



Effet anticorrosion des extraits de mégots de cigarettes sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu acide chlorhydrique (Anticorrosion effect of cigarette butts solution extracts on the corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution)

Y. Ait Albrimi, A. Ait Addi, J. Douch, M. Hamdani *

Laboratoire de Chimie Physique, Université Ibn Zohr, BP 8106, Cité Dakhla Agadir, Maroc

Received 30 My 2014; Revised 2 November 2014; Accepted 7 November 2014

**Corresponding author. Email: hamdani.mohamed@gmail.com; Tel: (+212668443021)*

Abstract

Cigarette butts, one of the widespread garbage in the world, need to be recycled because of their harm to the environment and the water contamination by their containing compounds. In this study, the extract of cigarette butts is used as corrosion inhibitor for 304 stainless steel in 0.5M HCl. Weight loss, open circuit potential measurement, polarization technique and SEM surface analysis were used to assess corrosion inhibitive effect of cigarette butt extracts. The inhibition efficiencies arrived at 91% at room temperature with aged time of 96 h in hydrochloric acid solution. The electrochemical parameters such as open circuit potential, corrosion potential, corrosion current density, cathodic Tafel slopes, β_c , are determined.

Keywords: corrosion, inhibition, stainless steel, cigarette butts, weight loss, polarisation curves.

Résumé

Les mégots de cigarettes sont parmi les ordures les plus répandues dans le monde, nécessitent un recyclage à cause du tort qu'ils apportent à l'environnement et à cause de la contamination de l'eau par les produits qu'ils contiennent. Ce travail consiste à étudier l'action inhibitrice des extraits de mégots de cigarettes sur la corrosion d'un acier inoxydable de nuance 304 en milieu HCl 0,5M. Les techniques expérimentales utilisées pour les différentes caractérisations sont : la gravimétrie, la mesure du potentiel à circuit ouvert, le tracé des courbes de polarisation et la microscopie électronique à balayage. L'efficacité inhibitrice des extraits de mégots de cigarettes vis-à-vis de la corrosion de l'acier inoxydable atteint 91%, à température ambiante avec un temps de macération des mégots dans la solution acide de 96 h. Les paramètres électrochimiques tels que le potentiel à circuit ouvert, le potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion, les pentes de Tafel cathodiques, β_c , sont déterminés.

Mots clés: corrosion, inhibition, acier inoxydable, mégots de cigarettes, gravimétrie, courbe de polarisation.

1. Introduction

Les mégots de cigarettes ont un impact négatif sur l'environnement. Des données statistiques récentes montrent qu'environ $5,6 \times 10^{18}$ mégots sont produits chaque année, ce qui constitue une source de nuisance pour l'environnement [1]. Les mégots de cigarettes contiennent plusieurs composés organiques hétérocycliques aromatiques, amines aromatiques [1-9] et des métaux lourds (Cu, Fe, Zn, Cr, Ni) [6,10,11]. Ces composés organiques sont généralement toxiques [2] et cancérigènes [8]. Ils représentent un danger pour l'environnement et l'homme. L'une des voies de recyclage passe par leur utilisation comme inhibiteurs de corrosion. Parmi les inhibiteurs de corrosion étudiés, des composés organiques qui contiennent des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène et le soufre [12]. Ces atomes possèdent des paires d'électrons libres ou des électrons π qui leur donne une grande basicité et une densité électronique autour de la molécule. Ceci leur confère une activité inhibitrice contre la corrosion des métaux par adsorption sur les sites actifs à la surface du métal. Ces composés s'adsorbent sur la surface du métal et déplacent les molécules d'eau par formation d'une couche barrière compacte à la surface du métal. La disponibilité des paires d'électrons non liées dans les molécules de l'inhibiteur facilite le transfert d'électrons à partir de l'inhibiteur vers le métal. Une liaison covalente de

coordination impliquant un transfert d'électrons à partir de l'inhibiteur à la surface du métal peut être formée. La force de la liaison (chimisorption) dépend de la densité d'électrons sur l'atome donneur du groupe fonctionnel et également de la polarisabilité du groupe. Un atome de carbone substitué par un groupe donneur d'électrons (-NH₂, -NO₂, -CHO ou -COOH) permet d'améliorer l'inhibition de la corrosion. Par conséquent, plusieurs travaux ont été réalisés en utilisant des composés organiques [13-19] comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide.

Les mégots de cigarettes sont riches en produits organiques comme la nicotine en grande quantité et ses dérivés qui peuvent être utilisés comme inhibiteurs de corrosion [3,4, 20-24]. D'autres produits organiques sont présents dans les extraits de cigarettes tel que N-nitroso-nornicotine, cotinine, 2,2diméthyl-2,3-dihydrobenzofuran-7-ol, 5-(4,6-dichloropyridin-3yl) pyridine-1(2H)-carboxiamide, 6-(2,6-dichlorophenoxy) pyrimidine-2,4-diamine, Rutin [11]. Les aciers inoxydables sont souvent utilisés comme principal matériau métallique dans différentes industries où ils sont exposés aux acides.

Dans le présent travail, nous allons étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable de nuance 304 par les extraits de mégots de cigarettes fumées obtenus par macération des mégots allant jusqu'à 130 heures dans l'acide chlorhydrique 0,5 M sous agitation à la température ambiante.

2. Conditions et Méthodes expérimentales

L'acier inoxydable 304 est utilisé sous forme de plaques de dimension de 1cm x 1cm x 0,08 cm. Ces plaques d'acier sont vendues par la société Thyssen Krupp Materials International, Essen, Allemagne. Elles sont gracieusement offertes par l'institut des Matériaux et de technologie de surface, université des sciences appliquées, Kiel, Allemagne. L'analyse élémentaire de l'acier 304 a été effectuée par spectrométrie d'émission optique à source étincelle [25] au centre technologique AIMEN Porriño, Pontevedra en Espagne. Le tableau 1 illustre la composition chimique en pourcentages massiques des éléments chimiques composant l'acier utilisé. Les plaques de l'acier inoxydable sont polies à l'aide du papier abrasif au carbone de silicium de grade croissant 400, 600, 800, 1000, 1200 et 1500. L'échantillon est ensuite rincé, nettoyé dans un bain à ultrasons successivement dans de l'eau bi-distillée et dans l'éthanol absolu, pendant 10 minutes et enfin séché à l'air. Tous les produits chimiques utilisés sont purs. La solution d'acide HCl de concentration à 0,5 M est préparée par dilution à l'eau bi-distillée de l'acide chlorhydrique commercial de normalité 12 N. Les extraits de mégots de cigarettes, d'une marque internationale, sont préparés par macération de cinq mégots de cigarettes dans une solution de 50 ml HCl 0,5 M sous agitation magnétique à l'air et à température ambiante. Le nombre de mégots utilisé est optimisé à cinq mégots par essai. Les solutions ainsi obtenues sont filtrées sur papier filtre. La macération des mégots de cigarettes dans l'acide chlorhydrique 0,5 M permet d'en extraire les composés organiques ou minéraux solubles dans l'acide. Pour étudier l'influence de la cellulose, des filtres neufs sont utilisés dans les mêmes conditions mais s'avèrent sans effet.

La perte de masse est réalisée par différence de masse avant et après un séjour dans l'acide en absence et en présence d'extraits de mégots de cigarettes. Les mesures ont été moyennées chaque fois sur trois essais et l'erreur relative n'excède pas 6%. Les études électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre pyrex avec un seul compartiment et avec un montage à trois électrodes. Les plaques d'acier ont été utilisées comme électrodes de travail en plaçant un seul côté de l'échantillon en contact avec l'électrolyte (1cm²) l'autre recouvert d'un vernis non-conducteur. Le contact électrique avec l'électrode de travail a été réalisé en utilisant une pince crocodile. Le potentiel de l'électrode de travail a été mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS) (+0,240V vs ENH). Afin de minimiser la chute ohmique due à la résistance de la solution entre les électrodes de travail et de référence, un capillaire de Luggin est utilisé. La contre-électrode est une plaque de platine de 8 cm². Les solutions électrolytiques d'un volume de 50 ml sont utilisées sans agitation et sans dégazage. Les mesures électrochimiques ont été effectuées en utilisant un potentiostat VoltaLab PGZ 100 (Radiometer-analytique) piloté par un ordinateur utilisant le logiciel Voltmaster 4. Pour réaliser les mesures, un nouvel échantillon a été utilisé pour chaque essai.

Tableau 1 : Composition chimique de l'acier inoxydable 304

Éléments	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Cu	V	N	C	Nb	P	S	Ti	Fe
Pourcentage massique (%)	18,200	8,020	1,910	0,333	0,315	0,304	0,091	0,057	≤0,052	0,037	0,032	≤0,010	0,008	Balance

3. Résultats et discussions

3.1. Etude gravimétrique

L'effet des extraits de mégots de cigarettes sur la vitesse de la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu acide chlorhydrique 0,5 M est étudié. Les courbes de perte de masse de l'acier en fonction du temps pour différents temps de macération sont données Fig.1. Les vitesses de corrosion de l'acier sont linéaires en fonction du temps de corrosion et diminuent lorsque le temps de macération augmente. Les extraits de mégots de cigarettes présentent un effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier inoxydable. La vitesse de corrosion diminue avec le temps de macération des mégots et tend à se stabiliser pour des temps de macérations entre 96 h et 130 h à température ambiante. Ce temps est donc nécessaire pour l'extraction du maximum de matière active des mégots dans HCl 0,5 M. Pour cette raison, le temps de macération optimal des mégots dans l'acide sera pris égal à 96 h.

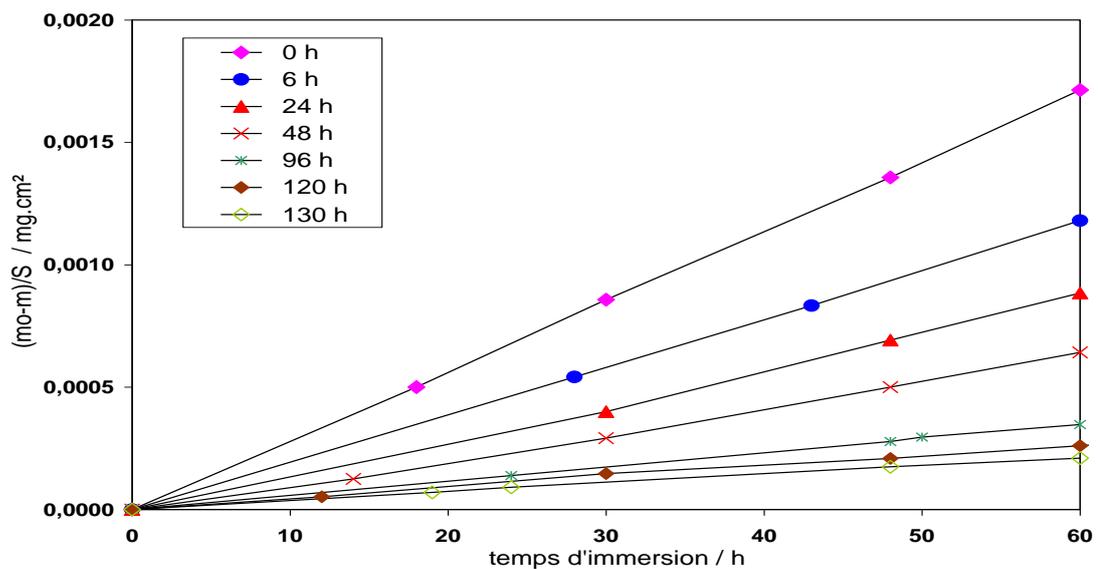


Figure 1 : Perte de masse de l'acier inoxydable en fonction du temps d'immersion dans HCl 0,5 M, aéré et non agité, en absence et en présence des extraits de mégots de cigarettes à différents temps de macération à température ambiante

Le tableau 2 représente les valeurs de la vitesse de corrosion, l'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement de la surface de l'acier en milieu HCl 0,5 M en absence et en présence d'extraits de mégots de cigarettes. La vitesse de corrosion de l'acier inoxydable diminue en fonction du temps de macération des mégots de cigarettes en milieu acide. Le pouvoir inhibiteur $EI_w(\%)$ est calculé par la relation suivante :

$$EI_w(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

ou W_0 et W sont respectivement les vitesses de corrosion de l'acier inoxydable en absence et en présence des extraits de mégots de cigarettes. On constate que l'efficacité inhibitrice peut atteindre 92% pour les mégots macérés pendant 96 heures dans HCl 0,5 M. Le taux de recouvrement, θ , de la surface de l'acier par les extraits de mégots de cigarettes est défini par la relation suivante [25]:

$$\theta = \frac{EI_w(\%)}{100} \quad (2)$$

avec $EI_w(\%)$ représente le pouvoir inhibiteur des extraits de mégots de cigarettes macérés à différents temps d'agitation.

Tableau 2 : Paramètres de polarisation de l'acier inoxydable 304 en milieu HCl 0,5 M en absence et en présence des extraits de mégots de cigarettes, à la température ambiante.

Temps de macération (h)	$10^4 \cdot W$ ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Coefficient de corrélation (R^2)	EI_w (%)	Taux de recouvrement Θ
0	3,438	0,999	---	----
6	1,930	0,995	44	0,44
24	1,594	0,989	54	0,54
48	1,164	0,998	66	0,66
96	0,358	0,989	92	0,92
120	0,231	0,991	92	0,92
130	0,299	0,993	91	0,91

3.2. Étude électrochimique

3.2.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert

La figure 2 représente le potentiel à circuit ouvert de l'acier inoxydable 304 en présence des extraits de mégots de cigarettes dans HCl 0,5 M. On constate que le potentiel à circuit ouvert, V_{oc} , de l'acier en fonction du temps d'immersion reste constant au cours du temps de séjour de l'acier dans la solution acide dès les deux premières minutes. De plus, V_{oc} de l'acier se déplace vers les potentiels plus nobles en présence des extraits de mégots obtenus avec des temps de macération élevés et passe de -420 mV à -310 mV/ECS. Cet anoblissement du potentiel est synonyme d'une passivation de la surface de l'acier par les produits tirés des mégots lors de la macération. Ce résultat présage un effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier inoxydable 304.

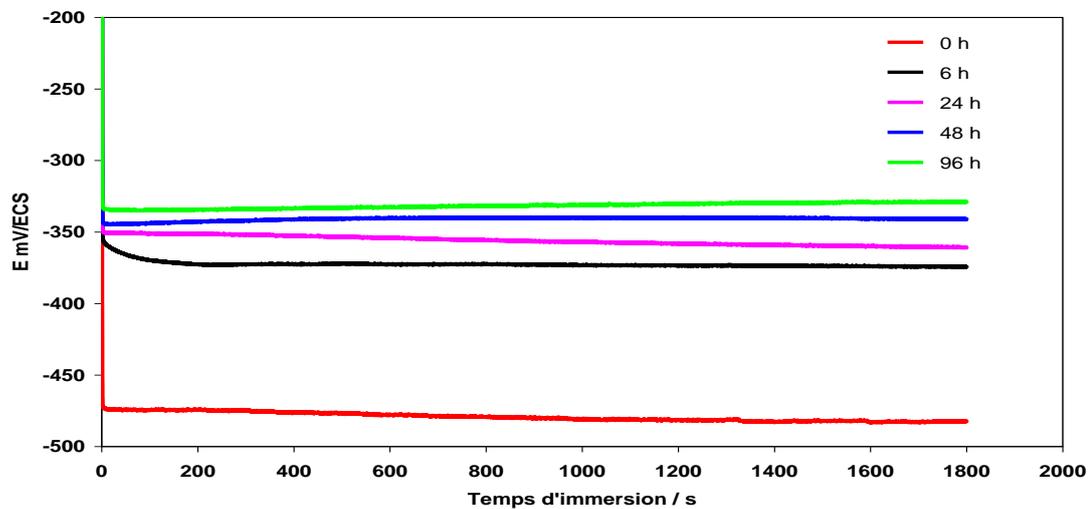


Figure 2 : Potentiel d'abandon de l'acier inoxydable 304 en fonction du temps en milieu HCl 0,5 M avec ou sans les extraits de mégots de cigarettes à différents temps de macération

3.2.2. Courbes de polarisation

La figure 3 montre la présentation de Tafel des courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304 dans HCl 0,5 M en absence et en présence d'extraits de mégots de cigarettes macérés pendant 6; 24; 48 et 96 h, à température ambiante. Les potentiels de corrosion s'anoblissent avec le temps de macération des mégots. Les produits extraits des mégots permettent de diminuer les densités de courant anodiques d'une façon efficace dans une solution acide par rapport au cas sans l'inhibiteur. En présence des extraits de mégots la branche anodique laisse apparaître un domaine d'activité centré autour de -200 mV/ECS. Les branches cathodiques restent

relativement parallèles ce qui milite pour une diminution des sites actifs cathodiques sans changement de mécanisme de réduction du H^+ . Le déplacement de E_{corr} étant supérieur à 80 mV, ces inhibiteurs de corrosion peuvent être classés parmi les inhibiteurs anodiques.

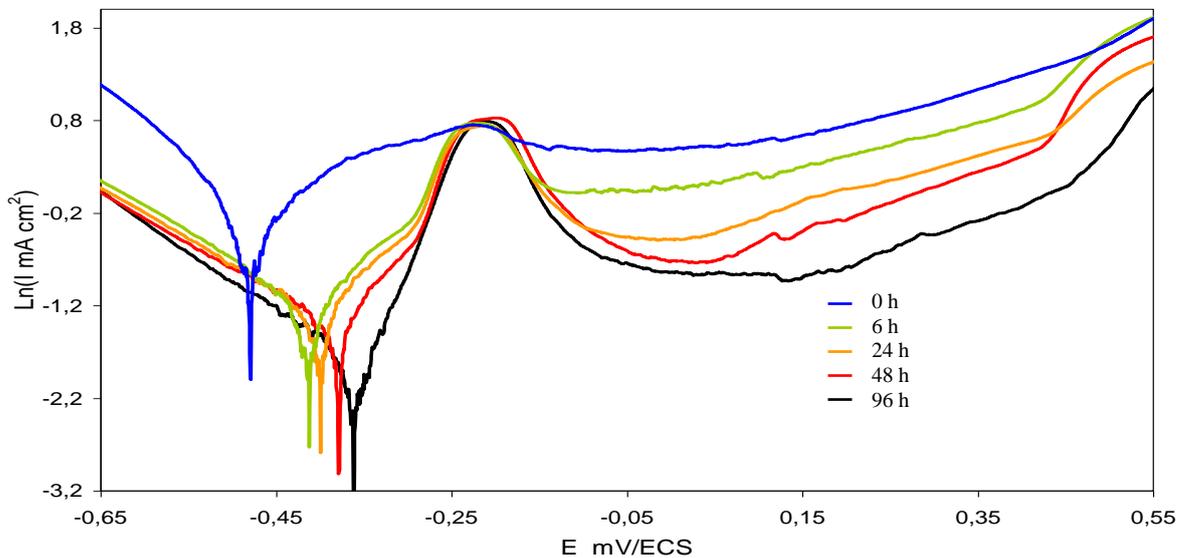


Figure 3 : Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304 en milieu HCl 0,5 M avec ou sans extraits de mégots de cigarettes à différents temps de macération, à température ambiante ; vitesse de balayage 1 mV s^{-1} .

L'efficacité inhibitrice $E_p(\%)$ obtenue à partir densités de courant de corrosion [26,27] est donnée par:

$$E_p(\%) = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100 \quad (3)$$

où I_0 et I sont les densités de courant de corrosion respectivement en absence et en présence d'extraits de mégots de cigarettes à différentes temps de macération. Le tableau 3 donne les valeurs des potentiels de corrosion E_{corr} , les densités de courant de corrosion I_{corr} , les valeurs des pentes cathodiques de Tafel β_c et l'efficacité inhibitrice $E_p(\%)$. Ces valeurs montrent que les extraits de mégots de cigarettes présentent une bonne efficacité inhibitrice atteignant 91% pour le temps de macération de 96 h. Le pH des solutions électrolytique reste presque constant du début de la macération jusqu'à la fin de l'expérience. Les valeurs des densités de courant de corrosion sont décroissantes en fonction du temps de macération des mégots.

Tableau 3 : Paramètres de polarisation de l'acier inoxydable 304 en milieu HCl 0,5 M en présence et en absence des extraits de mégots de cigarettes.

Temps de macération (h)	pH	-Voc (mV /ECS)	- E_{corr} (mV /ECS)	I_{corr} (mA cm^{-2})	$-\beta_c$ (mV decade^{-1})	$E_p(\%)$
0	0,75	482,42	480,50	0,223	244	---
6	0,77	373,30	398,16	0,091	198	59
24	0,72	357,81	399,50	0,078	193	65
48	0,75	340,18	377,00	0,058	176	75
96	0,75	319,12	350,08	0,020	143	91

3.3. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse de la texture de surface de l'acier inoxydable est réalisée par microscope électronique à balayage (MEB). La figure 4-a montre l'état de surface de l'acier avant son immersion dans l'acide. Les rainures observées à la surface résultent du polissage à l'aide de papier abrasif. Les micrographies présentées fig. 4-b et c montre la morphologie de l'acier plongé pendant une heure, dans l'acide HCl 0,5M respectivement sans et avec l'extrait de filtres de cigarette. L'acide réagit sur l'acier sans inhibiteur, témoignant ainsi d'une attaque virulente. Par ailleurs, des piqûrations profondes apparaissent à la surface de l'acier en contact avec l'acide contenant l'extrait de mégots présentant une corrosion le long des rainures. La fig.4 c présente une surface moins corrodée par rapport au témoin due à la présence de l'extrait de filtre. Sur la base de ces observations, on peut affirmer le rôle anticorrosif des extraits de mégots de cigarettes. L'observation de la morphologie de surface d'une électrode d'acier inoxydable soumise à une polarisation comprise entre -1,0 à + 0,5 V/ECS dans HCl 0,5 M contenant l'extrait de mégots de cigarettes présente des cavités circulaires suite à la corrosion de la surface, fig. 4-d.

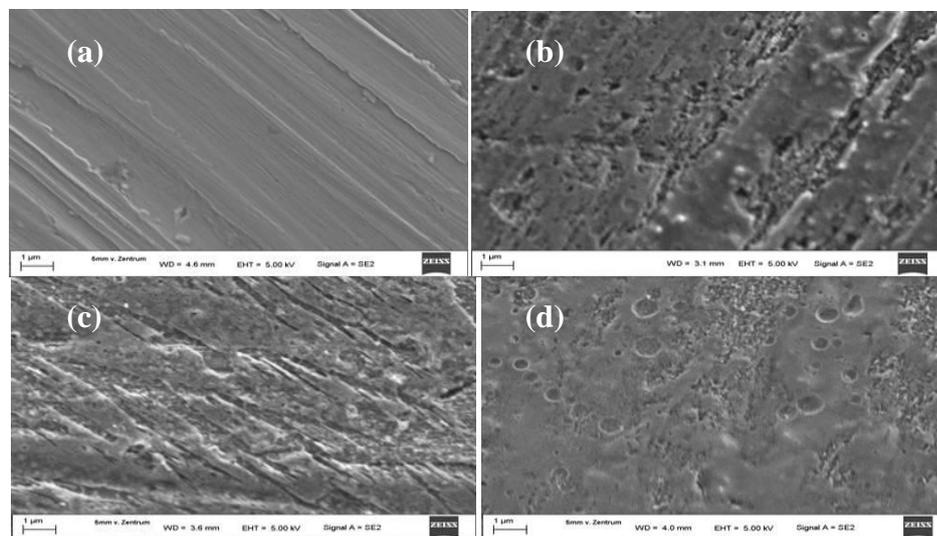


Figure 4 : Micrographies MEB de l'acier inoxydable 304, (a) : acier inoxydable avant utilisation (b) : acier inoxydable plongé dans HCl 0,5 M pendant 1h : (c) : acier inoxydable plongé dans HCl 0,5 M pendant 1h contenant l'extrait de mégots de cigarettes (96 h) (d) : Electrode en acier inoxydable soumise à une polarisation de -1000 mV à 300 mV/ECS dans HCl 0,5 M contenant l'extrait de mégots de cigarettes macérés 96 h, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Conclusion

Les extraits de mégots de cigarettes inhibent la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu HCl 0,5 M à la température ambiante. Leur efficacité inhibitrice augmente avec le temps de macération des mégots dans HCl. Pour un temps de macération de 96 heures, l'efficacité inhibitrice de ces extraits, obtenue à partir de la perte de poids et à partir des tracés de courbes de polarisation, atteint un taux de 91%. L'inhibition de la corrosion de l'acier par les extraits de mégots de cigarettes est due à la présence de molécules organiques et minérales qui s'adsorbent sur la surface de l'acier. Les micrographies de surface de l'acier confirment l'effet protecteur des extraits de filtres contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5 M.

Références

1. Novotny T.E., Lum K., Smith E., Wang V., Barnes R., *Inter. J. Environ. Res. Public Health* 6 (2009) 1691-1705.
2. Smith C. J., *Food and Chem.Toxicol.* 38 (2000) 637-646.
3. Zhao J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 3986-3991.

4. Zhang J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 7264-7272.
5. Zhao J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 12452-12460.
6. Appel B. R., Guirguis G., Kim I. S., Garbin O., Fracchia M., Flessel C. P., Kizer K. W., Book S. A., *Am. J. Public Health* 80 (1990) 560-564.
7. Dong J-Z, Serban C., Moldoveanu S.C., *J. Chromatogr A*, 1027 (2004) 25-35.
8. Hecht S. S., *Langenbeck's Arch. Surgery* 391 (2006) 603-613
9. Borgerding M., *Exp. Toxicol. Pathol.* 57 (2005) 43-73.
10. Pappas R.S., *Food and Chem. Toxicol.* 45 (2007) 202-209.
11. Vahidhabanu S., Rameshbabu B., Suresh Babu P., Abdul Rahman H., *Int. J. Res. Eng. Technology*, 3 (2014) 444-452.
12. Lagrenee M., Mernari B., Bouanis M., Traisnel M., Bentiss F., *Corr. Sci.* 44 (2002) 573-588.
13. Tebbji K., Aouniti A., Benkaddour M., Oudda H., Bouabdallah I., Hammouti B., *Prog. Org. Coat.* 54 (2005) 170-174.
14. Elewady G.Y., Pyrimidine, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 1149-1161.
15. El Ashry E.H., El Nemr A., Esawy S.A., Ragab S., *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3957-3964.
16. Singh S.K., *Indian J. Chem. Technol.* 18 (2011) 291-300.
17. Herrag L., Chetouani A., Elkaderi S., Hammouti B., Aouniti A., *Portugaliae Electrochim. Acta* 26 (2008) 211-220.
18. Muralidharan S., Phani K.L.N., Pitchumani S., Ravichandran S., Iyer S.V.K., *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1478-1483.
19. Khaled K. F., Hackerman N., *Electrochim. Acta* 49 (2004) 485-495.
20. Ibrahim I.M., Yunus S., Hashim M.A., *Int. J. Sci. Eng. Res.*, 4 (2013) 1-11.
21. Sherine B., *Asian J. Res. Chem.* 4 (2011) 629-635.
22. Sherine B., *Well Water* 1(2010) 115-123.
23. Vishwanatham, S., Nilesh Haldar., *Indian J. Chem. Technol.* 14 (2007) 501-506.
24. Kumar T., Vishwanatham S., Emranuzzaman., *Indian J. Chem. Technol.* 15 (2008) 426-430.
25. Ait Albrimi Y., Ait Addi A., Douch J., Souto R.M., Hamdani M., *Corr. Sci.*, 90 (2014) 522-528
26. Khaled, K. F., *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4345-4352.
27. Zhang D.Q., An Z.X., Pan Q.Y., Gao L.X., Zhou G.D., *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1343-1348.

(2015) ; <http://www.jmaterenvironsci.com>