

UNIVERSITE D'ALGER

1/68

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

GENIE CHIMIQUE

Contribution à l'étude des inhibiteurs organiques de corrosion

Adsorption par une poudre métallique
de différents composés organiques en un milieu aqueux

R. BELABBES

Année : 1967/1968.

المركز الوطني للأبحاث والدراسات
العلمية
ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
BIBLIOTHÈQUE

UNIVERSITE D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES INHIBITEURS ORGANIQUES DE CORROSION

Adsorption par une poudre métallique
de différents composés organiques en milieu aqueux

Sujet proposé par :
M. SICLET

Juin 1968.

Je voudrais exprimer, ici, toute ma reconnaissance à Monsieur SICLET et à l'ensemble des professeurs qui ont contribué à ma formation.

- P L A N -

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction	1
I- NATURE ET EMPLOI DES INHIBITEURS DE CORROSION	
1- Nature des inhibiteurs de corrosion	3
a) Inhibiteurs minéraux	4
b) Inhibiteurs d'adsorption	5
2- Conditions d'emploi	8
II- METHODES D'ETUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION	11
1- Conditions réelles de corrosion	12
2- Corrosion imposée	15
3- Méthodes d'étude des inhibiteurs d'adsorption	15
III- MECANISME D'ACTION DES INHIBITEURS ORGANIQUES EN PHASE LIQUIDE	20
1- Phénomènes d'adsorption	21
2- Influence de la structure des molécules organiques	25

PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction	31
I- PRODUITS UTILISES	32
1- Solides métalliques	32
2- Réactifs organiques	34

II- MODE OPERATOIRE	34
1- Protocole d'adsorption	34
2- Dosage des quantités adsorbées	34
3- Mesures du pH	37
4- Recherche des cations métalliques dans la solution	38
III- RESULTATS	39
1- Etude comparée de différents composés organiques	39
2- Etude des isothermes d'adsorption	40
3- Interprétation	41
CONCLUSION	42

I N T R O D U C T I O N

Si le problème de la corrosion des métaux, s'est posé à partir du moment où ces derniers étaient produits en quantité industrielle, et on peut citer, comme exemple, la fabrication de l'acier par le procédé BESSEMER en 1855, il n'en est pas de même des études scientifiques relatives à la corrosion et à la protection des métaux. En général les recherches se bornaient à la mise au point de procédés essentiellement empiriques.

Les études fondamentales ne se sont développées que depuis une trentaine d'années ; mais elles apportent actuellement une aide considérable dans la lutte contre la corrosion.

La corrosion d'un métal est la résultante de réactions chimiques ou électrochimiques à l'interface solide-liquide ou solide-gaz. Le phénomène met donc en jeu les deux phases en présence, d'où les différents moyens de lutte possibles :

1°) Modification du solide :

- Par la recherche d'un alliage plus résistant ou d'un revêtement protecteur.
- Par le maintien du métal dans un état thermodynamiquement stable (protection cathodique).
- Par la passivation électrochimique de la surface métallique (protection anodique).

2°) Modification du milieu ambiant :

La présence de certains composés organiques ou minéraux dans le milieu corrosif peut diminuer considérablement la vitesse d'attaque du métal. Ce procédé particulièrement économique quand il peut être appliqué connaît un très grand essor.

De nombreux composés sont utilisés actuellement dans l'industrie, mais la connaissance des mécanismes de protection est encore très incomplète.

Nous nous attachons ici à présenter les recherches entreprises dans ce dernier domaine sur les systèmes métal-liquide, ainsi que des méthodes d'étude utilisées. Nous présenterons ensuite quelques résultats concernant l'étude de l'adsorption de molécules organiques sur une poudre métallique et des possibilités de protection qui en découlent.

I. NATURE ET EMPLOI DES INHIBITEURS DE CORROSION

Nous entendons par **inhibiteur de corrosion** tout composé, qui ajouté en faible quantité dans la solution corrosive, permet de diminuer l'agressivité du milieu sans en modifier la nature.

Cette définition nous permet d'expliquer le rôle des inhibiteurs de corrosion d'une manière assez simple. De la même façon que l'on retarde toute réaction hétéragène en intercalant une barrière matérielle entre les réactifs, on ralentit la réaction de corrosion d'un métal par un milieu donné, en trouvant un inhibiteur qui puisse venir au contact de la surface métallique pour la protéger.

Selon HACKERMAN (1), l'**inhibition** de la corrosion est le traitement de la surface métallique par l'addition dans le milieu corrosif d'un produit chimique ou inhibiteur, qui peut réagir ou non avec le milieu, mais dont certaines espèces s'associent à la surface du métal.

Ayant ainsi défini le rôle des inhibiteurs de corrosion, il reste à envisager leur nature et leurs conditions d'emploi.

1. Nature des inhibiteurs de corrosion :

Avant de passer à leur nature, il est peut-être intéressant de montrer les exigences que doit remplir un inhibiteur.

Celui-ci doit, bien sûr, subir tous les changements chimiques qui ont lieu au sein de la solution, il doit être transféré vers la surface du métal, s'orienter d'une manière adéquate si une orientation est nécessaire, et notamment posséder une tendance à l'association avec la surface du métal. Enfin cette association doit rester stable. En effet le nombre de facteurs chimique électrique, mécanique thermique et photochimique influencent le système solide-liquide et tendent à diminuer la durée d'efficacité de l'inhibiteur.

Malgré la grande diversité des composés employés, il est possible toutefois de les répartir en inhibiteurs de précipitation, en inhibiteurs oxydants et en inhibiteurs d'adsorption, les deux premiers types sont presque toujours des composés minéraux, par contre le troisième type est généralement la nature organique.

a- Inhibiteurs Minéraux :

α - Inhibiteurs de précipitation :

L'inhibition de la corrosion peut être entraînée par la précipitation d'un composé métallique à la surface du métal à protéger.

En d'autres termes, si un métal est placé dans une solution contenant des ions capables de former un composé insoluble avec les ions du métal, le film d'oxyde préexistant formé à l'air sera renforcé en ses points faibles et la corrosion sera ainsi freinée.

C'est le cas notamment des carbonates et des phosphates en solution qui peuvent donner des sels basiques insolubles ou des oxydes de métaux lourds par des réactions hydrolytiques.

Illustrons ce genre d'inhibition par précipitation de produit insoluble par des exemples relatifs à la corrosion du fer plongé dans une solution aqueuse de NaCl (Chlorure de sodium). (4 et 11).

En additionnant du phosphate de sodium dans un milieu aqueux de NaCl, il se produit la dissociation de ce sel en anions phosphate $(PO_4)^{3-}$ et en cations Na^+ . Les anions se déchargeront sur le fer en formant du phosphate de fer insoluble.

Cette inhibition est aussi appelée inhibition anodique, car elle se produit sur les anodes locales à partir des cations provenant de l'oxydation du fer.

Comme inhibiteurs anodiques du fer, signalons encore le carbonate de sodium Na_2CO_3 , le cyanure de sodium NaCN .

Comme l'inhibition anodique, on peut avoir une inhibition cathodique.

Ces inhibiteurs sont des composés qui forment des sels basiques insolubles par combinaisons de leurs cations avec la cathode d'une pile de corrosion.

On citera l'exemple du chlorure de magnésium MgCl_2 et du sulfate de zinc ZnSO_4 . Par le fait que les cations Mg^{++} et Zn^{++} ne peuvent se décharger sur les cathodes à l'état métallique, ils donnent naissance à l'hydroxyde de zinc Zn(OH)_2 ou à des sels complexes insolubles, isolant ainsi le fer de la solution. (11).

D'autres inhibiteurs minéraux tels que le bicarbonate de sodium NaHCO_3 , par exemple, provoquent une inhibition mixte. C'est ainsi que NaHCO_3 donne naissance à du carbonate de fer sur les anodes locales et à de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 sur les cathodes locales du fer (4).

β - Inhibiteurs Oxydants :

Dans ce cas, l'inhibition de la corrosion est due à la formation de couches d'oxydes insolubles du métal.

Dans ce groupe on range les chromates, les nitrites, les molybdates etc... formant des oxydes avec le fer (4). On constate que l'épaisseur du film d'oxyde formé à l'air augmente notablement (30 à 120 %) selon la nature de l'inhibiteur et la pureté du métal.

b- Inhibiteurs d'Adsorption :

1. Composés minéraux :

Selon d'autres auteurs, l'inhibition de la corrosion est due à l'ad-

sorption de l'un des ions de l'inhibiteur à la surface du métal. (1)

Cette hypothèse d'adsorption, est confirmée par l'emploi des peintures comme agents protecteurs. Ces peintures utilisent d'ailleurs des pigments de chromate entre autre pour ses propriétés inhibitrices.

Elle est surtout appuyée par l'ion pertechnitate (1) celui-ci n'étant pas un oxydant fort, peut réagir cependant comme oxydant; or on n'observe aucune réduction en solution aqueuse. Donc le fait qu'il inhibe sans être réduit prouve que l'adsorption a lieu.

Toutefois une conclusion hâtive ne saurait être admise.

2- Composés organiques :

Les inhibiteurs organiques sont caractérisés par le fait qu'ils ne sont ni oxydants, ni précipitants. Le processus d'adsorption semble être l'étape déterminante de l'action de ces inhibiteurs.

Il est reconnu que les inhibiteurs organiques les plus efficaces sont les substances amphipatiques, à savoir possédant une double nature (12). C'est le cas des molécules ayant au minimum un groupement non polaire R.

Le groupement polaire est responsable du développement d'une liaison qui fixe la molécule au substrat métallique, alors que le groupement non polaire de l'inhibiteur protège la surface du métal de l'approche destructive du milieu, avec plus ou moins d'efficacité.

Le critère de différenciation d'une classe d'inhibiteurs est souvent basé sur la nature du groupement polaire mis en jeu par ces derniers.

Une classification des inhibiteurs les plus usités a été donnée par DUNCAN et LEJA (12).

Les molécules inhibitrices peuvent être aussi composées de plusieurs groupements polaires différents rattachés à un squelette non polaire de structure complexe.

Ainsi un nombre considérable de composés peut convenir, cependant un nombre limité seulement d'espèces est capable de satisfaire de manière assez rigoureuse aux nombreuses exigences de l'inhibition de la corrosion.

Ayant relaté brièvement la nature des inhibiteurs couramment utilisés, il convient à présent de dresser un tableau des conditions d'emploi de ces inhibiteurs.

2-Conditions d'Emploi.

Il est évident que vue la diversité des milieux agressifs, l'utilisation des inhibiteurs n'est pas toujours facile. Néanmoins, l'emploi de ces composés prend un essor de plus en plus grand dans l'industrie.

a- Inhibiteurs de décapage :

Ainsi dans le cas du décapage en milieu chlorhydrique ou sulfurique, les inhibiteurs doivent empêcher la dissolution du métal mis à nu, sans toutefois ralentir la dissolution des couches d'oxydes en calamine.

Des milliers de substances sont susceptibles de jouer le rôle d'inhibiteurs de décapage, mais parmi celles-ci un nombre restreint est intéressant parce que stable et de grande efficacité.

Citons quelques exemples rapportés par Madame JEANNIN (4). Dans le cas du décapage de l'acier à 30°C, l'hexaméthylène tétramine, ou urotropine peut être utilisé efficacement à une teneur de 0,2 g/litre.

La monophénylthiourée constitue un inhibiteur valable, lorsque sa concentration dépasse 0,5 g/litre, dans le cas du décapage de l'acier par l'acide sulfurique $H_2 SO_4$ 2 N, à 70°C.

Les travaux de KAMPOURIS (5) montrent que l'utilisation d'agents mouillants et en particulier de composés quaternaires cationiques en concentration de 50 pp.m, (exemple : chlorure de diméthylalkyl-ammonium) comme inhibiteurs de corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique 1N, conduisait à une protection de 96 %.

b- Additions dans des solutions corrosives variées :

Les inhibiteurs trouvent encore leur emploi chaque fois que l'acier se trouve en contact avec une solution aqueuse de volume limité. C'est le cas des circuits d'eau, gazomètres, radiateurs automobiles, etc..., où les chromates et les polyphosphates sont couramment utilisés.

Cependant, il est peut être incontestable que le principal utilisateur d'inhibiteurs est l'industrie pétrolière. En effet, depuis les puits de production jusqu'à l'arrivée aux consommateurs en passant par les pipelines, l'emploi d'inhibiteurs est une exigence du fait de la nature corrosive des liquides et plus généralement de l'eau et des gaz associés aux composés hydrocarbonés. Dans la plupart des cas on utilise des inhibiteurs organiques, parmi lesquels on peut citer : les composés nitrés à longues chaînes qui se sont avérés plus efficaces que les chromates.

Ces composés azotés et en particulier les amines et leurs sels trouvent leur utilisation dans plusieurs domaines SCHWITZER (13) donne en exemple quatre systèmes différents à savoir :

- Système huileux : Peintures anti-rouille
- Système aqueux : Eaux condensées de vapeur, haute pression
- Emulsions : Puits de pétrole
- Corrosion par les micro-organismes : Puits de pétrole.

L'exemple du système huileux choisi est une peinture de protection à base de résine alkyde - L'addition de 0,1 à 1 % d'amine satisfait à l'adhésion de la peinture sur l'acier, même si celui-ci est humide ou rouillé.

Ces amines conviennent particulièrement aux peintures à base de bitume qui sont utilisées pour la protection des conduites souterraines.

Dans les chaudières haute pression l'injection d'amines primaires, en dispersion ou émulsion dans l'alimentation empêche la corrosion atmosphérique.

En effet 5 kg d'amine pour 1000 d'eau suffisent pour recouvrir les condenseurs d'un film monomoléculaire et pour les protéger contre la rouille.

Les composés cationiques d'amines offrent une bonne protection des tubages, des conduites et des séparateurs, qu'il s'agisse de production de pétrole ou de gaz naturel. La présence d'eau salée s'accroît ou utilisera des acétates ou d'autres sels solubles d'amine ou de diamine.

Dans la corrosion par les micro-organismes, des composés d'ammonium quaternaires sont efficaces et employés simultanément comme bactéricide et produit anti-corrosion.

c- Inhibiteurs Volatils

Grâce à leur volatilité, ces inhibiteurs employés en faible quantité s'évaporent à température et pression normales saturant l'air de leur vapeur et se condensent partiellement sur les surfaces métalliques, ou se dissolvent éventuellement dans la couche d'électrolyte condensée, protégeant ainsi énergiquement les métaux contre la corrosion (4).

Les applications de ces inhibiteurs volatils sont extrêmement intéressantes puisque ces composés sont capables d'assurer la protection des pièces métalliques stockées dans les magasins sans qu'il soit nécessaire d'utiliser des huiles, des graisses ou des revêtements quelconques.

Une des principales applications de ces inhibiteurs consiste en leur incorporation dans les papiers d'emballage, protégeant les pièces enrobées

contre la corrosion atmosphérique. Citons par exemple le carbonate de cyclohexylammonium et le nitrite de dicyclohexylammonium employés dans les emballages des pièces d'acier Martin (11).

Ces inhibiteurs sont généralement des aminonitrites, des esters d'acides monocarboxyliques ou des mélanges de nitrite de sodium et d'urée ou d'urotropine (4)

II. METHODES D'ETUDES DES INHIBITEURS DE CORROSION.

Selon leur concentration ou le milieu utilisé de nombreux composés peuvent jouer soit le rôle d'inhibiteurs soit le rôle de stimulateurs et d'accélérateurs de la corrosion.

Pour ces raisons et par l'action souvent complexe de ces inhibiteurs les chercheurs ont été conduits à utiliser de nombreuses méthodes d'investigation permettant ainsi d'acquérir de plus amples données sur l'ensemble des facteurs très divers de l'inhibition.

Parmi les méthodes d'étude qui ont été envisagées, on pourra en distinguer trois types :

Tout d'abord, les méthodes qui permettent d'établir des mesures d'inhibition dans les conditions réelles de corrosion; puis celles où l'on impose au métal une corrosion et enfin celles conduisant d'une part à la mise en évidence du film protecteur et d'autre part à la connaissance de l'interface métal solution.

Les deux premières méthodes ont trait généralement aux inhibiteurs minéraux, par contre la troisième est spécifique aux inhibiteurs organiques

1- Conditions réelles de corrosion

a- Potentiel de corrosion :

Ce potentiel est la valeur stationnaire qu'atteint, en fonction du temps, le potentiel d'une éprouvette métallique immergée dans une solution d'électrolyte.

Sa détermination expérimentale s'effectue aisément en mesurant la différence de potentiel existant entre l'électrode métallique étudiée et une électrode de référence impolarisable.

La signification de ce potentiel a été donnée et représentée par EVANS, dans un diagramme devenu classique Figure 1.

Supposons que deux métaux idéalement purs et de différente nature, plongent dans une solution d'électrolyte où chacun acquiert un potentiel bien déterminé, E_k étant le plus positif et E_A le plus négatif. En reliant ces deux métaux par une résistance variable décroissante, la circulation d'un courant d'intensité croissante donne naissance à une surtension qui polarise les électrodes :

L'anode devient plus positive (E_A augmente) et la cathode plus négative (E_k diminue) :

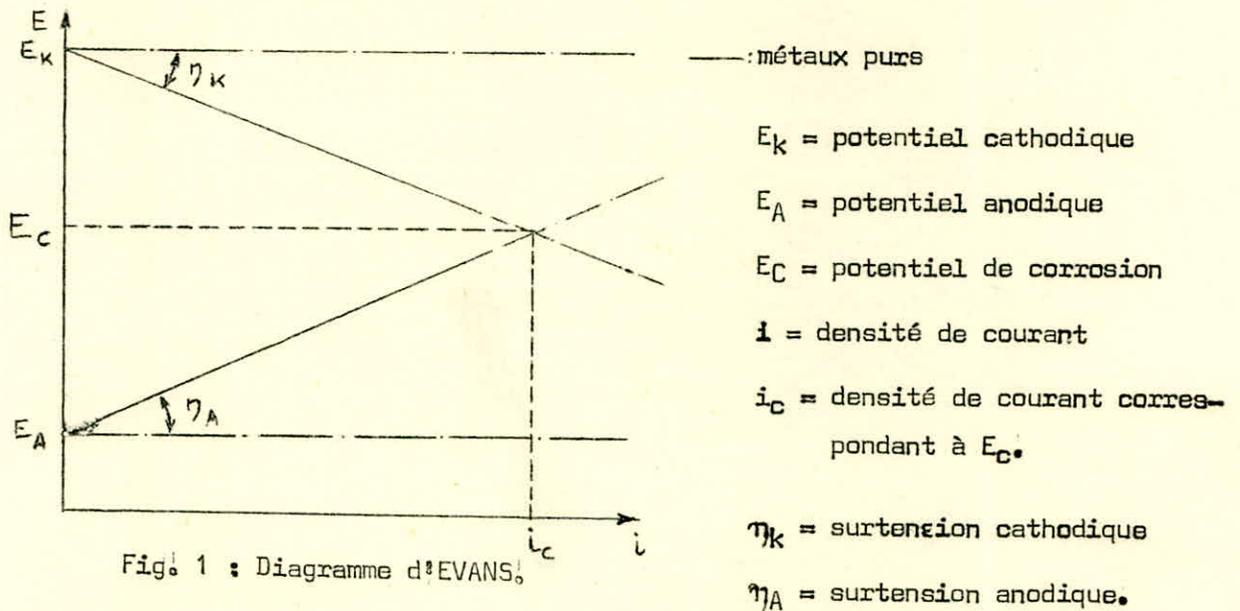


Fig. 1 : Diagramme d'EVANS.

La valeur E_C du potentiel correspondant à la mise en court-circuit des deux plaques métalliques, est obtenue par extrapolation des deux courbes de surtension. Ce point correspond au potentiel de corrosion d'une éprouvette composite constituée par les deux métaux. Son abscisse correspondant à la densité de courant i_C , est appelée vitesse de corrosion du système envisagé.

En réalité, on ne connaît pas la nature des micro-cathodes et des micro-anodes constituant les piles locales responsables de la corrosion électrochimique d'une éprouvette métallique.

Cependant, le diagramme d'EVANS reste valable et le potentiel mesuré correspond en effet à l'intersection E_C des deux parties linéaires du diagramme théorique équivalent.

Grâce à cette représentation, et à partir de la variation du potentiel E_C et de i_C , on pourra déterminer l'efficacité inhibitrice d'un composé.

Par définition, un inhibiteur doit diminuer la densité de courant circulant entre l'ensemble des micro-anodes et micro-cathodes locales. Il est à noter que l'existence des piqûres à la surface du métal est possible. En effet dans le cas d'une micro pile fonctionnant sous contrôle cathodique, l'addition d'une trop faible quantité d'inhibiteur anodique, peut produire très localement une accélération de la corrosion, bien que la valeur moyenne de i_C mesurée diminue.

Néanmoins la méthode reste valable. Ainsi pour déterminer l'efficacité inhibitrice d'un composé, on doit connaître la variation de E_C , et celle de i_C , c'est à dire la vitesse de corrosion.

b- Mesure de la vitesse de corrosion :

La méthode la plus courante consiste en la détermination de la perte de poids d'une éprouvette, après un temps de contact donné avec le milieu corrosif, en absence et en présence d'inhibiteurs.

D'autres méthodes permettent de suivre l'action de l'inhibiteur en continu. Citons :

La détermination par dosage chimique dans un milieu corrosif de l'influence de l'inhibiteur sur la vitesse de dissolution du métal. Il est nécessaire de posséder une méthode de dosage suffisamment sensible pour les ions métalliques étudiés : dans le cas du fer, par exemple, il est possible de doser l'ion ferreux Fe^{++} spectrophotométriquement en formant un complexe coloré avec l'orthophénantroline.

Ces deux méthodes bien que longues, en général, conduisent à des résultats directs dans les conditions réelles de corrosion.

Une mesure de volume d'hydrogène dégagé peut constituer une détermination de la vitesse de corrosion. Remarquons, cependant que, dans certains cas, les protons formés au cours de la réduction cathodique, peuvent diffuser à l'intérieur du métal : le volume d'hydrogène mesuré est alors erroné par défaut.

Une récente méthode de détermination de la vitesse de corrosion fut préconisée par ANNAND (17).

Celle-ci basée sur l'équation de STERN de "Résistance de polarisation" permet d'obtenir la vitesse de corrosion instantanée par des mesures de tension des électrodes.

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Equation de STERN}$$

avec ΔE : différence de potentiel de l'électrode se corrodant :

ΔI : courant de polarisation.

I_{corr} : Intensité du courant correspondant à la vitesse de corrosion

β_a et β_c : Surtensions anodique et cathodique.

Donc l'influence de l'inhibiteur sur le potentiel et la vitesse de corrosion du métal peut-être l'objet des méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.

2- Corrosion imposée

Les méthodes d'étude par corrosion imposée consistent à observer l'action de l'inhibiteur sur les courbes de polarisation cathodique et anodique du métal, dans le milieu corrosif (méthodes potentiostatiques, potentiodynamiques), ou sur les potentiels de dissolution du métal, ou sur les débits de piles dont l'un des compartiments est constitué par le métal placé dans la solution corrosive.

Ce genre de corrosion imposée utilise des méthodes électrochimiques. Ces dernières, bien que rapides, ne permettent pas en général de placer métal et inhibiteur dans les conditions réelles de corrosion.

A ces méthodes, on ajoutera celle envisagée au Centre Français de corrosion. (11).

Cette dernière est une méthode de bipile qui consiste à relier le métal qui se corrode, simultanément à une demi-pile Cu-CuSO₄N et à une demi-pile Zn-ZnSO₄N. On crée, dans ces conditions, une dérivation aux circuits des piles locales réparties à la surface du métal qui se corrode, et on peut ainsi suivre l'action de l'inhibiteur sur le débit de ces piles locales. (4).

Toutes ces méthodes tendent à concilier la rapidité des méthodes d'étude à la nécessité d'opérer dans les conditions les plus proches des conditions réelles de corrosion.

3- Méthodes d'étude des inhibiteurs d'adsorption.

a) Mise en évidence du film protecteur:

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour mettre en évidence le film adsorbé à la surface du métal. On en indiquera quelques unes.

α -Variation du poids de l'échantillon après lavage par un solvant convenablement choisi, c'est-à-dire incapable de dissoudre la substance adsorbée.

β -Analyse de la solution obtenue par attaque chimique du film adsorbé.

γ -Diffraction électronique in situ ou après arrachement du film.

δ -Méthode radiochimique:très utile par sa sensibilité,elle permet une détermination fine de la quantité adsorbée.Il est en outre possible,en opérant des autoradiographies,de connaître la répartition,à la surface du métal,des atomes marqués,done de la substance adsorbée.

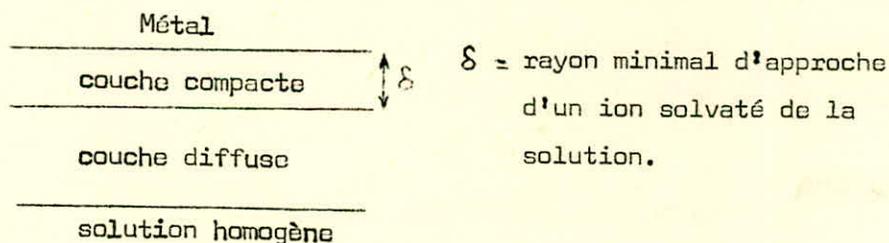
b)-Etude de l'interface métal-solution.

-Cas du mercure;

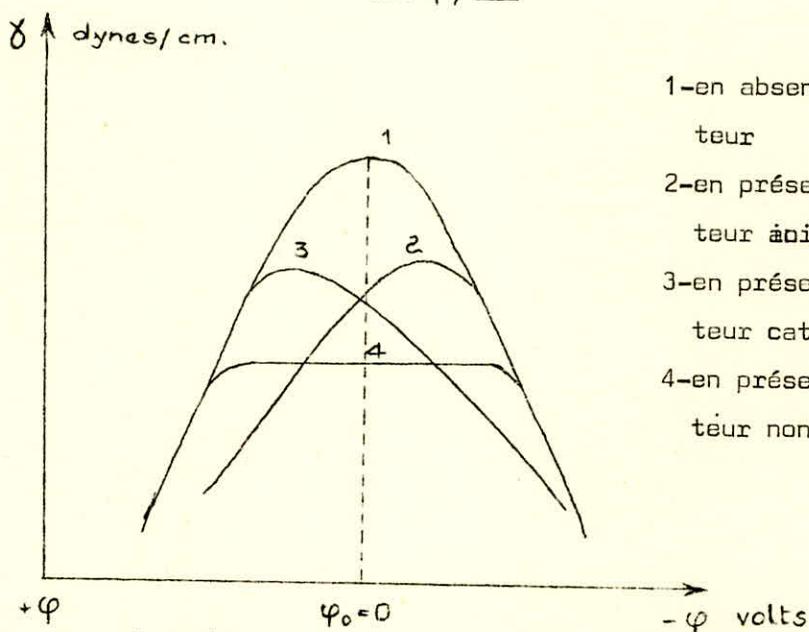
Selon ANTROPOV (19),l'adsorption de l'inhibiteur par une surface métallique serait essentiellement fonction du potentiel de cette surface,indépendamment du rôle anodique ou cathodique qu'elle peut jouer dans une pile.

Les travaux de LIPPMANN sur des phénomènes d'adsorption sur une électrode à gouttes de mercure(Hg),dont la surface qui se renouvelle sans cesse est parfaitement définie et impolarisable et peut servir de référence,montrent que la différence de potentiel existant entre le métal et l'électrolyte est reliée à la tension superficielle du métal.

Ceci est dû notamment à l'existence d'une couche double électrique,comme le montre le schéma ci-dessous:



Dans des solutions désaérées d'électrolytes capillairement inactifs,on peut établir expérimentalement la courbe électrocapillaire du mercure en suivant,en fonction du potentiel appliqué à la goutte,la vitesse de chute libre de cette goutte dans l'électrolyte choisi.Cette vitesse de chute (choisi) est liée directement à la tension interfaciale électrolyte-mercure,et on peut ainsi tracer la courbe de variation de la tension superficielle électrolyte-Hg en fonction du potentiel appliqué aux gouttes.(Fig 2).



- 1-en absence d'inhibi-
teur
- 2-en présence d'inhibi-
teur anionique
- 3-en présence d'inhibi-
teur cationique
- 4-en présence d'inhibi-
teur non ionisé.

(Fig2) Courbes électrocapillaires du mercure
(d'après ANTRBP0V)

Le maximum de la courbe appelé maximum électrocapillaire correspond au potentiel de charge nulle du mercure.

- . La branche ascendante est la branche positive.
- . La branche descendante est la branche négative.

Un composé donné en s'adsorbant sur le mercure, diminue la tension superficielle γ et provoque un affaissement de la branche positive si les particules du composé sont anioniques chargées négativement, de la branche négative, si elles sont cationiques chargées positivement, ou un aplatissement du maximum si l'inhibiteur s'adsorbe sur une surface non chargée.

Aussi on peut déterminer si un inhibiteur s'adsorbe préférentiellement sur les surfaces chargées positivement, négativement ou non chargées, en traçant la courbe électrocapillaire en l'absence puis en présence d'inhibiteur.

Notons que dans le cas de l'alcool propargylique(18), cette méthode d'étude a permis de mettre en évidence l'influence que peuvent avoir les impuretés présentes, l'alcool pur s'adsorbe beaucoup moins sur le mercure que le produit brut.

On simplifie la représentation de ces phénomènes en prenant comme origine des potentiels ϕ_0 du mercure = 0.

Antropov définit une nouvelle échelle des potentiels: échelle des potentiels permettant de généraliser les observations faites sur l'électrode à gouttes de mercure. Cette échelle tient compte de la valeur du potentiel d'un métal donné par rapport à son potentiel de charge nulle dans la même solution. (Fig 3).

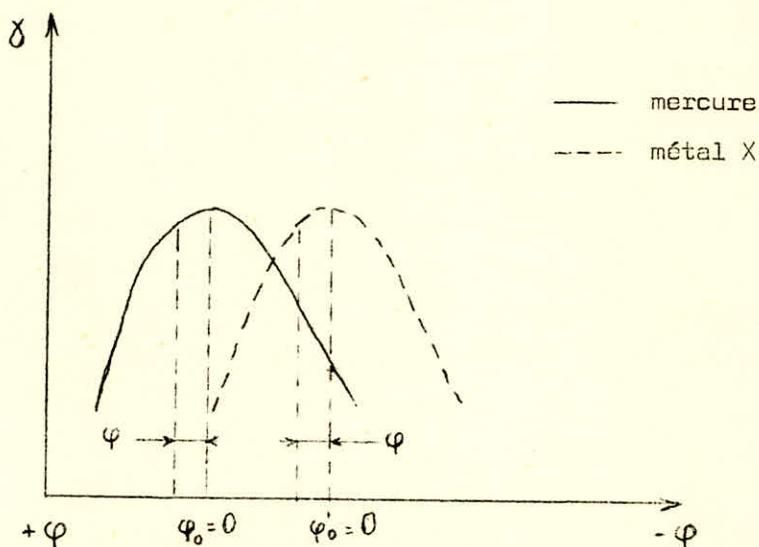


Figure 3 : Courbes électrocapillaires de mercure et d'un métal X

Dans ces conditions, si l'on connaît d'une part la valeur du potentiel de corrosion d'un métal X, et si d'autre part on a déterminé l'action d'un inhibiteur sur la courbe électrocapillaire du mercure pour la valeur φ du potentiel par rapport au maximum φ_0 de la courbe, Antropov suppose que l'étude menée avec le mercure apporte une conclusion valable en ce qui concerne l'adsorption possible du composé sur le métal X.

Il est certain cependant qu'une telle étude fait abstraction des nombreux facteurs intervenant au cours de la corrosion du métal et du comportement chimique de l'inhibiteur introduit dans le milieu corrosif. En particulier, il est nécessaire de tenir compte du facteur chimique représentant la spécificité de l'action du composé à l'égard du métal X.

Ce facteur peut apporter un élément favorable à l'inhibition de la corrosion si des liaisons chimiques se créent à l'interface, il peut au contraire détruire toute possibilité d'adsorption et même accélérer la corrosion, dans certains cas, par formation d'un composé

soluble. C'est le cas de l'acide thioglycolique.

Par conséquent, il est utile de déterminer directement l'action d'un composé à l'interface métal X-solution afin de connaître la résultante effective du facteur d'adsorption sans négliger cependant la composante attraction électrostatique mise en évidence avec le mercure

c) Tracé des isothermes d'adsorption. Mesure des chaleurs d'adsorption.

Une autre méthode proposée par Le Boucher (7) consiste à suivre au cours du temps, la tension superficielle métal-solution corrosive en présence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est adsorbé par le métal, on assiste à une variation de tension superficielle, qui permet de suivre l'adsorption de l'inhibiteur sur le métal dans des conditions réelles de corrosion.

En suivant ces variations de tension superficielle en fonction de la concentration d'inhibiteur à l'équilibre, on déterminera la quantité adsorbée d'inhibiteur par gramme de métal, et l'on tracera l'isotherme d'adsorption.

Le tracé de ces isothermes peut être réalisé par une méthode spectrophotométrique préconisée par ANNAND, HURD et HACKERMAN (2).

Ayant établi au préalable une courbe d'étalonnage, on analysera des prises d'échantillons diluées en employant le pic d'absorption du solvant. Parfois on introduit une substance chromophore avant que les mesures ne soient faites.

Cette analyse faite dans l'U.V. permet de déterminer la quantité d'inhibiteur adsorbé par gramme de métal et de là de tracer l'isotherme d'adsorption. De plus, la connaissance de la chaleur d'adsorption permet d'apporter une preuve supplémentaire de la formation d'une couche adsorbée chimiquement. Une telle détermination peut être établie par une analyse chromatographique en phase gazeuse spécialement adaptée. (2).

d) Méthodes diverses.

De récentes méthodes d'étude des inhibiteurs organiques d'adsorption furent élaborées. Entre autres POLING et EISCHENS (8) utilisent la technique d'observation à l'Infra-Rouge des molécules adsorbées en vue d'étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion.

Cette méthode consiste à analyser le spectre d'absorption I.R d'une poudre de métal avant et après l'inhibition par un composé organique.

Notons que la poudre est transformée en pastille en la passant sous une presse.

Cette technique est complétée par une analyse du spectre de masse de la phase gazeuse.

III-MECANISME D'ACTION DES INHIBITEURS ORGANIQUES EN PHASE LIQUIDE.

Bien que l'accord des chercheurs soit unanime au sujet du mécanisme électrochimique de la corrosion d'un métal plongé dans une solution, les auteurs expriment des points de vue différents lorsqu'ils tentent d'expliquer le mode d'édification de la barrière protectrice formée par un inhibiteur.

Dans la recherche d'inhibiteurs de corrosion, il a longtemps été reconnu que l'adsorption préférentielle d'inhibiteurs organiques interférait avec la réaction entre les espèces corrosives et la surface du métal. D'abord on a cru que cette interférence résultait de l'attraction électrostatique entre les cations et les surfaces cathodiques ou entre les anions et les surfaces anodiques. Cependant on a montré depuis que ce seul concept était insuffisant et ne pouvait être soutenu. C'est ainsi que d'autres types d'adsorption furent considérés.

En 1954, HACKERMAN et MAKRIDES (2) proposèrent le mécanisme de chimisorption en étudiant le pouvoir inhibiteur des amines dans le benzène. Ce mode d'action fut justifié plus tard par ce dernier en étudiant l'adsorption sur de la poudre de fer, de l'éthyl-4-pyridine, l'éthyl-4-pipéridine et du polyvinyl 4-pyridine soumis à des solutions de cyclohexane.

D'autres chercheurs tels que POLING et EISCHEMS (8) opérant avec le nitrite de butyle et l'oxyde azotique, pensent que le mécanisme protecteur implique la chimisorption de l'inhibiteur non à la surface du métal mais à la surface du film d'oxyde. Ceci suggère que l'inhibiteur chimisorbé rend la barrière d'oxyde plus efficace en diminuant le gradient du champ électrique à travers l'oxyde et cela en ralentissant le transfert d'ions par l'intermédiaire de l'oxyde.

Actuellement, dans le cas d'inhibiteurs organiques, la théorie qui semble être admise unanimement est celle de l'adsorption. Il est donc utile de voir les phénomènes d'adsorption plus en détail, de même qu'étudier l'influence particulière de la structure des molécules organiques.

1- Phénomènes d'Adsorption :

Les molécules intérieures et superficielles d'un solide ou d'un liquide ne sont pas dans le même état. Les molécules ou les ions sont soumis au champ de forces des molécules ou ions voisins de la même substance, les attirant vers l'intérieur.

Les molécules superficielles se trouvant au contact d'une part avec leurs voisines de même espèce, et de l'autre par un entourage complètement différent, donnent lieu au phénomène de tension superficielle.

Lorsqu'on plonge un solide dans une solution, le solvant et le soluté ont tendance à s'adsorber sur sa surface pour réduire la tension superficielle. La concentration du soluté dans le solvant est appelée adsorption à la surface du métal.

L'adsorption de telles substances inhibitrices sur les surfaces métalliques suggère la formation de deux types de films (12).

- Un premier film idéal représenté par une couche monomoléculaire compacte de molécules de soluté juxtaposées.

Un deuxième film non idéal représenté par une couche polymoléculaire.

Dans la formation d'un film, trois types de liaison sont mis en jeu (12).

1- Liaisons dues à la fixation des groupements polaires sur les sites actifs d'adsorption de la surface du métal.

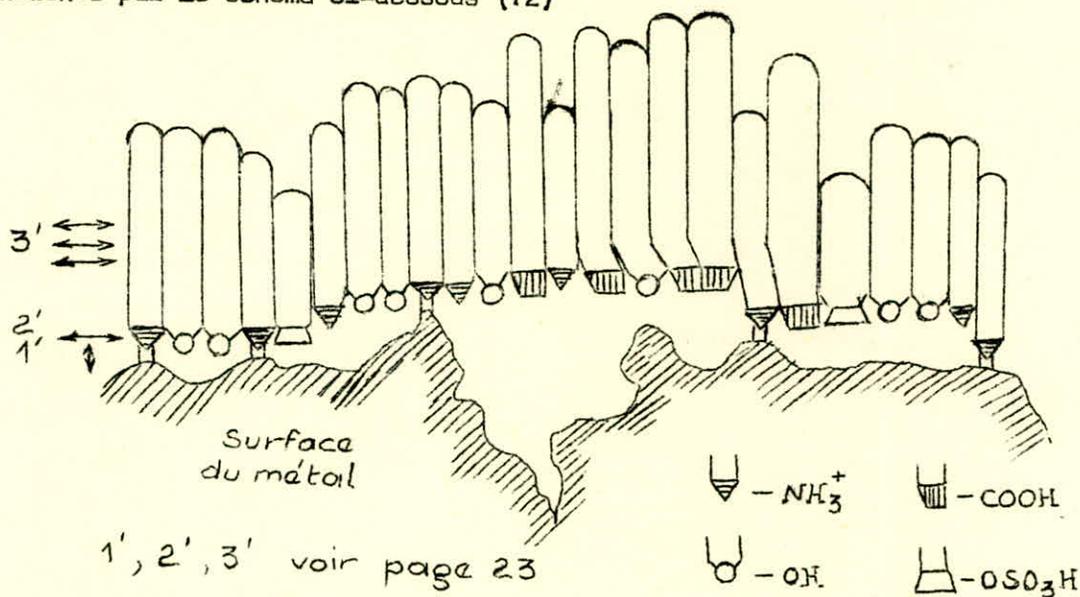
2' Liaisons latérales formées par les groupements polaires des substances adsorbées entre eux ion - ion - ou dipôle - dipôle.

3' Liaisons multiples du type van der Waals résultant de la juxtaposition des groupements non polaires hydrocarbonés des composés adsorbés.

Les liaisons adhésives du type 1' peuvent varier de dipôle en dipôle par interactions ioniques jusqu'à devenir des liaisons covalentes très fortes, dépendant de la nature des sites d'adsorption, de leurs dispositions relatives à la surface et du type du groupement polaire. Ceci conduit à la formation d'une couche monomoléculaire fortement fixée à la surface du métal.

La force relative d'adhésion de ces liaisons et le nombre de sites actifs convenables par unité de surface sont les facteurs importants du mode d'action avec lequel les substances adsorbées adhèrent et déplacent progressivement le solvant ou les espèces préadsorbées.

Un modèle de film idéal monomoléculaire entièrement recouvert est représenté par le schéma ci-dessous (12)



- 1' Liaison adhésives
- 2' Liaisons latérales entre g^{ts} polaires
- 3' Liaisons type van der Waals entre chaînes hydrocarbonées.

Le type décrit précédemment d'adsorption est appelé adsorption chimique ou chimisorption du fait de l'existence de liaisons ioniques et covalentes fortes.

Par ailleurs, le développement des liaisons latérales des types 2' et 3', assure nécessairement un film dense mais poreux. Cependant ces liaisons dépendent notamment des effets stériques dus aux chaînes ramifiées!

Ainsi ces liaisons latérales conduisent à la formation d'un film mixte ou couche polymoléculaire ne pouvant être imperméable à la diffusion de petites espèces comme le ferait un film solide de composés à chaînes droites.

D'une étude faite par Le BOUCHER(7) sur l'adsorption de la tétradécylamine dans HClO_4 0,1 N, il en résulte que les molécules d'inhibiteur organique s'adsorbent à la surface du métal, d'abord en une première couche monomoléculaire ; une partie seulement de ces molécules adsorbées possède une énergie suffisante pour passer à l'état d'adsorption chimique. Ces molécules ainsi adsorbées chimiquement et physiquement en une première couche en contact avec le métal sont responsables de la presque totalité de l'inhibition.

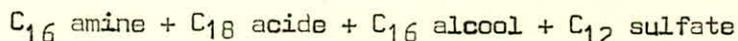
On peut penser que ces molécules forment un écran s'opposant à la dissolution du métal et que celle-ci ne peut plus avoir lieu qu'aux points de la surface restés libres!

Quand la concentration en inhibiteur croît, de nouvelles couches d'adsorption physique se superposent à la première, mais n'étant pas en contact direct avec le métal, ne jouent presque aucun rôle. Cependant la présence de

telles couches polymoléculaires crée localement une concentration élevée en inhibiteur et permet ainsi de parfaire le recouvrement de la surface par la première couche active.

De leurs travaux sur l'adsorption des acides carboxyliques aliphatiques des amines, des alcools et des esters sur l'acier, HACKERMAN et COOK (12) trouvèrent qu'une adsorption spécifique irréversible avait lieu sur deux types différents de sites actifs de surface. Les acides carboxyliques, les alcools et les esters s'adsorbent essentiellement sur les mêmes sites actifs, alors que les amines occupent des sites anioniques distincts. La double adsorption dans le benzène de mélanges de solutions d'acides aminés carboxyliques conduit à une meilleure protection du métal.

CARDWELL et EILERS (20) montrèrent qu'une addition d'un alkyl sulfonate saturé à une solution d'amine augmentait la nature hydrophobe de la surface d'acier dans un milieu d'acide fort, bien que ce sulfonate employé seul n'agisse pas comme un inhibiteur de corrosion. DUNCAN et LEJA (12) utilisant de nombreuses combinaisons d'inhibiteurs trouvèrent qu'un mélange de quatre constituants



donnait une meilleure inhibition que les systèmes à 3 et 2 constituants.

De là, il en résulte que, bien qu'une couche polymoléculaire soit plus poreuse qu'un film monomoléculaire, un épaissement de la couche peut énormément améliorer l'inhibition en augmentant le processus de diffusion des espèces corrosives. Quant une couche polymoléculaire est formée par un mélange d'inhibiteurs, sa porosité est probablement moindre de celle d'une couche analogue formée par un seul agent inhibiteur.

Ainsi les mélanges d'agents exercent probablement une influence synergistique améliorant l'inhibition.

La figure précédente montre que cette couche polymoléculaire se compose d'une couche monomoléculaire diffuse de base formée de molécules non juxtaposées, au-dessus de laquelle vient se superposer un mélange de molécules désordonnées essentiellement fixées par des liaisons du type van der WAALS.

Une des causes de la formation d'une telle couche polymoléculaire est un excès d'ions métalliques à l'interface du solide et du liquide.

Les surfaces métalliques étant toujours quelque peu oxydées au contact de solutions aqueuses inhibées, réagissent en formant des produits métal-inhibiteur, qui sont moins solubles que les métaux oxydés, et des agrégats de molécules adsorbées sous forme de micelles, fixés sur les sites actifs de la surface.

La couche résultant de l'adsorption et de la co-précipitation est généralement une couche polymoléculaire d'agrégats désordonnés, d'inhibiteurs, de produits métal-inhibiteur et molécules d'hydrocarbures. Celle-ci peut néanmoins inhiber la diffusion si l'uniformité, l'épaisseur et la porosité de la couche sont convenables.

Ainsi le type d'interaction existant entre l'inhibiteur et le métal varie dans de larges limites suivant les systèmes envisagés; elle va d'une adsorption de faible énergie, adsorption physique ou physisorption assurée par les forces de van der WAALS, jusqu'à la formation de liaisons chimiques covalentes entre le métal et l'inhibiteur : chimisorption.

Divers facteurs influencent les phénomènes d'adsorption, notamment la structure des molécules organiques utilisées.

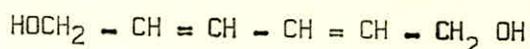
2- Influence de la structure des molécules organiques :

Malgré les résultats observés sur de nombreux inhibiteurs de séries homologues, on ne peut établir une relation ferme entre la structure de la molé-

cule et le pouvoir inhibiteur de la substance. Cependant TRAUBE remarqua en 1891 que pour des séries homologues d'acides gras, le solvant restant le même eau, l'adsorption sur du carbone poreux augmentait en général avec le poids moléculaire. Ce fait peut être interprété en remarquant que la solubilité diminue quand le poids moléculaire augmente ; le soluté présentant moins d'affinité pour le solvant, en présente relativement plus pour le solide adsorbant.

Certains chercheurs (9 - 3) ont essayé de bâtir une théorie à partir du fait que les amines de C_{12} à C_{18} sont des substances plus inhibitrices que les amines à bas carbone, et que les chaînes ramifiées donnent de meilleurs résultats que les chaînes linéaires. HUGEL a pu démontrer inversement que les mercaptans ou sulfures à bas carbone sont plus inhibiteurs que ceux à haut carbone. Il en est de même des aldéhydes et des dérivés acétyléniques.

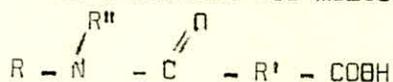
PUTILOVA remarqua que l'acétylène est meilleur inhibiteur que la butyne - diol $HOCH_2 - CH = CH - CH_2 OH$, de même que FRASCH (9) trouva que la butyne - diol est meilleur inhibiteur que l'hexyne - diol



Il semble que le pouvoir inhibiteur des polyalcools augmente avec le nombre de OH ; ainsi le sorbitol ou sorbite $CH_2 OH (CHOH)_4 - CH_2 OH$ est plus efficace que l'érythrol ou érythrite $CH_2 OH - (CHOH)_2 - CH_2 OH$ qui, lui est meilleur inhibiteur que le glycérol ou glycérine $CH_2 OH - CHOH - CH_2 OH$. Toujours par FRASCH, il s'avère que le pouvoir inhibiteur dans l'eau diminue avec le nombre de NH_2 , dans les polyamines ; c'est le cas que l'on observe avec la triéthylène tétramine $(H_2 N - CH_2 - CH_2 - NH - CH_2)_2$ qui est moins efficace que la diéthylène triamine $(H_2 N - C_2 H_4)_2 NH$, de même ce dernier est encore moins bon inhibiteur que l'éthylène di amine $H_2 N - CH_2 - CH_2 - NH_2$.

Par contre dans les huiles animales et végétales, c'est l'inverse qui se produit, à savoir plus il y a de fonctions amines, plus la substance est inhibitrice.

L'influence de la structure des molécules d'acides amidiques



sur l'inhibition de la corrosion fut abordée par STROMBERG (10). Ce dernier rapporte que de légères différences de structures moléculaires par addition d'un groupement méthylène $-\text{CH}_2-$, dans une longue chaîne alkylée n'affectait pas énormément le matériau. Par contre de faibles différences de groupements fonctionnels de la chaîne carbonée entraînaient de plus amples différences d'inhibition.

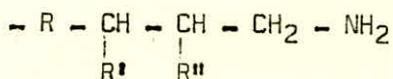
AYERS et HACKERMAN (3) ont pu démontrer que l'accroissement du nombre de groupements méthyles dans la pyridine et ses dérivés augmentait l'inhibition. De même la substitution du méthyl en ortho ou para de l'azote augmentait l'inhibition plus que celle faite en méta. Ceci est dû à priori à l'élévation de la densité électronique de l'azote.

Par ailleurs, ils suggèrent que l'augmentation d'inhibition par la densité électronique de l'azote peut être due : soit à une augmentation du nombre de molécules chimisorbées ; soit à une augmentation du pouvoir inhibiteur des molécules chimisorbées ; soit à l'ensemble de ces deux effets.

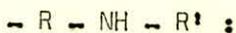
Si l'établissement d'une théorie de l'influence de la structure des molécules sur l'inhibition n'est encore pas possible, on peut néanmoins classer ces résultats.

1- Les amines $-\text{R} - \text{NH}_2$ (12)

efficacité inhibitrice accrue des amines de C_{12} à C_{18}
vis-à-vis des amines de C_2 à C_{10}



pouvoir inhibiteur plus élevé que celui d'amines linéaires



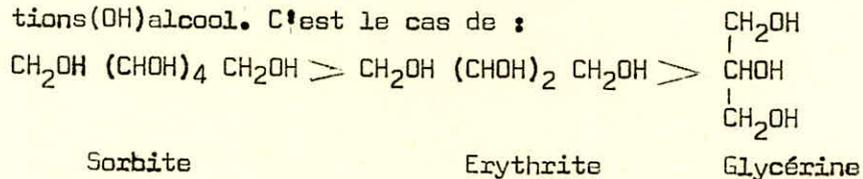
il en est de même pour les amines secondaires.

2- Les mercaptans ou thios ^l : R - SH
 l'efficacité inhibitrice va en diminuant d'un thio à bas carbone à un mercaptan à haut poids moléculaire.

3- Les diols acétyléniques (9) OH - H₂C - (CH = CH)_n - CH₂ - OH
 Il semble que le pouvoir inhibiteur augmenterait avec le nombre de carbones.

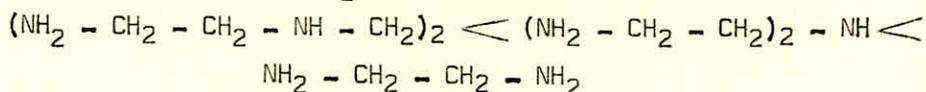
4- Les polyalcools : (9)

Le pouvoir de protection augmente avec le nombre de fonctions(OH)alcool. C'est le cas de :

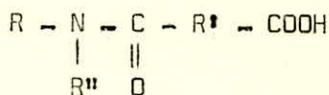


5- Les polyamines aliphatiques : (9)

Dans ce cas le pouvoir inhibiteur diminue avec le nombre de fonctions amines NH₂ comme c'est le cas pour :



6- Les acides amidiques : (10)



Le pouvoir inhibiteur augmente lorsque :

- R varie de C₈ à C₁₂
- R' est en C₂
- R'' est en H probablement

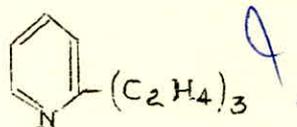
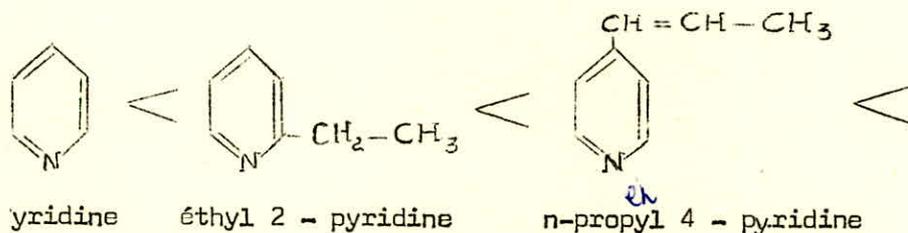
et qu'il n'y a pas de noyaux aromatiques, ni d'insaturation adjacente au groupement polaire dans R'.

C₆ C₆ H₁₁ C₆

7- Les dérivés pyridiniques (3) :

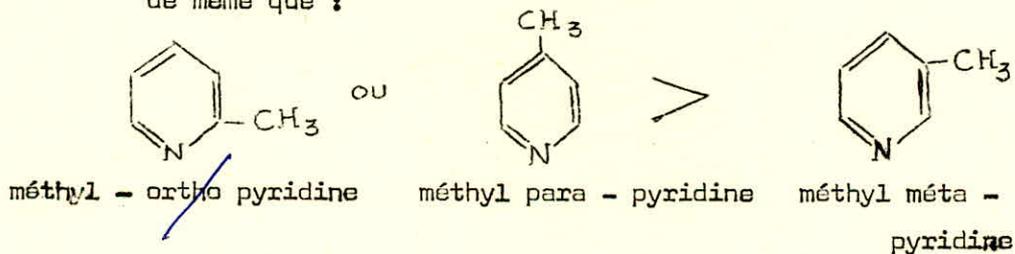
L'efficacité de ces produits augmente avec le nombre de groupements méthyles.

Exemple donné par RIGGS - EVERY (14)



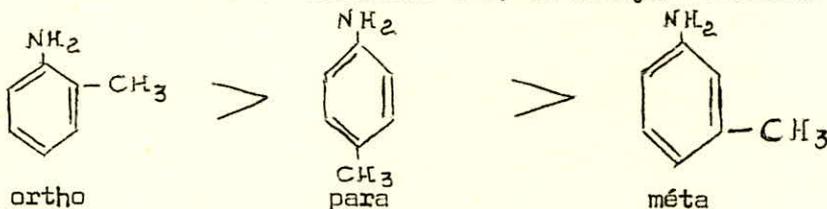
hexyl 2 - pyridine

de même que :

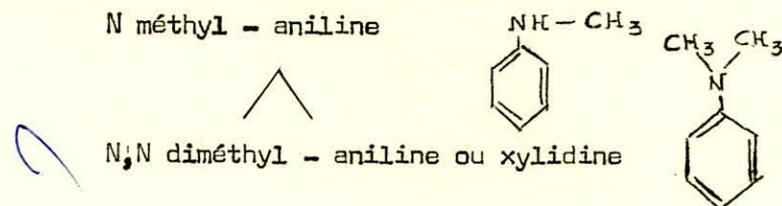


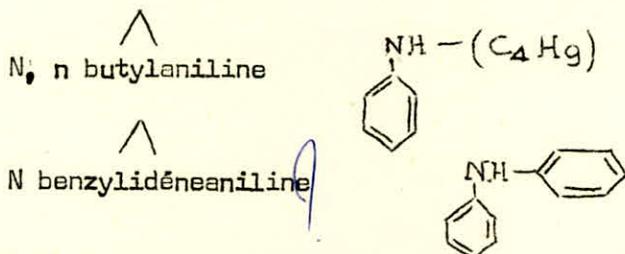
8- Les dérivés cycliques aminés :

- Cas de la toluidine (12) ou méthyl - aniline



- Influence de la longueur de chaîne sur l'aniline (12)





Cependant quelques exceptions à ces règles sont à signaler à savoir :
les alkyls sulfonates, les acides carboxyliques à bas carbone (12).

Ainsi, malgré tous ces résultats, il est difficile d'élaborer une relation entre efficacité et structure moléculaire de l'inhibiteur, car on ne peut étendre des connaissances limitées à de tels systèmes complexes. Ceci est encore aggravé par l'influence d'autres facteurs tels que la concentration, le pH, la température, les impuretés.

Il apparait en définitive que seule une étude précise des mécanismes réactionnels d'une part et de la structure superficielle de la phase métallique pourra permettre de comprendre l'influence des divers facteurs qui interviennent dans le mécanisme d'inhibition.

I N T R O D U C T I O N

L'étude bibliographique précédente montre qu'un très grand nombre de corps sont susceptibles de s'adsorber à une interface métal - solution, mais le mécanisme de ce phénomène reste très mal connu.

Dans ce travail nous nous sommes attachés à préciser les réactions de surface entre un solide métallique et un milieu liquide très simple constitué d'une solution aqueuse d'un composé organique possédant des fonctions alcool, acide ou amine. Nous avons choisi des composés tensio - actifs permettant un dosage rapide des quantités adsorbées par mesure des variations de tension superficielle des solutions (7).

Une réaction en phase hétérogène étant d'autant plus sensible que la surface de contact est grande, nous avons opéré sur des poudres métalliques très fines. Il faut remarquer cependant que l'extrapolation des résultats ainsi obtenus à un solide métallique peu divisé doit être faite avec réserve.

o c o
 o 0
 0 0 0
 0 0 0
 o 0 c
 o

I- PRODUITS UTILISES

1- Solides Métalliques :

Les poudres métalliques suivantes ont été utilisées sans traitement préalable. Elles sont donc recouvertes par une couche d'oxyde dont la structure et l'épaisseur sont fonction du procédé de fabrication, de la température et de la durée de contact avec l'atmosphère

a) Origine :

- Poudre de fer PROLABO :

La poudre de fer utilisée est fabriquée par la société "Produits pour Laboratoires - RHÔNE - POULENC". Cette poudre est oxydée superficiellement, il en résulte que l'adsorption de composés organiques ne se fera pas à la surface du métal lui-même, mais à la surface de la couche d'oxyde.

- Poudre de fer réduit Ph. Helv. V. :

Cette poudre est fournie par la firme "FLUKA . A.G. BUCHS S.G.". Ce fer réduit est pur. Ainsi l'adsorption susceptible de se produire aura lieu à la surface même du métal. Cependant, durant la pesée de l'échantillon, l'exposition à l'air de ce fer réduit, peut entraîner une légère oxydation.

- Poudre de cuivre pur :

La poudre de cuivre pur peu oxydée est fournie par les "Laboratoires du BOIS de BOULOGNE" (B.L.B.).

- Poudre de Zinc pur :

Ce zinc pur en poudre oxydé superficiellement est fourni par "The British Drug Houses L.T.D. (B.D.H.)".

b) analyse granulométrique :

La principale caractéristique de ces poudres réside dans la connaissance de leur diamètre moyen. Celui-ci sera déterminé par une analyse granulométrique.

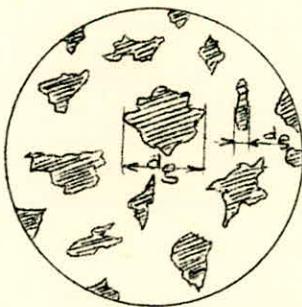
La méthode employée consiste à prendre un échantillon de poudre que l'on place sous un microscope et l'on mesure les particules par visée micrométrique.

Les particules étant de forme irrégulière, on choisit une direction de mesure et l'on prend la plus grande dimension dans cette direction. La précision de cette mesure de diamètre moyen dépend essentiellement du nombre de particules mesurées. figure : 1.

Cette méthode a été choisie en raison de la faible quantité de poudre utilisée et de la bonne représentativité de l'échantillon obtenue avec ces résultats.

En effet les autres méthodes utilisant la vitesse terminale de chute libre ou de sédimentation ou le tamisage, nécessitent une assez grande quantité de produit ^{qu} ne peut plus être utilisée par la suite en raison des impuretés qu'il contient.

Les résultats des diamètres moyens de chaque poudre sont consignés dans le tableau I.



direction de mesure
Figure : 1
Mesure de particules par visée micrométrique.
(d_g = diamètre de grain).

Poudres	diamètre moyen d_m en μ	Aspect des poudres au microscope
Fer Prolabo	7 ± 1	poudre frittée à arêtes prismatiques
Fer réduit Ph. Helv. V.	≈ 30	poudre frittée formes arrondies
Cuivre pur	≈ 60	forme d'aiguilles contours échancrés
Zinc pur	3 ± 1	poudre frittée formes sphériques

Tableau I : Résultat des ϕ moyens

c) Mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote :

La surface spécifique d'un échantillon de fer PROLABO, mesurée suivant la méthode de B.E.T. (21), est inférieure à $10 \text{ m}^2/\text{g}$

2- Réactifs organiques :

Un tableau récapitulatif des réactifs organiques a été établi tout en indiquant leur spécificité et leur provenance. Tableau II.

II- MODE OPERATOIRE

1- Protocole d'adsorption :

La méthode utilisée consiste à peser, dans un erlen de 100 cm^3 propre et sec, une masse de 1 g. de poudre métallique, à laquelle on ajoute 50 cm^3 de solution organique de concentration connue.

L'ensemble est agité dans un bain thermostaté à 25°C jusqu'à obtention de l'équilibre (constaté par l'obtention d'une tension superficielle constante). Une agitation de 10 mn est suffisante.

On laisse décanter la solution durant 5 mn. Celle-ci étant terminée, on prélève environ 40 cm^3 de solution surnageante exempte de poudre métallique. On mesure la tension superficielle de cette solution.

2- Dosage des quantités adsorbées :

La tension superficielle d'un mélange binaire est fonction de la concentration en soluté (22). La connaissance des courbes tension superficielle - concentration du soluté permet de connaître la teneur en soluté d'un mélange inconnu.

a) Obtention des courbes d'étalonnage :

α - Appareil :

Les mesures de tensions superficielles sont faites à l'aide du tensiomètre "DU NOÛY" de type K 8600 avec réservoir thermostaté de type 8600 T construit par la firme "A. KRÜSS - OPTISCH - MECHANISCHE WERKSTÄTTEN - HAMBURG 39"

Toutes ces mesures ont été faites à une température de 25°C.

. Etalonnage du tensiomètre "DU NOÛY" :

Pour cela deux substances étalons ont été choisies :

- du benzène R.P. pour analyses "PROLABO"
- de l'acétone R.P. pour analyses "PROLABO"

Le Hand Book (23) donne comme valeurs de tension superficielle respectivement :

28,9 dynes/cm à 20°C pour le benzène (air).
et 55,45 dynes/cm à 25°C pour une solution d'acétone à 5 %

Les valeurs expérimentales trouvées sont de :

28,85 dynes/cm à 20°C pour le benzène (air).
et 55,40 dynes/cm à 25°C pour la solution d'acétone à 5 %

β - Précautions opératoires :

--> Adsorption sur le verre :

Un essai d'adsorption de produits organiques sur le verre d'une pipette a été effectué.

Cet essai consiste à mesurer la tension superficielle d'un échantillon de solution, la première fois versé directement dans la cuvette du tensiomètre γ_1 , la seconde fois prélevé avec une pipette de 25 cm³ γ_2 .

La solution utilisée pour ce test est une solution de glycérine en concentration 10⁻³ molaire, portée à 25°C dans un bain thermostatique. On ne

constate aucune différence sensible entre les deux mesures.

-> Les solutions de composés organiques sont préparées en employant de l'eau distillée bouillie et de conductivité spécifique inférieure à 10^{-6} μmhos

-> Il est à noter que le vieillissement de certaines solutions entraîne une variation de la tension superficielle .

Ce phénomène peut être expliqué par une absorption d'anhydride carbonique CO_2 dans la solution.

En effet, dans une solution fraîchement préparée, on fait barboter, durant 15 mn un courant gazeux de CO_2 . Cette solution est ensuite portée à 25°C dans le bain thermostatique, puis l'on mesure sa tension superficielle.

Une solution de glycérine en concentration 10^{-1} molaire (M) a fait l'objet de cet essai.

- Glycérine 10^{-1} M fraîchement préparée :
= 71,85 dynes/cm à 25°C .
- Glycérine 10^{-1} M après barbotage de CO_2 :
= 66 dynes/cm à 25°C .
- Glycérine 10^{-1} M vieille d'une semaine :
= 66,5 dynes/cm à 25°C

On remarque donc une variation notable d'environ 5 dynes/cm.

Ce phénomène nous a alors conduits à travailler le plus rapidement possible, avec des solutions fraîchement préparées.

L'influence du gaz carbonique peut être éliminée par barbotage d'un courant d'azote dans la solution durant environ 1 heure, à un débit de 3 à 4 bulles/seconde.

En effet, l'essai fait avec la solution de glycérine 10^{-1} M donne une tension superficielle de :

$$\gamma = 70,3 \text{ dynes/cm.}$$

Les résultats des mesures des tensions superficielles en fonction des concentrations sont consignés dans le tableau III . Les courbes d'étalonnage correspondantes sont représentées par les figures 2, 3, 4, 5, 6 et 7.

b) Détermination des quantités adsorbées

En reportant la valeur de γ de la solution après contact avec la poudre métallique, sur la courbe d'étalonnage, on déduit la concentration d'équilibre, et de là la quantité adsorbée en mole par gramme de solide.

Soit C_i = concentration initiale de la solution en mole/l.

C_e = concentration à l'équilibre en mole/l.

La quantité X adsorbée s'écrira :

$$X = \frac{C_i - C_e}{1000} \cdot 50 = \frac{C_i - C_e}{20} \quad \text{en mole}$$

L'utilisation d'un gramme de poudre métallique donne une adsorption spécifique $\frac{X}{m}$ exprimée en mole/gramme.

La connaissance de C_e et de $\frac{X}{m}$ correspondant nous permet de tracer l'isotherme d'adsorption du composé organique employé.

3- Mesures du pH :

Les mesures du pH sont faites potentiométriquement à l'aide d'une électrode de verre associée à une électrode au calomel saturé (pHmètre "HEITO") Les résultats de ces mesures sont portés dans le tableau IV

4- Recherche des cations métalliques dans la solution :

L'étude de la formation des complexes superficiels n'est possible que si la surface du solide n'est pas perturbée par des réactions de dissolution. Nous avons donc recherché systématiquement dans le liquide surnageant la présence de cations métalliques.

- Cations Fe^{+++} et Fe^{++} :

. Le fer Fe^{+++} est caractérisé par le thiocyanate d'ammonium $NH_4 SCN$ (13). La présence de ce cation dans la solution organique donne une coloration brune au thiocyanate.

La limite de sensibilité de ce réactif est de 3 p.p.m

. Le fer Fe^{++} est caractérisé par une solution alcoolique d'ortho - phénantroline à 2 %. En présence de Fe^{++} le réactif prend une coloration rouge (13). La limite d'identification par l'ortho - phénantroline est fixée à 0,5 p.p.m.

- Cations Cu^{++} et Cu^+ :

Le réactif utilisé est la dithizone ou diphenyl - thiocarbazone $C_6H_5 - N = N - CS - NH - NH - C_6H_5$ (14) aussi bien pour caractériser le Cu^{++} que le Cu^+ .

Suivant la gamme de pH de la solution, l'indicateur prend une coloration différente. Ainsi pour caractériser Cu^+

à pH = 1, le réactif devient violet

à pH = 7, celui-ci devient brun rougeâtre.

Pour l'identification de Cu^{++}

à pH = 1, l'indicateur devient rouge-violet.

à pH = 7, il devient brun jaunâtre.

La solution à analyser sera neutralisée par une base si celle-ci est acide. De cette manière, en présence de cuivre, la solution à 0,002 % de dithizone dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 , deviendra soit brune rougeâtre si on est en présence de Cu^+ , soit brune jaunâtre si le cation est du Cu^{++} .

La limite de sensibilité de ce réactif est de 0,03 μg de cuivre.

- Cation Zn^{++} :

En présence de Zn^{++} , la dithizone à 0,002 % dans CCl_4 devient rouge, le pH étant compris entre 4,0 et 5,0

Limite de sensibilité : 0,06 μg

III- RESULTATS :

1- Etude comparée de différents composés organiques :

Les mesures d'adsorption des composés organiques employés sont rapportées dans le tableau récapitulatif IV.

L'observation de ce tableau permet de déterminer les composés répondant à nos exigences ;

- Pas de modification de la surface par dissolution du métal.
- Variation de tension superficielle donc possibilité d'adsorption.

C'est le cas de la glycérine $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$, de la mono et la tri-éthanolamine avec le fer PROLABO, de l'alcool isobutylique, de l'acide n-butyrique, de la triéthylamine et de la monoéthanolamine avec le cuivre, de la monoéthanolamine avec le fer réduit.

Par contre d'autres composés ne semblent pas s'adsorber. C'est le cas de la triéthylamine N $(\text{C}_2 \text{H}_5)_3$ en concentration 10^{-2} M au contact du fer PROLABO,

de la triéthanolamine N $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH})_3$ en concentration 10^{-2} M avec le fer réduit et le cuivre, de l'acide n-butyrique $3,52 \cdot 10^{-2}$ M (0,31 %) et de l'alcool n-butylique $3 \cdot 10^{-2}$ M avec le cuivre.

2. Etude des isothermes d'adsorption :

Nous avons étudié avec plus de précision l'adsorption de la triéthanolamine et de la monoéthanolamine. La glycérine n'a pas fait l'objet du tracé d'isotherme en raison de sa tension superficielle très voisine de celle de l'eau distillée rendant tout dosage peu précis.

a) isotherme d'adsorption de la triéthanolamine :

La figure 8 représente l'isotherme d'adsorption de la triéthanolamine sur une poudre de fer PROLABO.

La figure 8' montre que cette isotherme suit dans l'intervalle de concentrations 1 M - $5 \cdot 10^{-2}$ M, la relation de FREUNDLICH

$$\frac{X}{m} = k \cdot C_e^n$$

En effet, nous obtenons une relation linéaire du type

$$\log \frac{X}{m} = n \log C_e + \log k$$

d'où l'on tire :

$$n = 0,95 \quad \text{et} \quad k = 0,0426$$

La relation de FREUNDLICH s'écrit :

$$\frac{X}{m} = 0,0426 \cdot C_e^{0,95}$$

Equation de la courbe d'adsorption pour $5 \cdot 10^{-2} \text{M} < C_e < 1 \text{M}$

X en mole

m en gramme

C_e en moles/l

b) isotherme d'adsorption de la monoéthanolamine :

L'isotherme d'adsorption de la monoéthanolamine sur le fer PROLABO est représentée par la figure 9.

En portant le logarithme à base 10 de $\frac{X}{m}$ en fonction du logarithme de C_e , on obtient une droite vérifiée dans l'intervalle de concentrations suivant ; figure 9' :

$$10^{-5} \text{ M} < C_e < 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

L'adsorption suit là encore la relation de FREUNDLICH avec les constantes :

$$n = 0,46 \quad \text{et} \quad k = 0,01$$

L'équation de la courbe d'adsorption de la monoéthanolamine pour

$$10^{-5} \text{ M} < C_e < 5 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \text{s'écrit :}$$

$$\boxed{\frac{X}{m} = 0,01 \cdot C_e^{0,46}}$$

3- Interprétation :

L'allure des isothermes semble indiquer une adsorption de type physique, le nombre de molécules fixées étant une fonction croissante de la concentration à l'équilibre dans les deux cas étudiés.

D'autre part, nous observons dans le cas de la triéthanolamine une diminution de pH après contact avec le solide divisé. Ce qui permet d'envisager la possibilité d'une réaction chimique superficielle avec libération d'ions H^+ suivie d'un recouvrement en couches polymoléculaires.

Il est intéressant de constater par observation des tableaux IV, V, VI,

que la triéthanolamine ne s'adsorbe pas sur le fer réduit. La formation de complexes superficiels serait due à la couche d'oxyde. La monoéthanolamine par contre s'adsorbe indifféremment sur les deux types de solides.

La possibilité d'une précipitation d'hydroxyde ferreux au niveau du solide ne doit cependant pas être exclue étant donné le pH fortement alcalin du milieu utilisé. La couche d'hydroxyde serait alors responsable des propriétés adsorbantes.

C O N C L U S I O N

La formation de composés d'adsorption à l'interface métal - solution dépend de nombreux paramètres : nature du support, pH de la solution, température.

L'influence de ces différents facteurs doit être précisée notamment en faisant varier la structure superficielle du métal par des prétraitements appropriés, ainsi que par des mesures de stabilité des complexes superficiels obtenus.

Tableau IV : Résultats des essais d'adsorption.

Métal		Composé Organique	Concentration Initiale	pH Initial	pH Final	% Initial	% Final	Couleur Solution Finale		Recherche du Cation
								1 heure après	48 jours après	
Fer Prelabe en Poudre	500 mg	Glycérine	$10^{-4} M.$	4,50	6,50	71,85	71,95	incoloré	incoloré	absence de Fe^{+++} , Fe^{++}
	500 mg		1 M.	3,45	4,40	72,15	71,95	incoloré	incoloré	absence de Fe^{+++} , Fe^{++}
	500 mg	Acide n-Butyrique	$10^{-4} M.$	2,82	4,40	57	57	incoloré	brun	Fe^{+++}
	1 g	Glycine	$10^{-4} M.$	5,21		67,3		brun	rouille	Fe^{+++}
	1 g	Acétylacétone	$10^{-4} M.$	4,76		62,9		brun	rouille	Fe^{+++}
	1 g	Alcool n-Butylique	$3 \cdot 10^{-2} M.$	5,70	9,10	65,5		jaunâtre	rouille	Fe^{+++}
	1 g	Alcool iso-Butylique	$3 \cdot 10^{-2} M.$	5,62	8,65	65,5		jaune	rouille	Fe^{+++}
	1 g	Triéthylamine	$10^{-4} M.$	11,55	11,27	62	62	incoloré	incoloré	absence de Fe^{+++} , Fe^{++}
	1 g	Triéthanolamine	$10^{-4} M.$	10,90	10,70	70,8	71,85	incoloré	incoloré	absence de Fe^{+++} , Fe^{++}
Fer Réduit M. Melv. V.	2 g	Acide n-Butyrique	$3,52 \cdot 10^{-4} M. (200)$	3,05		65		brun	rouille	Fe^{+++}
	1 g	Triéthanolamine	$10^{-4} M.$	10,90		70,8	70,8	incoloré	incoloré	absence de Fe^{+++} , Fe^{++}
	1 g	Monoéthanolamine	$10^{-4} M.$	10,48	10,50	70,4	71,8	incoloré	incoloré	absence de Fe^{+++} , Fe^{++}
Cuivre en Poudre	1 g	Acétylacétone	$10^{-4} M.$	4,76		62,9		bleu-grisâtre	bleu pâle	Cu^{2+}
	500 mg	Acide n-Butyrique	$10^{-4} M.$	2,82	3,25	57	58,4	incoloré	incoloré	Cu^{++} , Cu^{+}
	1 g		$3,52 \cdot 10^{-4} M. (200)$	3,05	3,85	65	65	incoloré	incoloré	Cu^{++} , Cu^{+}
	1 g	Triéthylamine	$10^{-4} M.$	11,35	11,12	62	66,4	incoloré	incoloré	Cu^{++}
	1 g	Triéthanolamine	$10^{-4} M.$	10,90	10,80	70,8	70,8	incoloré	incoloré	Cu^{++}
	1 g	Monoéthanolamine	$10^{-4} M.$	10,48	10,45	70,4	71,7	incoloré	incoloré	absence de Cu^{++} , Cu^{+}
	1 g	Alcool n-Butylique	$3 \cdot 10^{-2} M.$	5,70	6,32	65,5	65,5	incoloré	incoloré	Cu^{++} , Cu^{+}
	1 g	Alcool iso-Butylique	$3 \cdot 10^{-2} M.$	5,62	6,35	65,5	64,1	incoloré	incoloré	Cu^{+}
Zinc en Poudre	500 mg	Acide n-Butyrique	$10^{-4} M.$	2,82	6,48	57	70	blanchâtre	incoloré	Zn^{++}
	1 g		$3,52 \cdot 10^{-4} M. (200)$	3,05	6,40	65	71,4	blanchâtre	blanchâtre	Zn^{++}
	1 g	Glycine	$10^{-4} M.$	5,21	8,80	67,3	72,2	incoloré	blanchâtre	Zn^{++}

900A68
1956 p. 122

Tableau II :

. Liste des Réactifs Organiques .

Composé Organique	Formule	Masse Moléculaire	Pureté	Origine
Glycérine	$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$	92,09	pure distillée	Laboratoires du Bois de Boulogne
Acide n-butyrique	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	88,11	pur	The British Drug Houses L.T.D.
Alcool n-butylique	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	74,12	pur pour chromatographie	E. Merck A.G. Darmstadt
Alcool iso-butylique	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$	74,12	pur	Laboratoires du Bois de Boulogne
Acétylacétone	$(\text{CH}_3\text{CO})_2 \text{CH}_2$	100,12	pur pour chromatographie	E. Merck A.G. Darmstadt
D.L. Alanine CHR	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$	89,1	pure	Fluka A.G. Buchs S.G.
Glycine (glycocolle)	$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	75	pure	Fluka A.G. Buchs S.G.
Triéthylamine	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	101,19	pure	The British Drug Houses L.T.D.
Triéthanolamine	$\text{N}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH})_3$	149,19	Technique	The British Drug Houses L.T.D.
Monoéthanolamine	$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	61,09	pure	Laboratoires du Bois de Boulogne
Pyridine		79	pure 115-117	Laboratoires du Bois de Boulogne
Acide Succinique	$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	118,09	pur	The British Drug Houses L.T.D.

Tableau III : Courbes
d'Etalonnage :

Mesures de Tensions Superficielles en
fonction de la Concentration.

		Tension Superficielle (dynes/cm.)					
Composés Organiques	Concentrations en moles/l.	1 M.	10^{-1} M.	10^{-2} M.	10^{-3} M.	10^{-4} M.	10^{-5} M.
	Glycérine		72,15	71,85	71,8	71,7	69,3
Triéthanolamine		52,5	65,8	70,3	71,3	71,4	71,5
Monoéthanolamine		51,6	64,2	70,4	71,6	71,8	71,9
Pyridine		59,2	62,5	66,5	68	69,6	71
Acide Succinique		67,8	71,2	72,1	72,4	72,45	72,5
Acide n-Butyrique		51	57	67,6	68,9	69,3	63,2

N.B: Les autres produits (Tableau II) n'ont pas fait l'objet d'étude
systématique $\gamma = f(C)$.

Tableau V :

Résultats des Mesures faites sur la
Triéthanolamine - Poudre de fer Prolabo.

Concentration initiale C_i (mole/l.)	$10^{-3} M.$	$5 \cdot 10^{-3} M.$	$10^{-2} M.$	$10^{-1} M.$	$5 \cdot 10^{-1} M.$	$1 M.$
γ initial (dynes/cm.)	71,3	70,6	70,3	65,8	57,5	52,5
pH initial	8,95	10,2	10,9	11,4	11,85	12,2
γ final (dynes/cm.)	71,95	71,90	71,85	67,5	61,5	57
pH final	8,91	10,1	10,7	11,22	11,6	11,8
Concentration d'équilibre C_e (mole/l.)	0	≈ 0	$10^{-8} M.$	$5 \cdot 10^{-2} M.$	$2,7 \cdot 10^{-1} M.$	$5,25 \cdot 10^{-1} M.$
$\log C_e$	$-\infty$	$-\infty$	-8	$\bar{2},699 = -1,301$	$\bar{1},431 = -0,569$	$\bar{1},72 = -0,28$
$\frac{x}{m}$ Adsorption Spécifique (mole/g.)	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$2,375 \cdot 10^{-2}$
$\log \frac{x}{m}$	$\bar{5},699 = -4,301$	$\bar{4},398 = -3,602$	$\bar{4},699 = -3,301$	$\bar{3},398 = -2,602$	$\bar{2},061 = -1,939$	$\bar{2},376 = -1,624$

Tableau VI :

Résultats des Mesures faites sur la
Monoéthanolamine - Poudre de fer Prolabo

Concentration Initiale C_i (mole/l.)	$10^{-3} M.$	$10^{-2} M.$	$10^{-1} M.$	$1 M.$
γ initial (dynes/cm.)	71,6	70,4	64,2	51,6
pH initial	8,85	10,48	11,05	12,1
γ final (dynes/cm.)	71,95	71,5	66,7	59,4
pH final	8,80	10,50	11,02	12
Concentration d'équilibre C_e (mole/l.)	$10^{-5} M.$	$1,58 \cdot 10^{-3} M.$	$5 \cdot 10^{-2} M.$	$2,5 \cdot 10^{-1} M.$
$\log C_e$	-5	$\bar{3},198 = -2,802$	$\bar{2},699 = -1,301$	$\bar{1},398 = -0,602$
$\frac{x}{m}$ Adsorption Spécifique (mole/g)	$5 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,75 \cdot 10^{-2}$
$\log \frac{x}{m}$	$\bar{5},699 = -4,301$	$\bar{4},623 = -3,377$	$\bar{3},398 = -2,602$	$\bar{2},574 = -1,426$

γ dynes/cm.

Figure 2:

Courbe d'étalonnage
de la Glycérine à 25°C.

γ dynes/cm

$\gamma = f(\log C)$
Figure 2:

75

70

65

60

-5

-4

-3

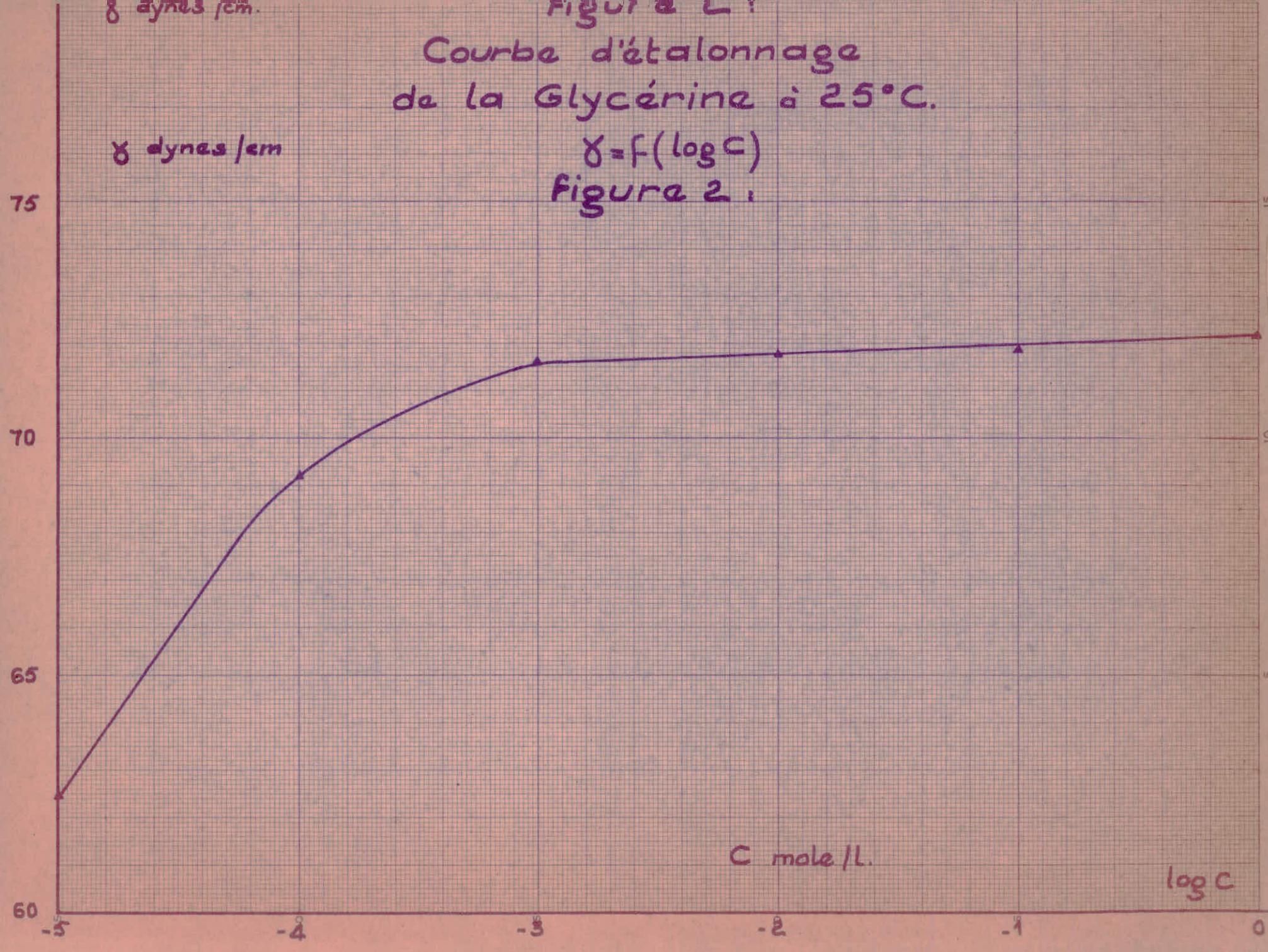
-2

-1

0

C mole/l.

log C



γ dynes/cm.

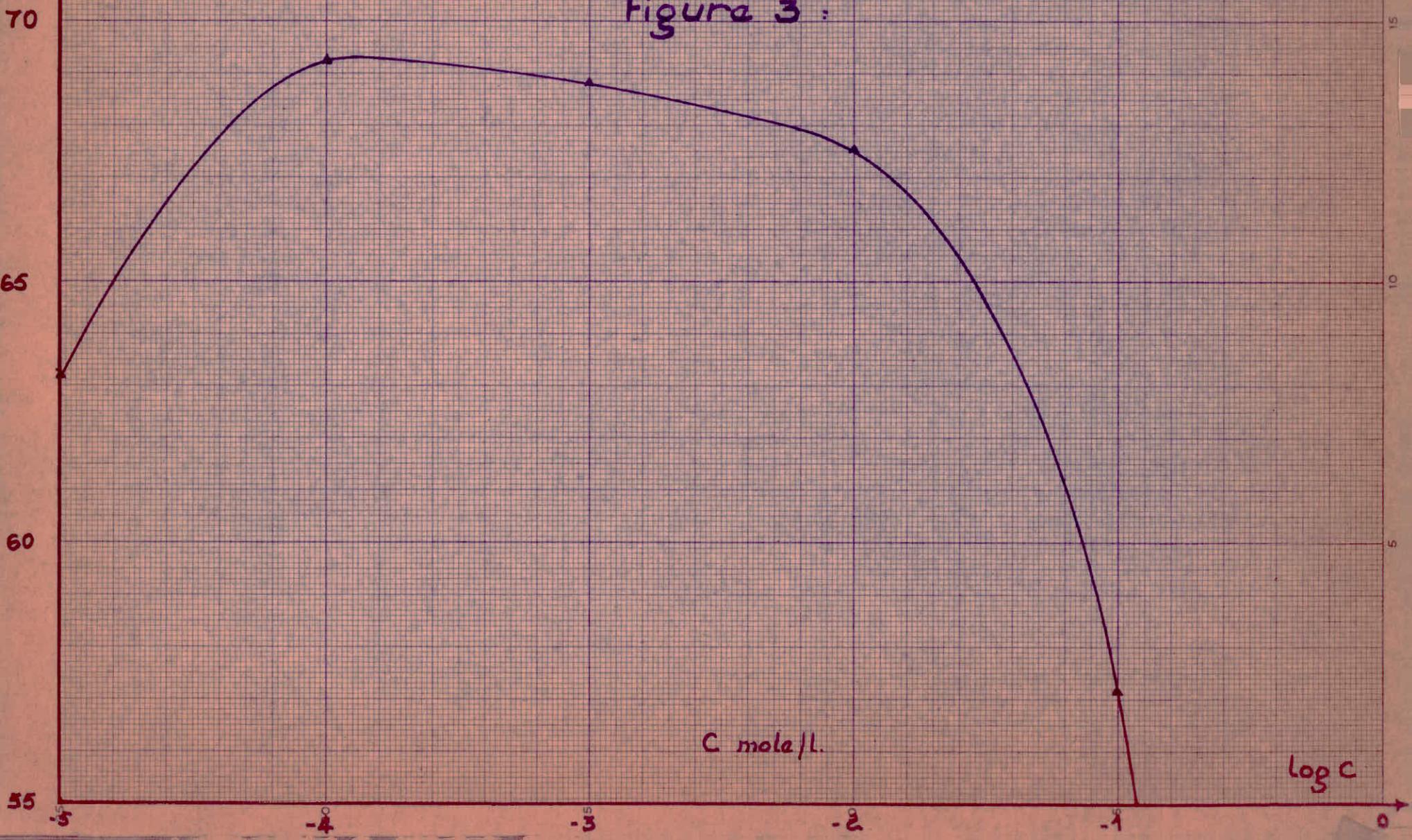
Figure 3 :

Courbe d'étalonnage
de l'Acide n-Butyrique à 25°C.

γ dynes/cm

$$\gamma = f(\log C)$$

Figure 3 :



C mole/l.

$\log C$

γ dynes/cm

γ dynes/cm

Figure 4 :
Courbe d'étalonnage
de la Pyridine à 25°C.

$\gamma = f(\log C)$
Figure 4.

70

65

60

55

-5

-4

-3

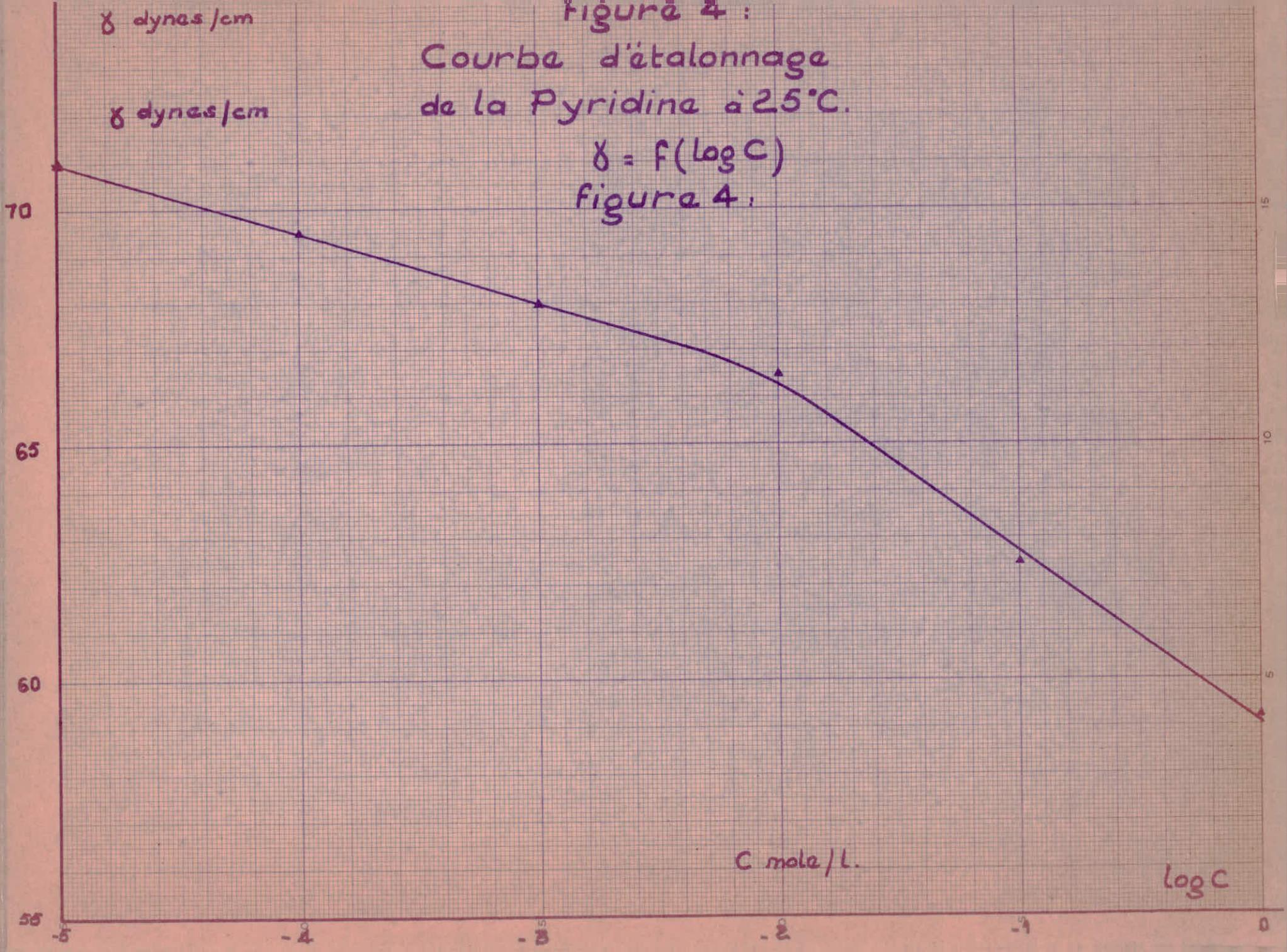
-2

-1

0

C mole/l.

log C



γ (dynes/cm)

Figure 5:

Courbe d'étalonnage
de l'Acide Succinique à 25°C.

γ dynes/cm

$$\gamma = f(\log C)$$

Figure 5:

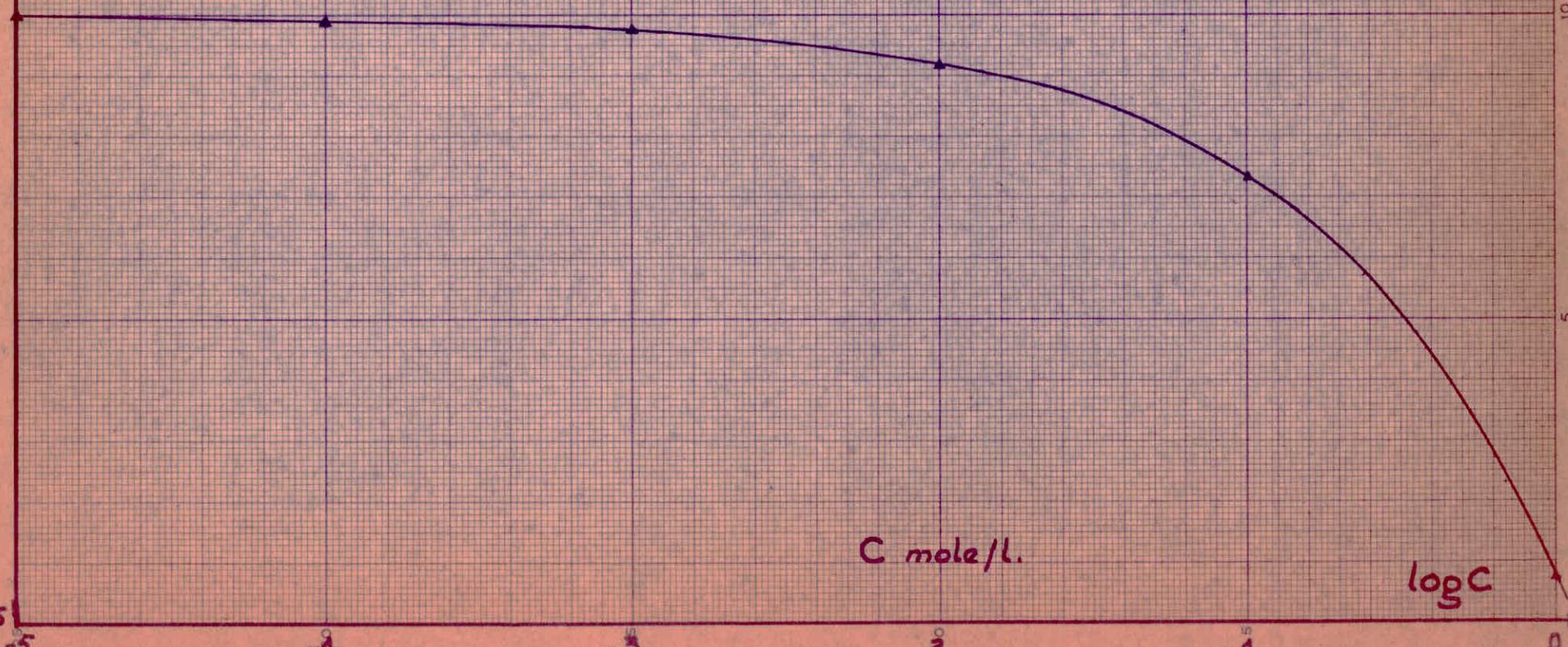
75

70

67,5

C mole/l.

log C

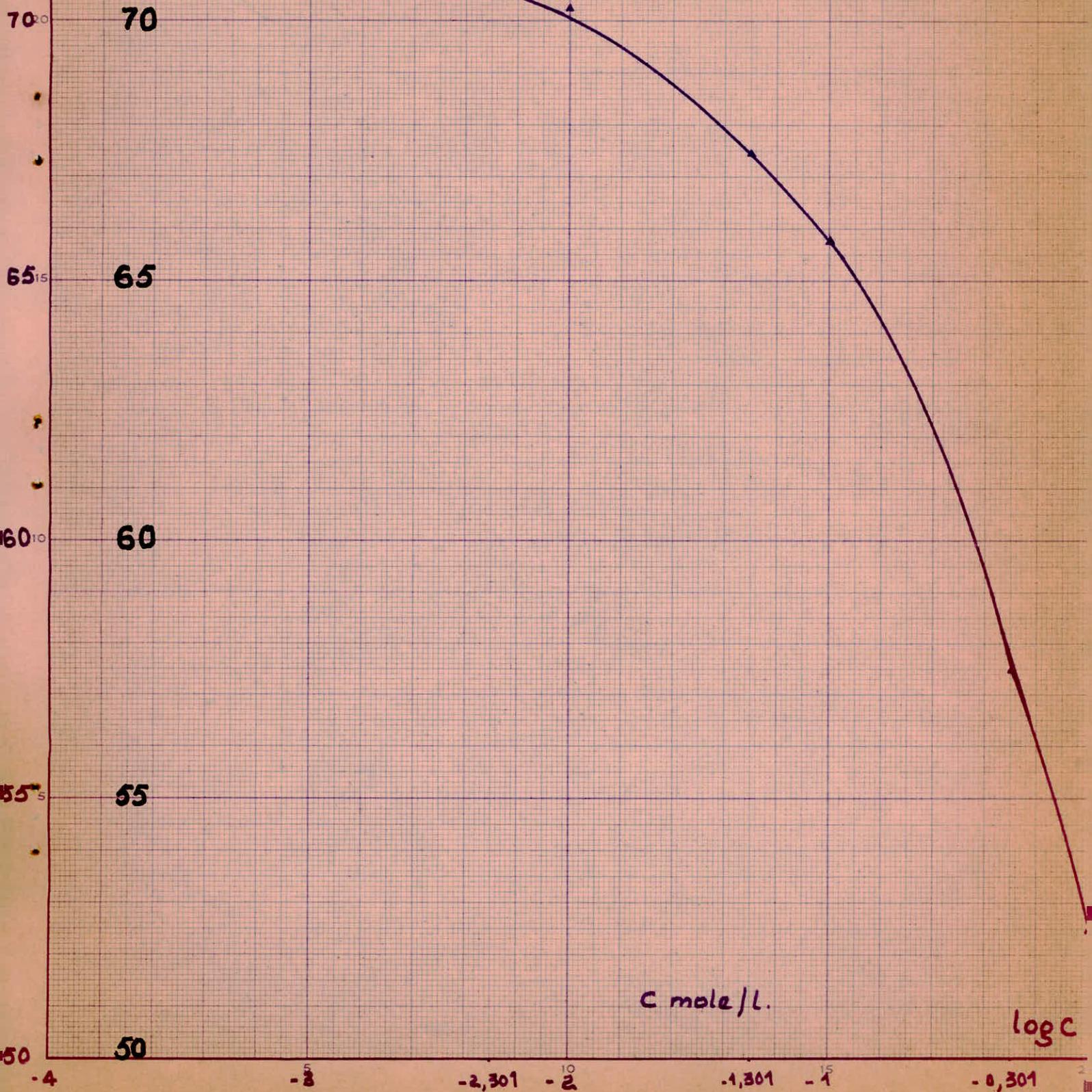


γ dynes/cm

Figura 6 :

Courbe d'étalonnage
de la Triéthanolamine à

25°C. $\gamma = f(\log C)$

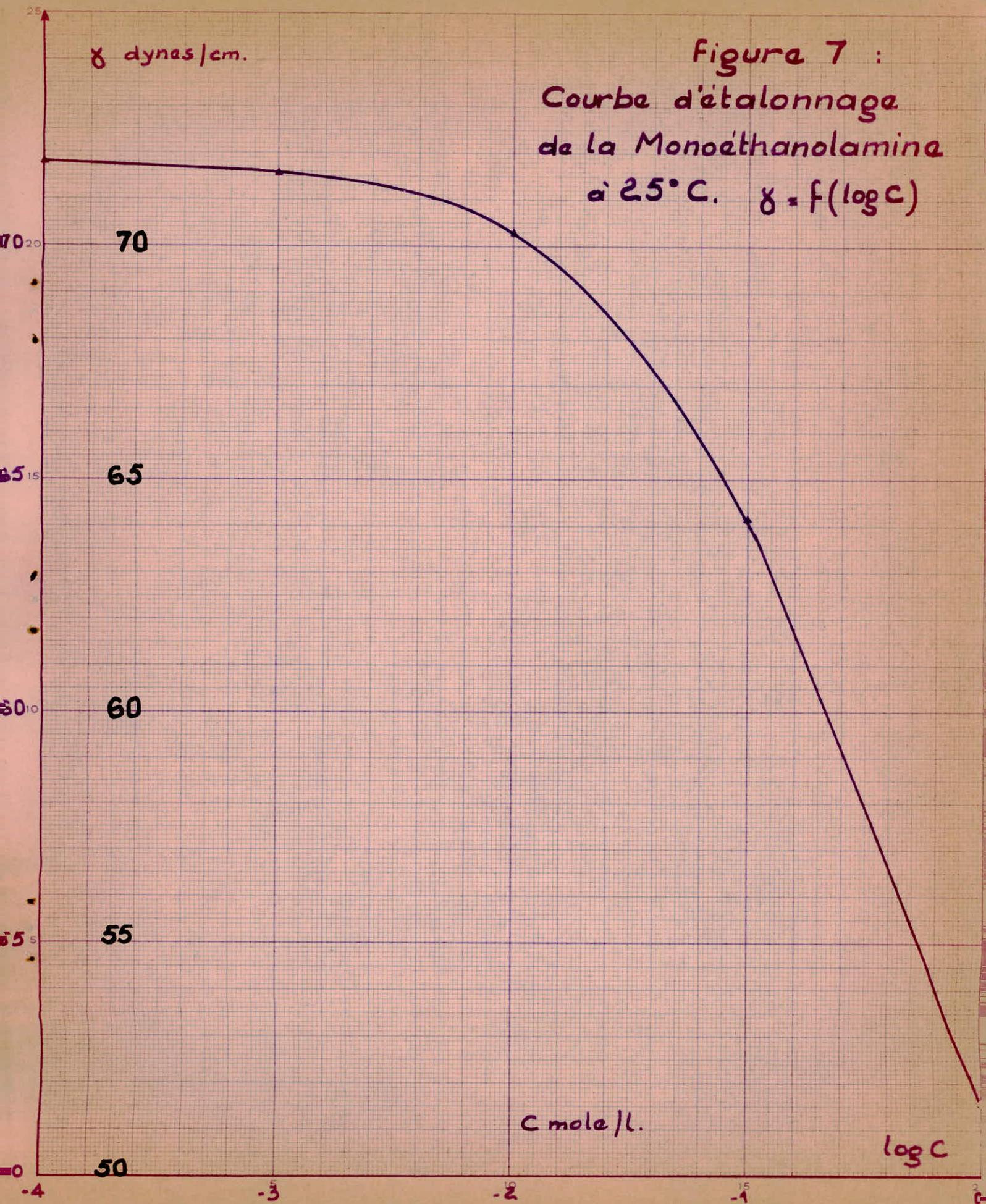


C mole/l.

$\log C$

γ dynes/cm.

Figure 7 :
Courbe d'étalonnage
de la Monoéthanolamina
à 25°C. $\gamma = f(\log C)$



C mole/l.

$\log C$

$\frac{X}{m}$ mole / g.

Figure 8 :

Isotherme d'Adsorption de la
Triéthanolamine sur la poudre de fer Prolabo
à 25°C.

$\frac{X}{m}$ mole / g

Figure 8 :

0,03

0,02

0,01

0,005

0

0,05

0,1

0,2

0,3

0,4

0,5

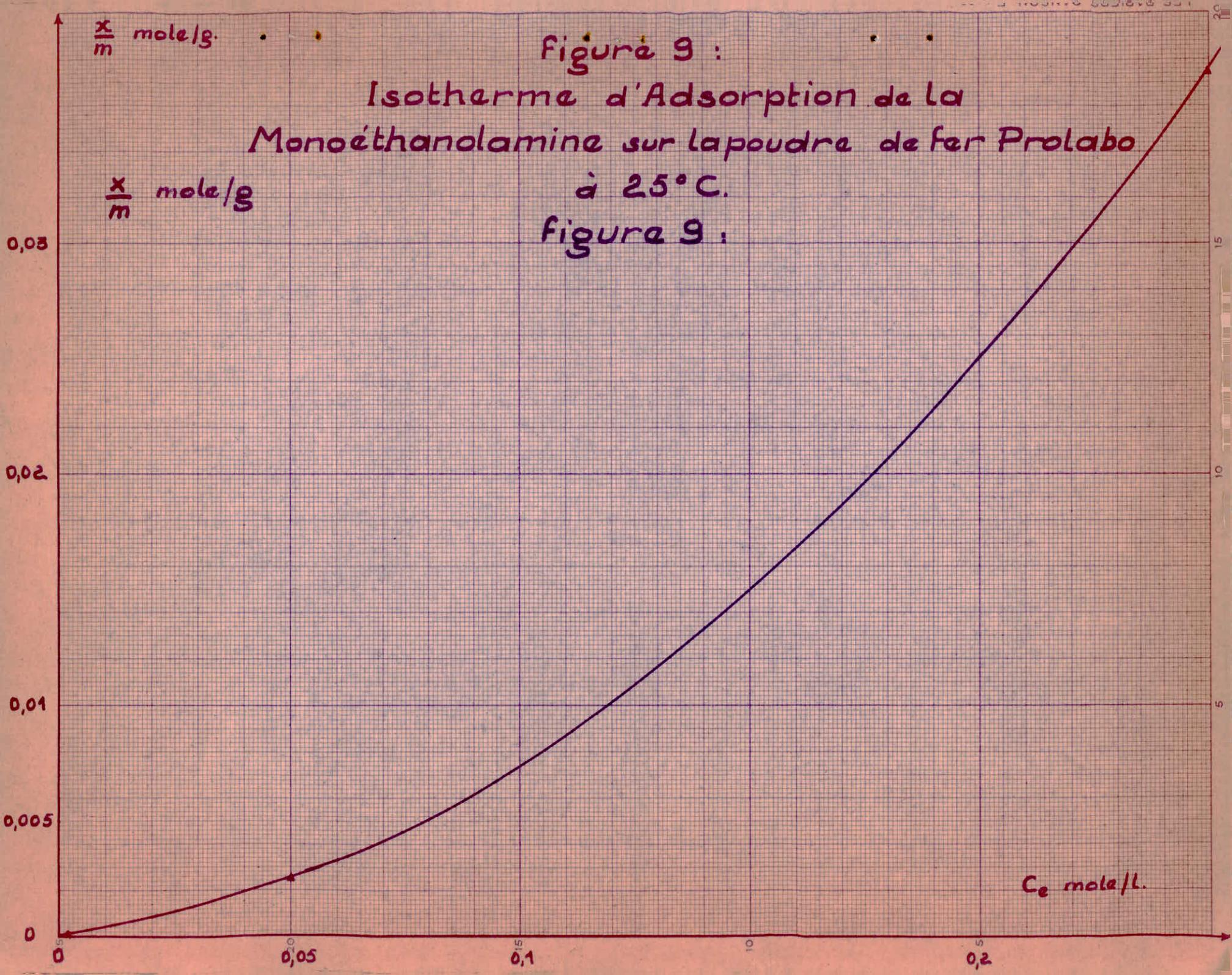
C_e mole / l.



Figure 9 :

Isotherme d'Adsorption de la
Monoéthanolamine sur la poudre de fer Prolabo
à 25°C.

Figure 9 :

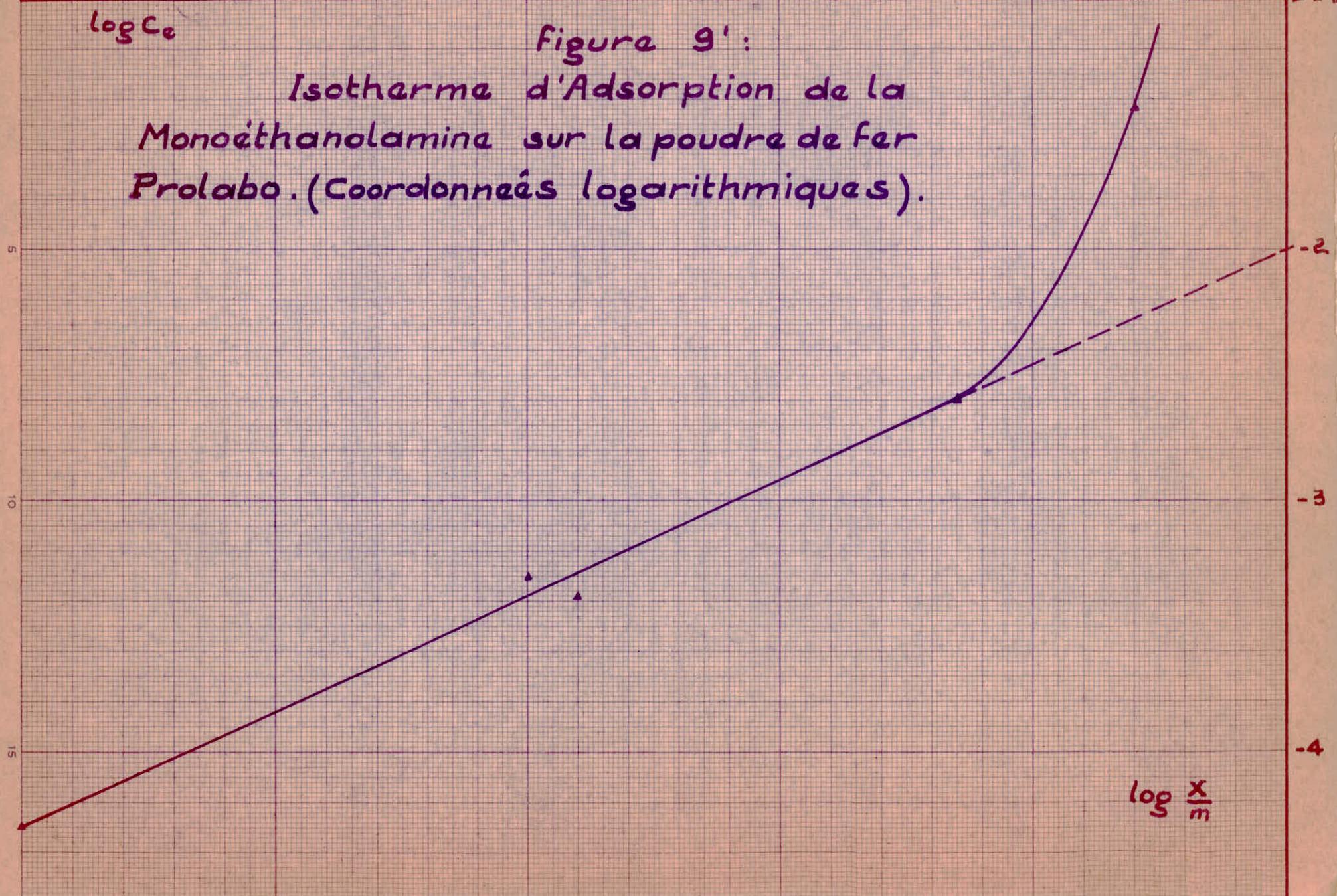


-5 -4 -3 -2 -1 0

$\log C_e$

Figure 9':

Isotherme d'Adsorption de la
Monoéthanolamina sur la poudre de fer
Prolabo. (Coordonnées logarithmiques).



$\log \frac{X}{m}$

-REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES-

- (1) HACKERMAN : Official Digest - December 1964
- (2) R.R. ANNAND and R.M. HURD and HACKERMAN : Journal of the Electrochemical society - February 1965
- (3) AYERS and HACKERMAN : Journal of the Elect. Soc. June 1963
- (4) JEANNIN : Recueil de Conférences - Sept. 1966
- (5) KAMPOURIS : Corrosion Prévention et Control, March 1964
- (6) MONTEL : Corrosion et Anticorrosion. Vol. 11. N° 11. Nov. 1963
- (7) LE BOUCHER et LEFEBVRE : Associa. Franç. Techn. Pétrole - 1963
- (8) POLING et EISCHENS : Journ. Electr. Soc. U.S.A. March 1966
- (9) FRASCH : Corros. et Anticorros. Fr. Juin 1966
- (10) STROMBERG : Mat. Protect. U.S.A. Avril 1965
- (11) HACHE : Presses Universitaires de France. n° 843. 1959
- (12) C. DUNCAN et J. LEJA Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 4 n° 4
- (13) SCHWITZER : Technique du pétrole - Novembre 1965
- (14) EVERY et RIGGS : Materials Protection U.S.A. September 1964
- (15) CHARLOT : Analyse qualitative
- (16) The BDH spot test outfit Hand Book
- (17) ANNAND : Corrosion U.S.A. Vol. 22 - 1966
- (18) HACHE : Communication à la Sous Commission des inhibiteurs du Centre Français de la corrosion.
- (19) ANTROPOV : Congrès international sur la corrosion métallique. Londres 1961
- (20) CARDWELL et EILERS : Ind. Eng. Chem., 40, 1951 (1948)
- (21) BRUNAUER; ENNET et TELLER; J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
- (22) W. J. POPIEL : Chimie des Surfaces.
- (23) Mc. GRAW. HILL - Hand Book of Chemistry Text Edition of Lange

