Oujda
	Pr. CHAABI Mohamed	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Tanger
	Pr. KANDRI RODI Youssef	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Fès
	Pr. BENZAKOUR Mohammed	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès

## Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes attelés à l'étude de l'effet inhibiteur d'un polyacrylamide (PA) de haut poids moléculaire contre la corrosion d'un acier doux en milieux acides. Le PA a été synthétisé par polymérisation en émulsion inverse et dont la caractérisation a été confirmée par FTIR et RMN  $^1\text{H}$ . L'efficacité inhibitrice de PA, dans la solution HCl 1.0 M, a été évaluée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), polarisation potentiodynamique (PP) et perte de masse (PM) et une très bonne concordance a été enregistrée par les trois techniques. L'efficacité inhibitrice a augmenté jusqu'à la concentration en PA de  $4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  pour diminuer par la suite. Les courbes PP ont révélé que PA adopte le comportement d'un inhibiteur de type mixte, influençant principalement le processus anodique. L'interface électrochimique a été modélisée, de manière satisfaisante, par le circuit électrique équivalent ( $R_S + Q_{dc}/R_{tc}$ ) utilisant un  $\text{CPE}_{(a,Q)}$  traduisant une seule constante de temps. Cet état de fait témoigne du caractère dominant du contrôle du transfert de charges du processus de corrosion de l'acier doux. En outre, les effets de la température et du temps d'immersion sur l'efficacité de l'inhibition ont également été étudiés. Les données d'adsorption ont été modélisées à l'aide de six formes linéarisées d'isothermes d'adsorption correspondant à Langmuir, Flory-Huggins, Temkin, Frumkin, Freundlich ainsi que le modèle cinétique et thermodynamique de El-Awady. Le modèle de Langmuir a d'abord été écarté malgré la valeur la plus élevée du coefficient de détermination et une pente proche de l'unité. Deuxièmement, selon les modèles El-Awady et Flory-Huggins, trois molécules d'eau ont exactement été remplacées par une molécule PA. Troisièmement, la présence d'interactions latérales répulsives dans la couche inhibitrice adsorbée a été confirmée par le signe négatif des paramètres d'interaction des isothermes de Temkin et Frumkin. L'effet du temps d'immersion a révélé une amélioration significative de la résistance de transfert de charges et donc de l'efficacité inhibitrice qui a atteint environ 96 % après 6 h. La confrontation des paramètres thermodynamique ( $K_{ads}, \Delta_r G^\circ_{ads}$ ) et cinétiques ( $A, E_a$ ) a montré que l'adsorption des molécules PA à la surface de l'acier doux impliquait une adsorption double chimique et physique avec un caractère chimique prononcé. Les performances du PA ont été maintenues sinon légèrement améliorées dans un milieu plus agressif ; 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 298 K. Deux constantes de temps ont été nécessaires pour modéliser l'interface électrochimique ( $R_S + Q_{dc}/(R_{tc} + R_L/L)$ ).

**Mots clés :** Polyacrylamide, polymérisation en émulsion inverse, corrosion acide, isothermes d'adsorption, interactions latérales

## Abstract

In this work, we have focused on studying the inhibitory effect of a polyacrylamide (PA) of high molecular weight against corrosion of C-steel in acidic environments. PA was synthesized by inverse emulsion polymerization and confirmed by FTIR and  $^1\text{H}$  NMR. The inhibition efficiency of PA, in 1.0 M HCl solution, was evaluated, by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization (PP) and mass-loss (ML) measurements and a very good concordance was obtained from these three techniques. The inhibiting efficiency of PA increased up to  $4 \times 10^{-6}$  mol L $^{-1}$  and dropped down afterward. The PP curves revealed that PA was of mixed-type, influencing predominantly the anodic process. The electrochemical interface was satisfactorily modeled with the electrical circuit ( $R_S + Q_{dl}/R_{ct}$ ) using  $\text{CPE}_{(\alpha, Q)}$  reflecting one-time constant. This fact, testified the dominant character of charge transfer control at the interface of C-steel. Besides, the effects of temperature as well as immersion time, on the inhibition efficiency were also investigated. The adsorption data were modeled using six linearized forms of adsorption isotherms corresponding to Langmuir, Flory–Huggins, Temkin, Frumkin, Freundlich as well as the kinetic–thermodynamic model of El–Awady. The Langmuir model was first ruled out notwithstanding the highest value of linear regression coefficient and a slope close to unity. Secondly, it was found, according to both El–Awady and Flory–Huggins models, that exactly three molecules of water were replaced by one PA molecule. Thirdly, it was shown the presence of repulsive lateral interactions in the adsorbed inhibitory layer confirmed by the negative sign of the interaction parameters of Temkin and Frumkin isotherms. The effect of immersion period revealed significant improvement of the charge transfer resistance and accordingly the inhibiting efficiency which reached circa 96% after 6h. The confrontation of thermodynamic ( $K_{ads}$ ,  $\Delta_r G^{\circ}_{ads}$ ) along with the kinetic parameters ( $A$ ,  $E_a$ ) showed that the adsorption of PA molecules onto C-steel surface involved both chemical and physical adsorption but predominantly chemisorption. The performance of PA was maintained if not slightly ameliorated in a more aggressive medium such as 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 298 K. Two-time constants were needed to model the electrochemical interface ( $R_S + Q_{dl}/(R_{ct} + R_L/L)$ ).

**Keywords:** Polyacrylamide, Inverse emulsion polymerization, Acid corrosion, Adsorption isotherms, Lateral interactions.