

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF-1  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

## **Thèse**

Présentée par

**M<sup>elle</sup> : HAMANI HANANE**

En vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Option : **GENIE ELECTROCHIMIQUE**

## **THEME**

**Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles  
molécules bases de Schiff.**

Soutenue le : / / 2015

Devant le Jury Composé de :

Président : B. NESSARK  
Rapporteur : T. DOUADI  
Examinatrice : D. ABDI  
Examineur : L. MAKHLOUFI  
Examineur : A. CHIBANI  
Examineur : L. BELKHIRI

Professeur U. F. ABBAS. Sétif-1  
Professeur U. F. ABBAS. Sétif-1  
Professeur U. F. ABBAS. Sétif-1  
Professeur UAM - Bejaia  
Professeur UM - Constantine  
Professeur UM - Constantine

*En hommage à la mémoire de mon cher père*

*A ma très chère maman*

*A mes frères, mes sœurs et ma famille*

*A tous mes collègues et amis.*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Électrochimie des Matériaux Moléculaire et des Complexes (LEMMC), Faculté de technologie, Département de Génie des Procédés de l'Université Ferhat ABBAS – SETIF-1 sous la direction de Monsieur le Professeur Tahar DOUADI.

Tout d'abord, j'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Tahar DOUADI, qui fut pour moi un directeur de thèse attentif et disponible malgré ses nombreuses charges. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. Ils ont été et resteront des moteurs de mon travail de chercheur.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Salah CHAFAA le Directeur du laboratoire LEMMC, pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions possibles.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury, Madame D. ABDI et Monsieur B. NESSARK, Professeurs à l'Université de Sétif-1, Monsieur L. MAKLOUFI, Professeur à l'Université de Bejaia, Monsieur A.CHIBANI et Monsieur L. BELLKIRI, Professeurs à l'Université de Constantine pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

J'exprime de vifs remerciements aux Monsieur D. DAOUD, Dr. S. BENABID et Dr. S. ISSAADI pour son aide et ses précieux conseils qui m'ont beaucoup aidé à améliorer ce travail.

Je remercie infiniment ; Monsieur H. SAHRAOUI pour leur disponibilité et leurs conseils à l'aboutissement de ce travail, tout au long de la réalisation de cette thèse.

J'exprime bien entendu mes remerciements les plus sincères à Madame Souad RECHIDI et Mademoiselle Fouzia BOUDJEMAA, Ingénieurs au laboratoire LEMMC, pour leur aide et sa grande gentillesse.

Mes sincères remerciements vont aussi à tous les membres du laboratoire, Professeur D. Haffar, Lamia, Kalissa, Mouna, Meriem, Houria, Ilhem, Amel, Mounira, Sara, Saida, Leila, Nadjib et Badis.

Merci infiniment à ma famille (ma très chère maman, mes sœurs et mes frères), pour leur soutien et leurs encouragements.

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	7
<b>Figure I. 2.</b> Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide .....	9
<b>Figure I. 3.</b> Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux .....	12
<b>Figure. II. 1.</b> Allure générale d'une courbe de voltampérométrie cyclique réversible.....	35
<b>Figure.II. 2.</b> Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel .....	38
<b>Figure. II.3.</b> Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte .....	39
<b>Figure. II.4.</b> Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale .....	40
<b>Figure. II.5 :</b> Schéma d'une fonction de transfert.....	40
<b>Figure .II.6.</b> Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence .....	42
<b>Figure. II.7.</b> Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).....	43
<b>Figure. II.8.</b> Diagramme de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion) .....	43
<b>Figure. II .9 .</b> Déphasage $n$ observé au niveau du diagramme de Nyquist (A) cas idéal ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques .....	44
<b>Figure. II.10.</b> Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte .....	45
<b>Figure II.11.</b> Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge).....	46
<b>Figure. III.1.</b> Procédure générale pour la synthèse des azométhines SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> .....	51
<b>Figure. III.2.</b> Voltammogrammes cycliques de l'acier X38 obtenus dans une solution de HCl 1M contenant différentes concentrations des azométhines SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25 °C .....	53
<b>Figure. III. 3.</b> Variation de la vitesse de corrosion et l'évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier X38 en fonction de la concentration des azométhines SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> en milieu HCl 1M à 25°C .....	56

<b>Figure. III. 4.</b> Courbes de polarisation de l'acier X38 dans HCl 1M à différentes concentrations des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25°C.....	57
<b>Figure. III.5.</b> Diagrammes de Nyquist de l'acier X38 dans HCl 1M à différentes concentrations des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25°C.....	62
<b>Figure. III.6.</b> Diagrammes de Bode de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25 °C et à différentes concentrations .....	63
<b>Figure.III.7.</b> Circuit équivalent à interface électrochimique: Acier X38 /HCl 1M + (SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> ) .....	64
<b>Figure. III.8.</b> Diagrammes d'impédance pour l'interface de l'acier X38 dans une solution HCl 1M en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5×10 <sup>-5</sup> M (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode, (.....) courbe expérimental, (—) courbe ajustée.....	68
<b>Figure .III.9.</b> Variation de l'efficacité inhibitrice des azométhines SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> en fonction de sa concentration dans HCl 1M obtenu par les trois méthodes d'études .....	70
<b>Figure. III. 10.</b> Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M en fonction du temps d'immersion en absence et présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5.10 <sup>-5</sup> M à 25°C .....	71
<b>Figure .III. 11.</b> Evolution de l'efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5×10 <sup>-5</sup> M de l'acier dans HCl 1M à 25°C .....	72
<b>Figure .III. 12.</b> Variation de C <sub>dl</sub> en fonction du potentiel de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> - SB <sub>5</sub> 7,5×10 <sup>-5</sup> M.....	74
<b>Figure. III.13.</b> Coubes de polarisation obtenus pour l'acier X38 dans la solution HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5.10 <sup>-5</sup> M à différentes températures .....	76
<b>Figure. III.14.</b> Variation de la densité de courant de corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des différentes concentrations des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à différentes températures .....	83
<b>Figure. III.15.</b> Diagramme d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion de d'acier X38 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> .....	85
<b>Figure. III.16.</b> Variation de ln (I <sub>corr</sub> /T) en fonction de l'inverse de la température pour SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> .....	88
<b>Figure. III.17.</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25 °C.....	89
<b>Figure. III.18.</b> Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25 °C .....	90

<b>Figure. III.19.</b> Isotherme d'adsorption de Fremkin de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25 °C .....	90
<b>Figure .III. 20.</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à différentes températures .....	91
<b>Figure .III.21.</b> Variation de $\Delta G_{ads}^0$ en fonction de la température .....	92
<b>Figure. III. 22.</b> Courbe de Vant'Hoff pour le système acier X38 /SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> /HCl 1M.....	95
<b>Figure .III. 23.</b> Micrographie (MEB) de la surface de l'acier X38 après 24 h d'immersion dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5.10 <sup>-5</sup> M à 25°C .....	97
<b>Figure.III.24.</b> Spectres EDX de la surface de l'acier X38 avant et après immersion dans HCl 1M à 25 °C .....	98
<b>Figure. III.25.</b> Spectres EDX de la surface de l'acier X38 après immersion dans HCl 1M en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5×10 <sup>-5</sup> M à 25 °C.....	100
<b>Figure .III. 26.</b> Les spectres UV-Visible de la solution contenant 1 M de HCl + 7,5 ×10 <sup>-5</sup> M de SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> (a) avant (noire) et (b) après 6 jours d'immersion dans l'acier (rouge).....	102
<b>Figure. III. 27.</b> Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs SB <sub>1</sub> - SB <sub>5</sub> .....	106
<b>Figure.III.28.</b> Corrélation entre la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) et l'efficacité inhibitrice ((EI <sub>W</sub> (%)) des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> .....	110
<b>Figure .III. 29.</b> La variation de la vitesse de corrosion et l'évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M à 25°C.....	112
<b>Figure. III.30.</b> Courbes de polarisation de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M contenant différentes concentrations de SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25°C .....	113
<b>Figure.III.31.</b> Diagrammes de Nyquist de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M contenant différentes concentrations des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25°C .....	116
<b>Figure.III.32.</b> Exemples de diagrammes de Bode pour l'acier X38 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M obtenus pour les inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5× 10 <sup>-5</sup> M.....	119
<b>Figure.III.33.</b> Diagrammes d'impédance pour l'interface de l'acier X38 dans une solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M en présence d'inhibiteur SB <sub>1</sub> 7,5×10 <sup>-5</sup> M (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode, (.....) courbe expérimental, (—) courbe ajustée .....	120
<b>Figure. III. 34.</b> Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M à 25°C pour différents temps d'immersion des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7, 5×10 <sup>-5</sup> M.....	122
<b>Figure. III.35.</b> Evolution de l'efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5×10 <sup>-5</sup> M à 25°C .....	122
<b>Figure.III.36.</b> Coubes de polarisation obtenues pour l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5.10 <sup>-5</sup> M à différentes températures. ....	123

<b>Figure.III.37.</b> Variation de la densité de courant de corrosion de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en présence des différentes concentrations des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à différentes températures .....	130
<b>Figure .III.38 .</b> Diagramme d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion de d'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M .....	131
<b>Figure.III.39.</b> Variation de Ln I <sub>corr</sub> / T en fonction de l'inverse de la température des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> .....	132
<b>Figure.III.40.</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25 °C .....	134
<b>Figure.III.41.</b> Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25 °C .....	135
<b>Figure.III.42.</b> Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25 °C .....	135
<b>Figure.III.43.</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à différentes températures .....	136
<b>Figure .III. 44.</b> Variation de ΔG <sub>ads</sub> <sup>0</sup> en fonction de la température .....	137
<b>Figure .III. 45.</b> Courbe de Vant'Hoff pour le système acier X38/SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M.....	137
<b>Figure.III. 46.</b> Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en absence et en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5.10 <sup>-5</sup> M à 25°C .....	140
<b>Figure.III. 47.</b> Spectre EDX de la surface d'acier X38 après immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M en absence et en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5×10 <sup>-5</sup> M à 25 °C .....	142
<b>Figure IV.1.</b> Courbes de polarisation obtenues pour l'acier X38 après 30 minutes d'immersion dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur SB <sub>1</sub> , Ω = 500 tr/mn, 25°C .....	152
<b>Figure .IV.2.</b> Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenues pour l'acier X38 dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur SB <sub>1</sub> , Ω = 500 tr/mn à 25 °C .....	153
<b>Figure. IV.3.</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X38 dans HCl 1M en présence de SB <sub>1</sub> à une vitesse de rotation Ω = 500 tr/mn, à 25°C .....	155
<b>Figure. IV.4.</b> Courbes de polarisation de la corrosion d'acier X38 dans HCl 1M en absence et en présence des azométhines SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5.10 <sup>-5</sup> M à différentes vitesses de rotation.....	156
<b>Figure. IV. 5.</b> Le potentiel de corrosion de l'acier X38 dans la solution HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> - SB <sub>5</sub> 7,5 ×10 <sup>-5</sup> M à différentes vitesses de rotation, 25 °C.....	158

**Figure. IV.6.** Evolution de la densité de courant de corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>- SB<sub>5</sub> à différentes vitesses de rotation, 25 °C..... 159

**Figure. IV.7.** Evolution de la densité du courant cathodique à E = -800 mV/ECS en fonction de la vitesse de rotation ..... 160

**Figure .IV.8.** Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier X38 dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> 7,5.10<sup>-5</sup> M à différentes vitesses de rotation et à 25°C ..... 162

**Figure. IV.9.** Photographies de la surface d'électrode après 4 heures d'immersion à 25°C: (a) l'acier avant immersion, (b) en l'absence d'inhibiteur dans la solution de HCl 1M, (c) en l'absence d'inhibiteur dans la solution de HCl 1M et à 500 tr/mn (d) en présence de 7,5x10<sup>-5</sup>M d'inhibiteurs SB<sub>1</sub> dans HCl 1 M , (e) en présence de 7,5x10<sup>-5</sup>M d'inhibiteurs SB<sub>1</sub> dans HCl 1 M et à 500 tr/mn. Avec un agrandissement 100 ..... 165



## Liste des tableaux

<b>Tableau. I.1.</b> Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.....	13
<b>Tableau. II.1.</b> Composition chimique de l'acier au carbone X38 en % massique.....	48
<b>Tableau. III.1.</b> Les valeurs de densité de charge ont été calculées pour différentes concentrations des composés azométhines SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> dans HCl 1 M à 25°C .....	54
<b>Tableau .III.2.</b> Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de différentes concentrations des azométhines SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à la corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M à 25°C .....	55
<b>Tableau .III. 3.</b> Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations des azométhines SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25°C.....	59
<b>Tableau .III.4.</b> Paramètres électrochimique de l'acier X38 dans HCl 1 M, avant et après addition de différentes concentrations des composés azométhines SB <sub>1</sub> - SB <sub>5</sub> à 25 °C.....	65
<b>Tableau. III. 5.</b> Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 7,5×10 <sup>-5</sup> M de l'acier dans HCl 1M à 25°C .....	71
<b>Tableau .III. 6.</b> Valeurs du E <sub>corr</sub> , E <sub>PCN</sub> et φ de l'acier X38 dans HCl 1M + en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> - SB <sub>5</sub> 7,5×10 <sup>-5</sup> M à 25°C .....	75
<b>Tableau .III.7.</b> Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition de SB <sub>1</sub> à différentes températures.....	77
<b>Tableau. III.8.</b> Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition de SB <sub>2</sub> à différentes températures.....	78
<b>Tableau. III.9.</b> Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition de SB <sub>3</sub> à différentes températures.....	79
<b>Tableau. III.10.</b> Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition de SB <sub>4</sub> à différentes températures.....	80
<b>Tableau. III.11.</b> Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition de SB <sub>5</sub> à différentes températures.....	81
<b>Tableau .III.12.</b> Paramètres d'activation E <sub>a</sub> , ΔH <sub>a</sub> <sup>o</sup> et ΔS <sub>a</sub> <sup>o</sup> du processus de corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M en absence et présence de différentes concentrations des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> .....	86
<b>Tableau .III. 13.</b> Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> sur l'acier X38 dans HCl 1 M à différentes températures .....	93

<b>Tableau.III.14.</b> Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier X38 en milieu HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5×10 <sup>-5</sup> M à 25°C.....	101
<b>Tableau. III. 15.</b> Les paramètres quantiques calculés pour les azomethines SB1-SB.....	104
<b>Tableau .III. 16.</b> Les charges de Mullikan des différents atomes présentent dans les inhibiteurs SB <sub>1</sub> - SB <sub>5</sub> .....	107
<b>Tableau. III. 17.</b> La dureté ( $\eta$ ), la mollesse ( $\sigma$ ) et l'efficacité inhibitrice (EI(%)) obtenue par gravimétrie à 25°C en milieu HCl 1M en présence de 7,5.10 <sup>-5</sup> M en inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> .....	108
<b>Tableau. III.18.</b> L'électronégativité ( $\chi$ ), la fraction ( $\Delta N$ ) des électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal et l'efficacité inhibitrice (EI%) obtenue par gravimétrie à 25°C en milieu HCl 1M en présence de 7,5×10 <sup>-5</sup> M en inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> .....	109
<b>Tableau .III.19.</b> Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des azomethines SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> pour la corrosion de l'acier dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M à 25°C.....	111
<b>Tableau .III.20 .</b> Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 25°C .....	114
<b>Tableau.III.21.</b> Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M avant et après addition de différentes concentrations des inhibiteurs SB <sub>1</sub> - SB <sub>5</sub> à 25 °C .....	117
<b>Tableau.III.22.</b> Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion du SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> à 7,5×10 <sup>-5</sup> M de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M à 25°C.....	121
<b>Tableau. III. 23.</b> Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M avant et après addition de SB <sub>1</sub> à différentes températures .....	124
<b>Tableau.III.24.</b> Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M avant et après addition de SB <sub>2</sub> à différentes températures .....	125
<b>Tableau.III.25.</b> Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M avant et après addition de SB <sub>3</sub> à différentes températures .....	126

<b>Tableau.III.26.</b> Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M avant et après addition de SB <sub>4</sub> à différentes températures .....	127
<b>Tableau.III.27.</b> Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M avant et après addition de SB <sub>5</sub> à différentes températures .....	128
<b>Tableau.III.28.</b> L'énergie d'activation $E_a$ , $\Delta H_a^\circ$ et $\Delta S_a^\circ$ pour l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> .....	133
<b>Tableau .III. 29.</b> Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> sur l'acier X38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M à différentes températures.....	138
<b>Tableau.III.30.</b> Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier X38 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0, 5M en présence et en absence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> 7,5×10 <sup>-5</sup> M à 25°C.....	142
<b>Tableau. IV.1.</b> Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbe de polarisation pour différentes concentrations et à une vitesse de rotation $\Omega = 500$ tr/mn d'azomethine SB <sub>1</sub> pour la corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M à 25°C .....	152
<b>Tableau. IV.2.</b> Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour différents concentrations et à une vitesse de rotation $\Omega = 500$ tr/mn d'inhibiteur SB <sub>1</sub> pour la corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M à 25°C.....	154
<b>Tableau .IV.3.</b> Paramètres électrochimiques obtenu à partir des courbes intensité-potentiel de l'acier X38 dans HCl 1M à différentes vitesse de rotation .....	157
<b>Tableau .IV.4.</b> Paramètres d'impédance électrochimique à différentes vitesses de rotation pour l'acier X38 en absence et en présence des inhibiteurs SB <sub>1</sub> - SB <sub>5</sub> 7,5×10 <sup>-5</sup> M dans HCl 1 M à 25°C.....	163

## INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale .....	1
Références bibliographiques .....	3

## CHAPITRE I- RAPPELS THEORIQUES ET ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. rappels théoriques et étude bibliographique .....	4
I.1. Introduction: Corrosion et protection .....	4
I.2. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion .....	4
I.2.1. Définition .....	4
I.2.2. Conditions d'utilisation .....	4
I.2.2.1. Fonctions essentielles .....	5
I.2.2.2. Utilisations industrielles courantes .....	5
I.2.3. Les classes d'inhibiteurs .....	5
I.2.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur .....	6
I.2.3.1.1. Les inhibiteurs organiques .....	6
I.2. 3.1.2. Les inhibiteurs minéraux .....	7
I.2. 3. 2. Classement selon le mécanisme d'action .....	7
I.2.3.2.1. Mécanisme d'action électrochimique .....	8
I.2.3.2.2. Mécanismes d'action interfaciale .....	9
I. 2. 4. Type d'adsorption .....	9
I. 2. 4.1. Adsorption physique .....	10
I. 2. 4. 2. Adsorption chimisorption .....	10
I.2.5. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur .....	10
I.2.5.1 Isotherme de Langmuir .....	10
I.2.5.2 Isotherme de Temkin .....	11
I.2.5.3. Isotherme de Frumkin .....	11
I.2.6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide .....	12
I.2.7. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux .....	13
I.3.Références bibliographiques .....	30

## CHAPITRE II – METHODES D'ETUDE ET CONDION EXPERIMENTALES

II. Méthodes d'étude et condition expérimentales .....	34
II.1. Méthodes d'étude .....	34
II. 1.1. La gravimétrie .....	34

II. 1.2. La voltamétrie cyclique .....	35
II.1.2.1. Principe .....	35
II.1.2.2. Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic .....	36
II.1.3. Les courbes de polarisation .....	37
II.1.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	38
II.1.4.1. Principe .....	39
II.1.4.2. Représentation traditionnelle des données .....	41
II.1.4.3. Utilisation de schémas électriques équivalents .....	42
II.1.4.4. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion.....	44
II.1.5. Spectroscopie Infrarouge (IR) .....	46
II.1.6. Spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis) .....	46
II.1.7. Analyses de surface .....	47
II.1.7.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	47
II.1.7.2. La microscopie optique .....	47
II.2. Conditions expérimentales .....	47
II.2.1. Voltampérométrie cyclique .....	48
II.2.2. Courbes de polarisation .....	49
II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	49
II.2.4. Spectroscopie infrarouge (IR) .....	49
II.2.5. Spectroscopie UV-visible .....	49
II.2.6. Point de fusion .....	49
II.2.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	49
II.2.8. Microscopie optique .....	49
II.3. Références bibliographiques .....	50

### CHAPITRE III– ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER X38 EN MILIEU ACIDE PAR LES COMPOSES AZOMETHINES

III. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X38 en milieu acide par les composés azométhines.....	51
III.1.Effet de la substitution sur le pouvoir inhibiteur des composés azométhines SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> sur l'acier X38 en milieu HCl 1M.....	51

III.1.1. Caractérisations électrochimiques de l'acier X38 par Voltamétrie cyclique en milieu acide chlorhydrique HCl 1M en absence et en présence des composés azométhines SB <sub>1</sub> -SB <sub>5</sub> .....	52
III.1.2. Etude par gravimétrie .....	54
III.1.3. Les courbes de polarisation .....	56
III.1.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	61
III.1.5. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion .....	70
III.1.6. Effet de la charge de l'électrode sur le mécanisme d'adsorption .....	72
III.1.7. L'effet de la température .....	75
III.1.8. Isothermes d'adsorptions.....	88
III.1.9. Etude de la surface du métal par microscopie électronique à balayage (MEB).....	94
III.1.10. Spectroscopie UV visible .....	100
III.1.11. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice ...	102
III.1.11.1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO, LUMO et le moment dipolaire ( $\mu$ ) .....	102
III. 1.11.2.Les charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO .....	103
III.1.11.3. La dureté et la mollesse .....	106
III.1.11.4. La fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) .....	107
III.2. Influence de la nature de l'acide .....	109
III.2.1. Etude gravimétrique.....	109
III.2.2. Les courbes de polarisations .....	111
III.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique .....	114
III.2.4. L'effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion .....	120
III.2.5. L'effet de la température .....	122
III.2.6. Isothermes d'adsorptions.....	133
III.2.7. Etude de la surface du métal par microscopie électronique à balayage (MEB).....	138
III. 3. Conclusion.....	142
III.4. Références bibliographiques .....	143

#### CHAPITRE IV– ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'HYDRODYNAMIQUE

IV. Etude de l'influence de l'hydrodynamique .....	150
--	-----

---

IV.1. Les inhibiteurs et l'hydrodynamique.....	150
IV.1.1. Etude électrochimique .....	151
IV.1.1.1. Courbes de polarisation .....	151
IV.1.1. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	153
IV.1.2. Isotherme d'adsorption .....	154
IV.2. L'effet de la vitesse de rotation sur l'efficacité inhibitrice des azométhines SB <sub>1</sub> –SB <sub>5</sub> sur l'acier X38 en milieu HCl 1M .....	155
IV.2.1. Courbes de polarisation .....	155
IV.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	160
IV.3. Observation de la surface par microscopie optique .....	164
IV.4. Conclusion.....	166
IV.5. Références bibliographiques .....	167
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....	168

# ***INTRODUCTION GENERALE***



## **Introduction générale**

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [1].

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole, et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément repart, rouille, dépôts bactériens, etc....). L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques. Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique.

Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes organiques (N, NH<sub>2</sub>, S et OH) [2-5].

L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S et les groupements fonctionnels tels que : -NH, -N = N-, -C = N-, -CHO, R-OH sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion en milieu acide [6-10]. Machu [11] a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et des composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique. Ainsi les hétérocycles ont des propriétés inhibitrices et leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux [12-15]. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons « $\pi$ » de la double liaison et les orbitales «d» du métal, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire, puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de doubles liaisons augmente dans la structure moléculaire.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet anti corrosion de nouveaux composés organiques azométhine (bases de Schiff) de type  $\text{PhN}=\text{N}-\text{C}(\text{COCH}_3)=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Y}$  {Y =  $\text{OCH}_3$  (SB<sub>1</sub>),  $\text{CH}_3$  (SB<sub>2</sub>), H (SB<sub>3</sub>), Br (SB<sub>4</sub>) et Y = Cl (SB<sub>5</sub>)} sur la corrosion de l'acier X38 en milieux d'acide chlorhydrique 1M et d'acide sulfurique 0,5M à l'aide des techniques électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance) et par la méthode de perte de masse (la gravimétrie) .

-Le premier chapitre est consacré à une étude théorique sur l'inhibition de la corrosion, suivie d'une revue bibliographique liée à l'utilisation des composés organiques bases de schiff comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieux agressifs.

-Le deuxième chapitre présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

-Le troisième chapitre étudie l'effet de la substitution sur le pouvoir inhibiteur des composés bases de schiff (azométhine) sur l'acier X38 en milieux agressifs d'acide chlorhydrique HCl 1M et d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. Cette étude comprend :

- l'influence des inhibiteurs sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion à l'aide d'un couplage de mesures pondérales et de différentes techniques électrochimiques telles que les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.
- La mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur. L'analyse et la caractérisation de la surface métallique traitée par microscopie électronique à balayage (MEB).
- Une corrélation entre les structures moléculaires et l'activité inhibitrice a été effectuée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory) au niveau B3LYP avec le logiciel Gaucion03.

-Le quatrième chapitre décrit l'effet de l'hydrodynamique sur le pouvoir inhibiteur des bases de schiff (azométhines) sur l'acier X38 en milieu d'acide chlorhydrique une fois molaire par les méthodes électrochimiques et la microscopie optique.

## **Références bibliographiques**

- [1] R. Latanision, *Mater. Perform.*, 26 (1987) 9.
- [2] S. Granese, B. Rosales, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, 3, 1987, 2733.
- [3] I. Obot, N. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.* 52 (2010)198 -204.
- [4] E. Meresht, T. Farahani, J. Neshati, *Corros. Sci.* 54 (2012) 36-44.
- [5] E. Machnikova, K. Whitmire, N. Hackerman, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 6024-6032.
- [6] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, *Appl. Surf. Sci.* 316 (2014) 582–589
- [7] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1484–1488.
- [8] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50–58.
- [9] R. Yıldız, A. Doner, T. Doguan, I. Dehri, *Corros. Sci.* 82 (2014) 125–132.
- [10] Q. Zhang, Y. Hua, *Electrochim. Acta.*, 54 (2009) 1881-1887.
- [11] W. Machu, 3<sup>rd</sup> European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1971) 107.
- [12] I. El Ouali, B. Hammouti, A. Aouniti, Y. Ramli, M. Azougagh, E.M. Essassi, M. Bouachrine, *J. Mater. Envir. Sci.* 1 (2010) 1-8.
- [13] A. Zarrouk, A. Dafali, B. Hammouti, H. Zarrok, S. Boukhris, M. Zertoubi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 46-55.
- [14] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. Elkadiri, B. Hammouti, M. Benkaddour, *Phys. Chem. News*, 37 (2007) 63-69.
- [15] I. Ahamad, R. Prasad, A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3033–3041.

***CHAPITRE I***  
***RAPPELS THEORIQUES ET ETUDE***  
***BIBLIOGRAPHIQUE***

## **I. Rappels théoriques et étude bibliographique**

### **I.1. Introduction: Corrosion et protection**

La corrosion est une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc.....) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant [1].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même, sur la surface du matériau ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

### **I. 2 .Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion**

#### **I.2.1. Définition**

Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [2].

#### **I.2.2. Conditions d'utilisation**

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

-Soit comme protection permanente [3]

-Soit comme protection temporaire pendant la période de stockage, de décapage ou de nettoyage). Un inhibiteur peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

### **I.2.2.1. Fonctions essentielles**

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales:

-diminuer la vitesse de corrosion d'un métal, sans modifier les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.

-Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;

-Être stable aux températures d'utilisation ;

-Être efficace à faible concentration ;

-Être compatible avec les normes de non-toxicité ;

-Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

### **I. 2.2.2. Utilisations industrielles courantes**

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

-Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, etc.) ;

-L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.

-L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

### **I.2.3. Les classes d'inhibiteurs**

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs [4]:

-Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux);

-Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes);

-Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).

-Soit à partir du domaine d'application.

### **I.2.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur**

#### **I.2.3.1.1. Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en tant qu'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal.

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs doivent posséder au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

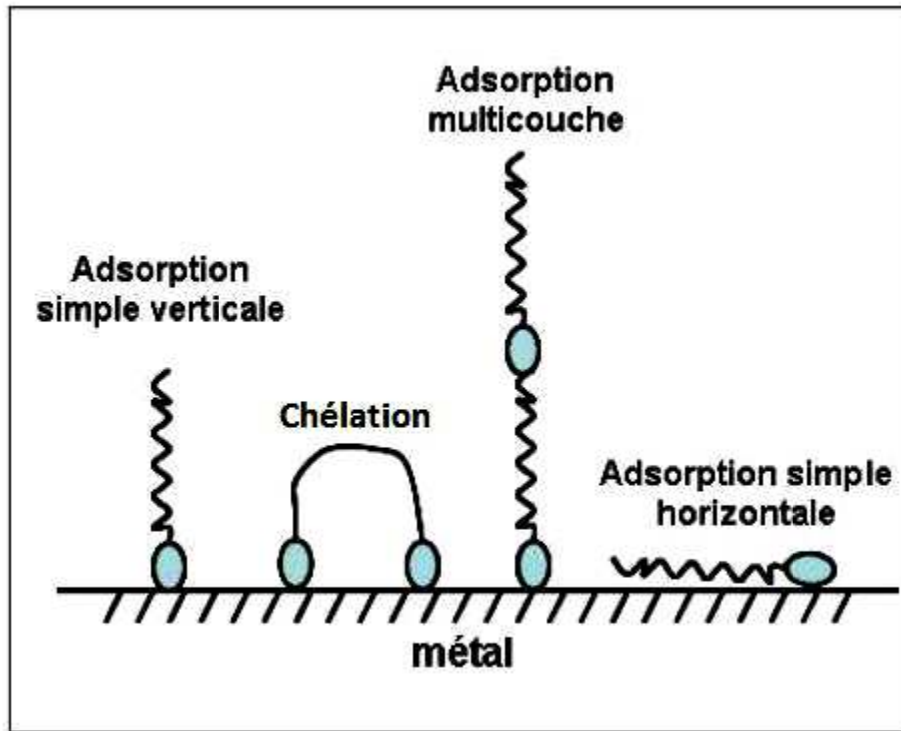
La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure. I.1). Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

-L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [5] ;

-L'influence exercée par le poids moléculaire [6].

-L'importance de la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire  $\mu$ ...) [7].

-L'influence de la nature de substituant [8].



**Figure. I. 1.** Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

### I. 2. 3. 1. 2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales (anions et cations après dissociation) sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité. Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{XO}_4^{n-}$  tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, .... [9-11].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [12].

### I.2. 3. 2. Classement selon le mécanisme d'action

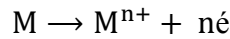
Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact pour lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs.



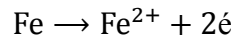
### I.2.3.2.1. Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

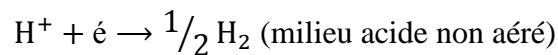
-Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



Exemple :



-Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



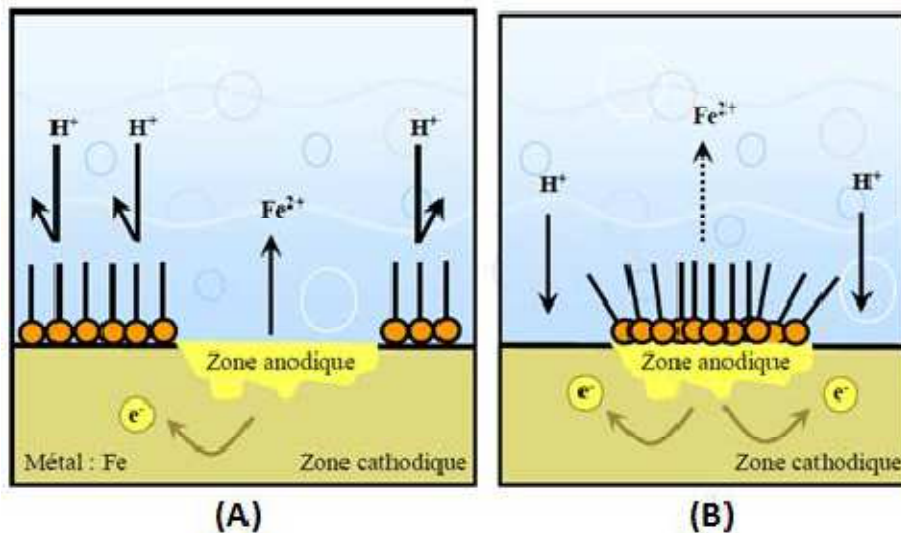
Ou :  $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$  (milieu acide aéré)

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique. Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure. I.2.) [13].

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

-L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé sur la surface sera primordial, le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques).

-La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.



**Figure I. 2.** Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interrassiale).

#### I.2.3.2.2 Mécanismes d'action interrassiale

Selon le mode de fixation sur la surface métallique, on distingue deux types d'inhibiteurs : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels des molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

#### I. 2. 4. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chemisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [14].

#### **I. 2. 4.1. Adsorption physique**

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [15].

#### **I. 2. 4. 2. Adsorption chimique**

L'adsorption chimique est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques stables [8]. La chemisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [16,17].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant :



#### **I.2.5. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur**

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des trois isothermes classiques suivantes: Langmuir, Frumkin et Temkin.

##### **I.2.5.1 Isotherme de Langmuir**

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [4]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$ , sachant que  $\theta$  représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ( $0 < \theta < 1$ ).

$$V_{\text{ads}} = K_{\text{ads}}(1 - \theta)C_{\text{inh}} \quad (1)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$V_{\text{des}} = K_{\text{des}}\theta \quad (2)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{\text{ads}}(1 - \theta)C_{\text{inh}} = K_{\text{des}}\theta \quad (3)$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{\text{ads}}}{K_{\text{des}}}C_{\text{inh}} = bC_{\text{inh}} \quad (4)$$

La fraction de sites occupés  $\theta$ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{bC_{\text{inh}}}{1+bC_{\text{inh}}} \quad (5)$$

Dans cette équation,  $b$  désigne le coefficient d'adsorption.

### I.2.5.2 Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$  et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de  $\theta$ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$bC_{\text{inh}} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \quad (6)$$

Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $b$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C_{\text{inh}}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

### I.2.5.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta \quad (7)$$

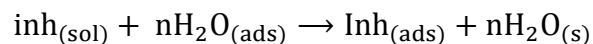
Le paramètre “ a ” possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm<sup>3</sup>, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si “ a ” est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si  $a \rightarrow 0$ , l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

### I.2.6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

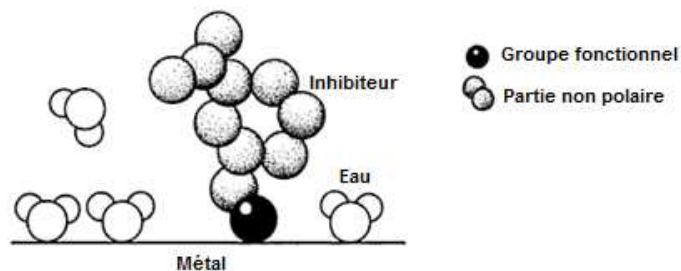
Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la présence des substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (figure I.3). D'après Bockris [18] l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.



**Figure I.3.** Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

### I.2.7. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [19]. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs.

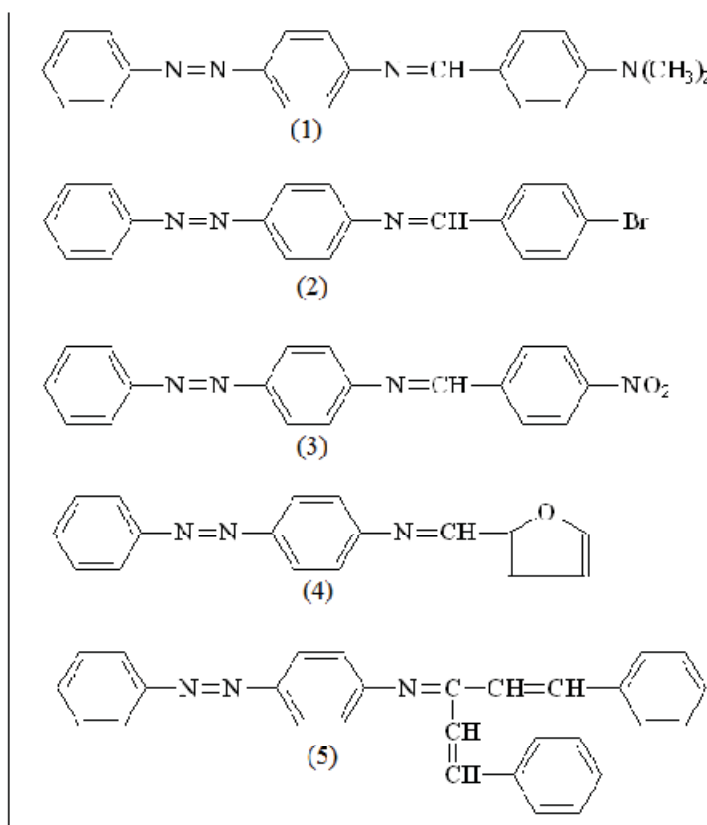
Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques azométhines en milieu acide chlorhydrique et sulfurique, une revue de la littérature nous a permis de résumer dans le tableau I.1 et de façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

**Tableau .I.1.**Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.

Composés	Exemples	Références
Azotés	Hexaméthylènetétramine ou méthénamine	[20]
	Diazoles : imidazole et ses dérivés	[21]
	Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole	[22,23]
	Dérivés du bipyrazole	[24,35]
	Oxadiazoles	[26,27]
	Dérivés de la quinoléine	[28,29]
	Dérivés de la quinone tels que la quinoxalin-2-2,3-dione	[30]
	Dérivés de la pyridine	[31]
Soufrés	Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde	[32,33]
	Thiourée et ses dérivés	[34,35]
Oxygénés	Thiadiazole et ses dérivés	[36,37]
	Lactones	[43]
	Acides carboxyliques (succinique, $\beta$ indolacétique,...)	[38-43]

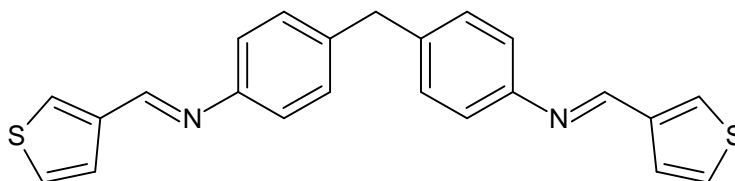
Parmi les travaux les plus répondus, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion en milieu acide par des composés organiques :

**M. Shihabet coll.** [44] ont étudié l'effet de la substitution du dérivés p-aminoazobenzene , le N, N-diméthyl-4-((E)-4-((E)-phenyldiazenyl) phenylimino) méthyl aniline (1), le (E)-N-(4-bromobenzylidene)-4-((E)- phenyldiazenyl)aniline (2), le (E)-N-(4-nitrobenzylidene)-4-((E)- phenyldiazenyl)aniline (3), le (E)-N-(furan-2-ylmethylene)-4-((E)-phenyldiazenyl)aniline (4) et le N-((1E,4E)-1,5-diphénylpenta-1,4-dien-3- ylidene)-4-((E)-phenyldiazenyl)aniline (5) sur l'inhibition de l'acier en milieu sulfurique 1M par la perte de poids. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et évolue selon l'ordre suivant: 1>2 > 3 >4 >5. Les calculs théoriques montrent que les molécules ayant un moment dipolaire élevé et un faible gap d'énergie présentent une bonne efficacité inhibitrice.



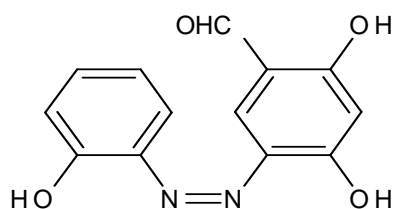
L'effet de l'inhibition d'un nouveau composé base de Schiff :N-(thiophen-3-ylmethylidene)-4-({4-[(E)-(thiophen- 2-ylmethylidene)amin-o]phenyl}m-ethyl)aniline (L) sur la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M dans un domaine de température de 25 à 55°C en utilisant la perte de poids , les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique a été étudiée par **D.Daoud et coll.** [45].

Ils ont montré que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température et que l'adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir dans les deux milieux corrosifs étudiés.

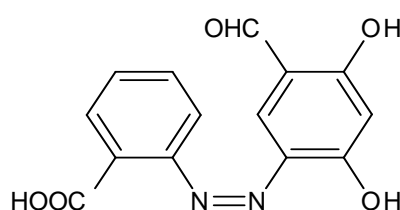


L

L'influence de la nature de la substitution des dérivés Azo-azométhine à savoir le 2-hydroxyphenylazo-2',4'-dihydroxy-3'-formylbenzene (Azo-I), le 2-carboxyphenylazo-2',4'-dihydroxy-3'-formylbenzene (Azo-II), le 2-hydroxyphenylazo-2',4'-dihydroxy-3'-{2-hydroxyphenylazométhine} (Azo-I-azométhine I) et le 2-carboxyphenylazo-2',4'-dihydroxy-3'-{2-hydroxyazo méthane} (Azo-II-azométhine II) sur la corrosion de l'acier à des températures allant de 298°K à 333°K a été étudiée par **H. Shokry et coll.** [46]. Ils ont constaté que tous les composés étudiés avaient des performances d'inhibition de la corrosion et s'adsorbent sur la surface soit par les hétéroatomes ou par les atomes de carbone chargés négativement. L'efficacité d'inhibition des dérivés Azo-azométhinique obtenue par la chimie quantique augmente avec l'augmentation de la  $E_{\text{HOMO}}$  et la diminution de  $E_{\text{LUMO}}$  et du déficit énergétique ( $\Delta E$ ). Le 2-carboxyphenylazo-2',4'-dihydroxy-3'-{2-hydroxyazo méthane} (Azo-II-azométhinique II) a révélé une meilleure efficacité inhibitrice.

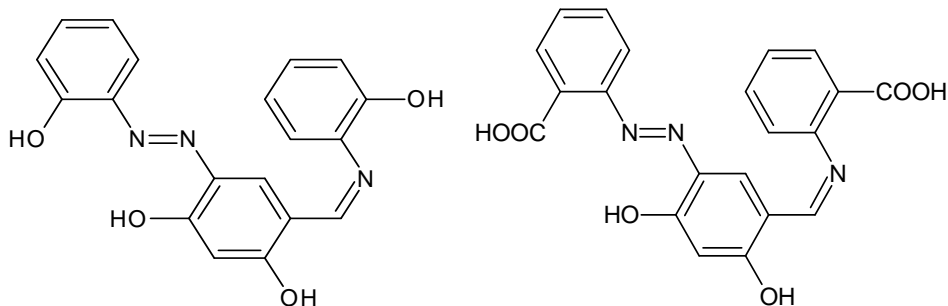


Azo-I



Azo-II

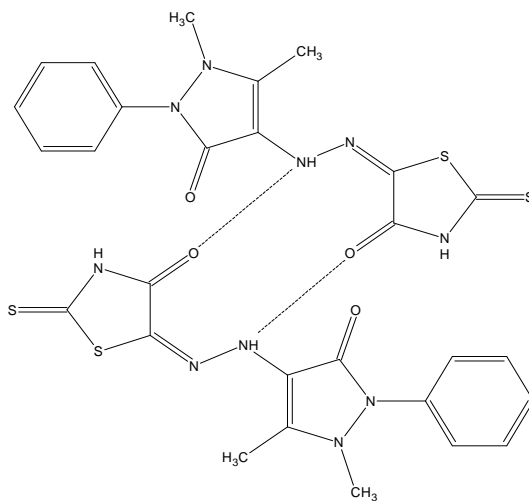




Azo-I-azomethine -I

Azo-II-azomethine–II

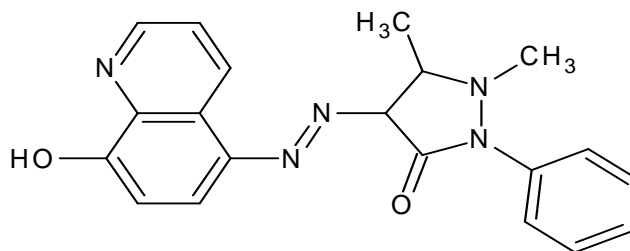
**A. El-Sonbatiet coll.** [47] ont synthétisé un nouveau inhibiteur de corrosion hétérocyclique à savoir le 5-(2,3-diméthyl-1-phénylpyrazol-5-one azo)-2-thioxo-4-thiazolidinone (HL). Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier dans HCl 2M a été étudié par les courbes de polarisations et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation ont prouvé que le (HL) est un inhibiteur mixte et que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration.



HL

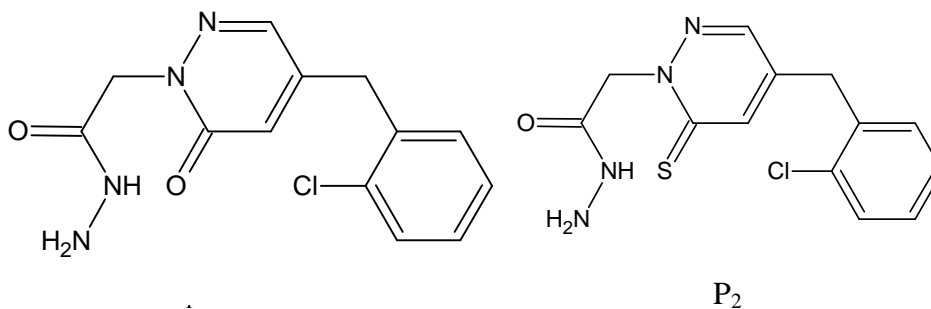
L'effet du 8-quinolinol-5-azoantipyrine (HQAP) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique [48]. Ce composé a montré une meilleure

efficacité inhibitrice en agissant comme inhibiteur mixte. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés dans le but de comprendre le mécanisme d'inhibition.



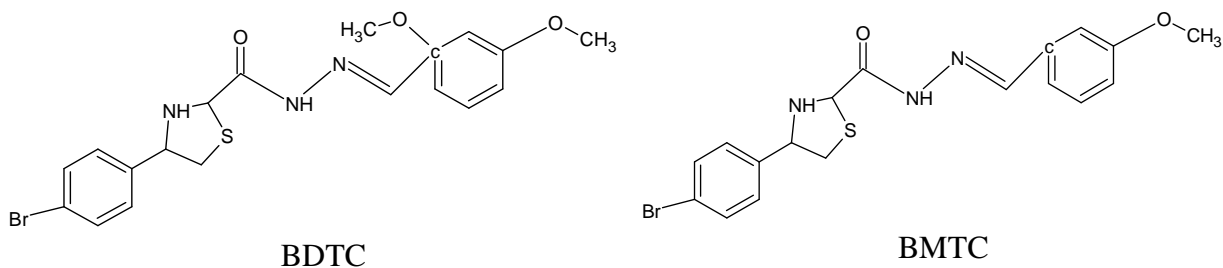
HQAP

**M. Bouklaha et coll.** [49] ont étudié l'effet de 2-[4-(2chlorobenzyl-3-méthyl-6 oxopyridazin-1(6H)-yl) acetohydrazide ( $P_1$ ) et 2-[4-(2chlorobenzyl-3-méthyl-6 thiooxypyridazin-1(6H)-yl) acetohydrazide ( $P_2$ ) sur la corrosion de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  0.5M en utilisant des méthodes électrochimiques. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration. L'effet de température indique que l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température dans la gamme 298 à 343°K. Par conséquent le 2-[4-(2chlorobenzyl-3-méthyl-6 thiooxypyridazin-1(6H)-yl) acetohydrazide ( $P_2$ ) s'est avéré être le meilleur inhibiteur.

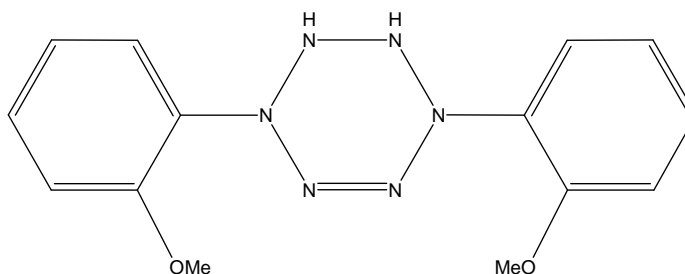
 $P_2$ 

**C. Kumar et coll.** [50] ont étudié l'effet des composés hétérocycliques bases de Schiff à savoir le 4-(4-bromophenyl)-N'-(2,4-diméthoxybenzylidène)thiazole-2-carbohydrazide (BDTC), 4-(4-bromophenyl)-N'-(4-méthoxybenzylidène)thiazole-2-carbohydrazide (BMTC) et 4-(4-bromophenyl)-N'-(4-hydroxybenzylidène)thiazole-2-carbohydrazide (BHTC) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 0.5M dans un domaine de température de 25 à 55°C par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation indiquent que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes et

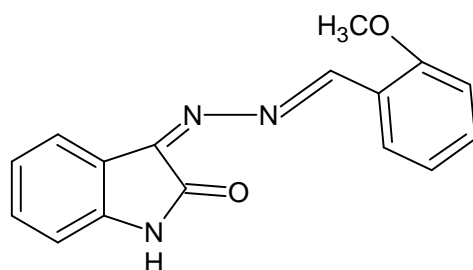
l'efficacité inhibitrice croit avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. L'adsorption de ces trois inhibiteurs suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.



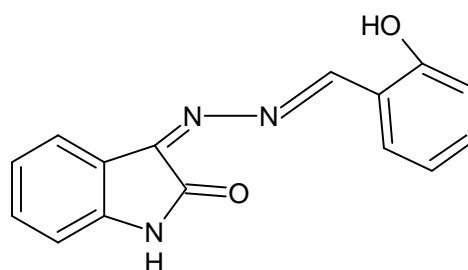
**E. kadi et coll.** [51] ont étudié l'influence du 3,6-bis (2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur mixte dans HCl 1M et en tant qu'inhibiteur cathodique dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice est indépendante de la température et elle augmente avec l'augmentation du coefficient d'adsorption. L'efficacité inhibitrice est meilleure en milieu acide chlorhydrique.



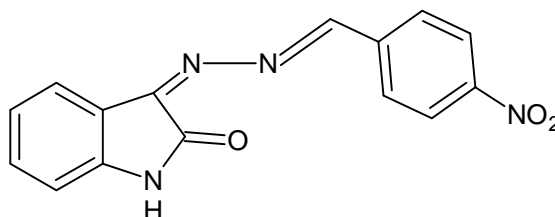
L'influence de trois bis-bases de Schiff à savoir : (2-methoxybenzylidene) hydrazono) indolin- 2-one (HZ-1), (2-hydroxybenzylidene) hydrazono) indolin-2-one (HZ-2) et (4-nitrobenzylidene) hydrazono) indolin-2-one (HZ-3) ; sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M dans un domaine de température de 35 à 60 °C a été étudié par des méthodes électrochimiques [52]. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. L'adsorption de ces inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir et les courbes de polarisation indiquent que ces inhibiteurs sont de type mixte.



HZ-1



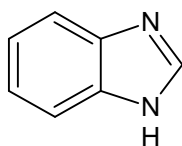
HZ-2



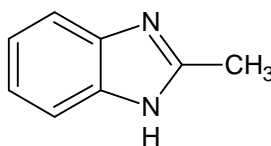
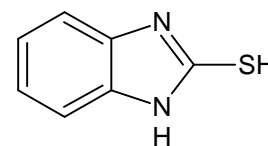
HZ-3

Une étude théorique du benzimidazole (BI) et de ses deux dérivés à savoir le 2-méthyl benzimidazole (2-CH<sub>3</sub>BI) et du 2-mercapto benzimidazole (2-SHBI) utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans HCl 1 M a été effectuée par **I. Obot et coll.** [53] en tenant compte de la Théorie Fonctionnelle de Densité (DFT) au niveau B3LYP/6-311G++(d, p).

Les calculs de chimie-quantique montrent une corrélation entre les paramètres liés à la structure électronique de benzimidazole (BI), de 2-méthyl benzimidazole (2-CH<sub>3</sub>BI) et le 2-mercapto benzimidazole (2-SHBI) et leur capacité à inhiber le processus de corrosion. La plupart des paramètres moléculaires calculés sous la forme neutre des inhibiteurs à savoir :  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ , le moment dipolaire ( $\mu$ ) et l'électronégativité ( $\chi$ ) montrent une excellente corrélation avec le niveau d'efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés, confirmant la fiabilité de la méthode employée. D'après les données théoriques l'ordre de l'efficacité inhibitrice pour les composés étudiés est 2SHBI>2-CH<sub>3</sub>BI>BI et cela s'accorde bien avec l'expérience.

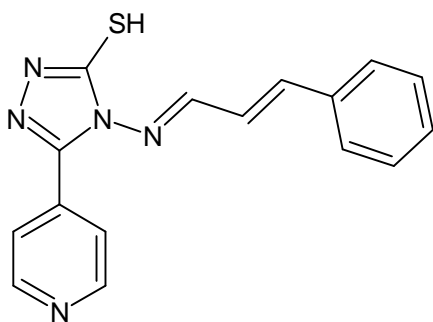


BI

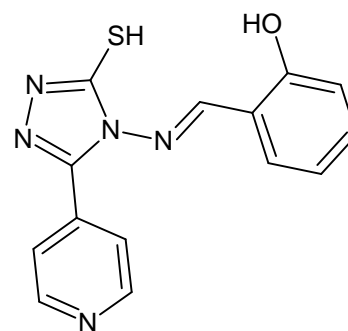
2-CH<sub>3</sub>-BI

2-SH-BI

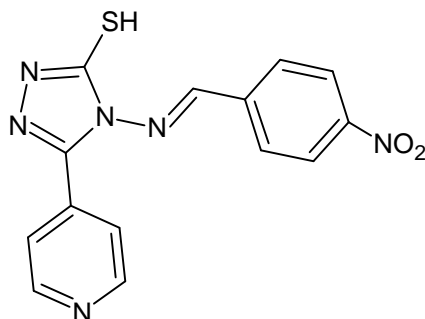
L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le (3-phenylallylidene) amino-5-(pyridine-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (SB-1), 3-mercapto-5 (pyridine-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-4-yl imino) methyl) phenol(SB-2) et (4-nitrobenzylidene) amino)-5-(pyridine-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (SB-3), a été étudiée sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M [54]. Le (3-phenylallylidene) amino-5-(pyridine-4-yl)-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol présente une meilleure performance d'inhibition de 96,6 % à  $150 \text{ mg L}^{-1}$ . Le mode d'adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. Les courbes de polarisation indiquent que les composés étudiés agissent comme inhibiteurs mixtes.



SB-1



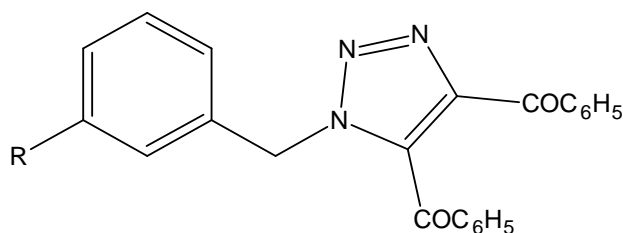
SB-2



SB-3

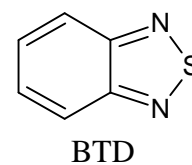
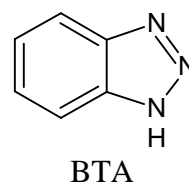
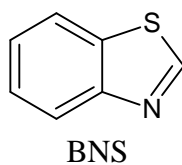
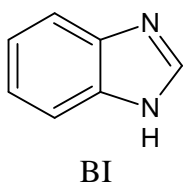
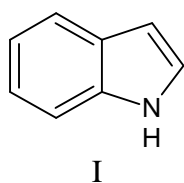
L'effet de la nature de substitution du groupement benzyle dans le composé 1-benzyl-1-H-4,5-dibenzoyl-1, 2, 3-triazole (1) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1% a été étudié par **B. Abdennabi et coll.** [55]. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 95% a été obtenue et évolue selon l'ordre suivant :



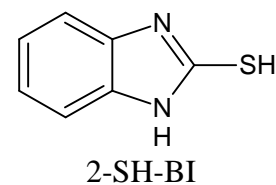
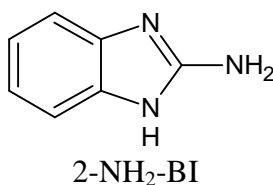
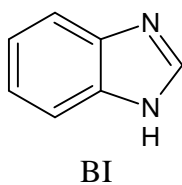


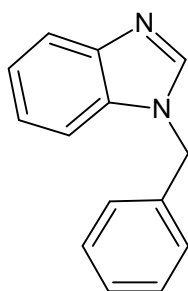
R: H, Br, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>

**A. Popova et coll.** [56] ont étudié le pouvoir inhibiteur de cinq azoles à savoir le indole (I), benzimidazole (BI), 1,3-benzothiazole (BNS), 1-benzotriazole (BTA) et 2, 1, 3-benzothiadiazole (BTD) sur la corrosion de l'acier dans HCl 1M en utilisant la perte de poids et les courbes de polarisation. Les propriétés d'inhibition trouvées dépendent à la fois de la concentration et de la structure moléculaire des composés. L'adsorption de BI et BNS est décrite par l'isotherme d'adsorption de Frumkin, tandis que les composés BTA et I suivent l'isotherme de Langmuir.

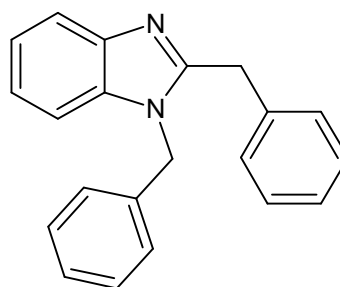


Les mêmes chercheurs ont étudié l'efficacité inhibitrice des dérivés de benzimidazole: benzimidazole (BI), 2-Amino benzimidazole (2-NH<sub>2</sub>-BI), 2-mercapto benzimidazole (2-SH-BI), 1-benzyl benzimidazole (1-BBI) et 1,2-dibenzyl benzimidazole (1,2-DBBI) [57] sur la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M par les méthodes électrochimiques. Leurs résultats ont révélé que l'efficacité inhibitrice des composés étudiés augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et que le 2-SH-BI présente le meilleur pouvoir inhibiteur dans les deux milieux. Ces composés présentent un caractère d'inhibition mixte dans les deux milieux. Ils ont étudié aussi l'effet des ions iodure en présence du 2-SH-BI sur la corrosion de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M.



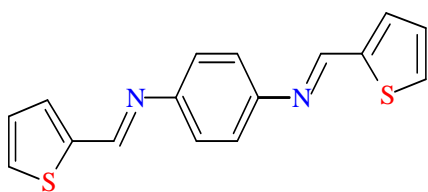


1-BBI

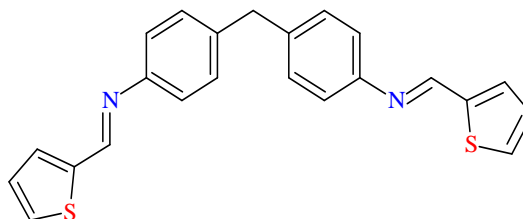


1, 2-DBBI

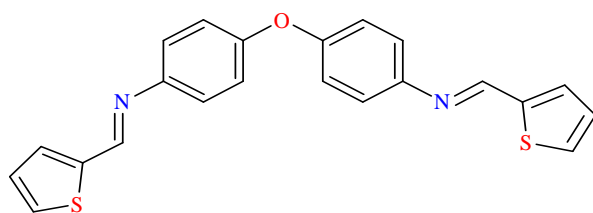
**M. Behpour et coll.** [58] ont étudié l'effet anticorrosion de quatre bases de Schiff bidentate sur l'acier en milieu HCl 1M à savoir : le 4,4'-bis (2- carboxaldehyde thiophene) diphenyl diimino éther (PPA), le 4,4'-bis (2-carboxaldehyde thiophène) diphenyl diimino methane (BPA), le 4,4'-bis (2-carboxaldehydethiophène) diphenyl diiminophenyl (PA) et le 4,4'-bis (2-carboxaldehyde thiophène) diphenyl diimino sulfonyl (PSPA). Les courbes de polarisation indiquent que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes et leur adsorption à la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir. La variation de l'efficacité inhibitrice dépend de la nature de substituant et suit la séquence suivante : PPA > PA > PSPA > BPA.



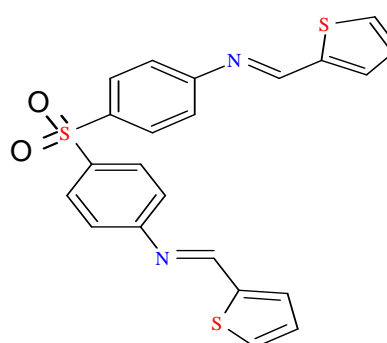
PA



BPA



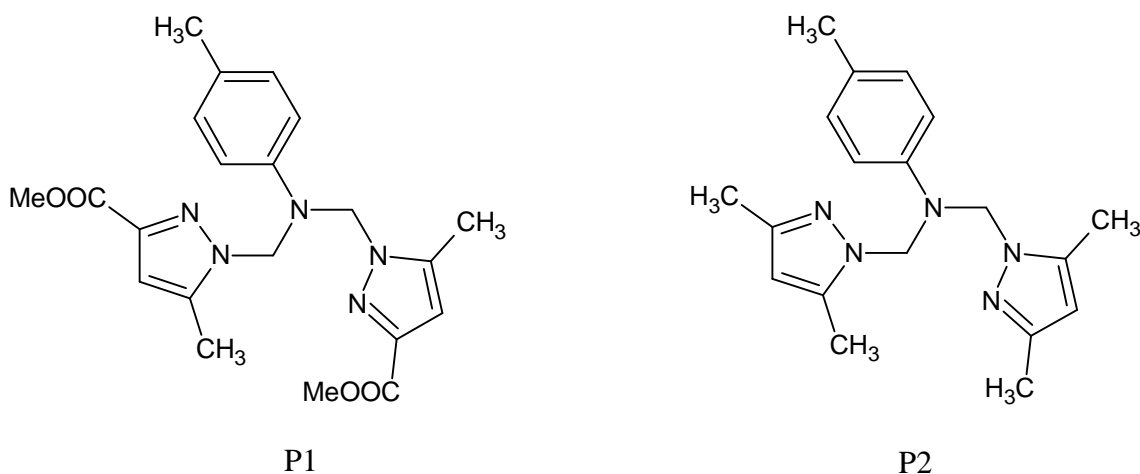
PPA



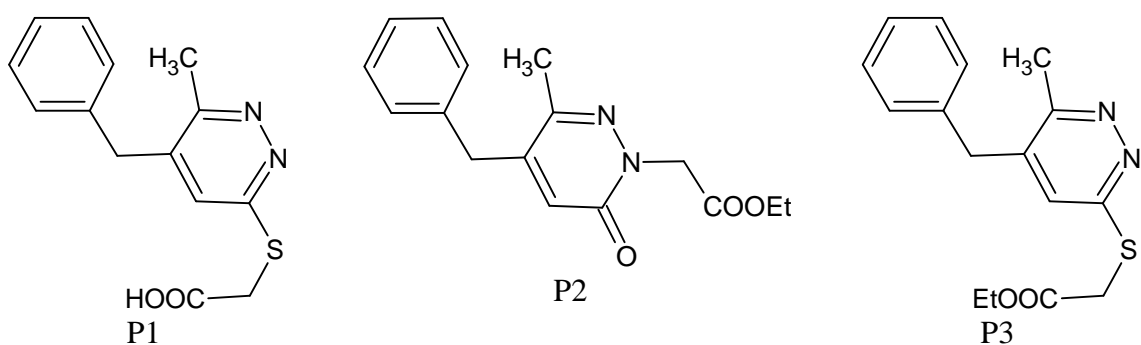
PSPA

**A. Chetouani et coll.** [59] ont étudié le pouvoir inhibiteur de nouveaux composés organiques dérivés de bipyrazolic, le N,N-bis [(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)méthyl]-N-(4-méthylphényl)amine (P<sub>1</sub>) et le méthyl-1-[[[(méthylphényl){[3-(méthoxycarbonyl)-5-méthyl-1H-pyrazol-1-yl]méthyl}amino]-méthyl]-5-méthyl-1H-pyrazole-3-carboxylate (P<sub>2</sub>), sur la corrosion de l'acier en milieux HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. Ces bipyrazolics présentent une meilleure efficacité inhibitrice dans le milieu HCl jusqu' à 93% pour le composé N,N-bis

[(3,5-diméthyl-1H-pyrazol-1-yl)méthyl]-N-(4-méthylphényl) amine à  $10^{-4}$ M. Les deux inhibiteurs agissent comme inhibiteurs mixtes dans les deux milieux et leur adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir.

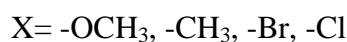
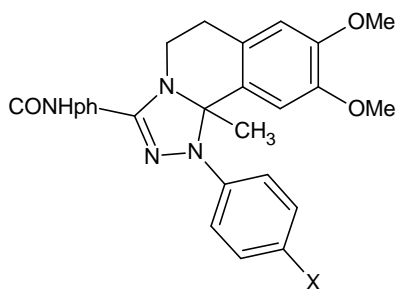


Les mêmes chercheurs ont synthétisé et étudié l'effet de trois composés: 5-benzyl-6-méthylpyridazin-3-yl (P1), thioethanoic (5-benzyl-6-méthyl-3-Oxo pyridazin-3-yl) (P2) et l'ethonoate d'éthyle (5-benzyl-6-méthylpyridazin-3-yl) thioethonoate d'éthyle (P3) sur l'inhibition de la corrosion du fer dans HCl 1M [60]. L'action d'inhibition est plus prononcée avec les composés (P1), (P3) et augmente avec la concentration pour atteindre la valeur maximale de 85% et 81% à la  $10^{-4}$ M, respectivement. La présence de l'atome de soufre augmente l'efficacité inhibitrice.

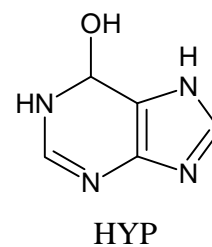
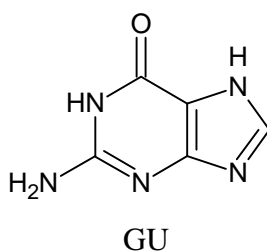
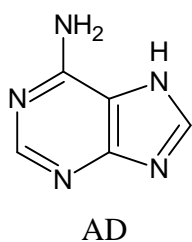


**N. Atta et coll.** [61] ont étudié l'effet des centres actifs d'adsorption à savoir :  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{Cl}$  d'un nouveau composé organique dérivé de triazolo isoquinoline sur la corrosion de l'acier inoxydable 316L en milieu acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant:  $-\text{OCH}_3 > -\text{CH}_3 > -\text{Br} > -\text{Cl}$  et que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes.

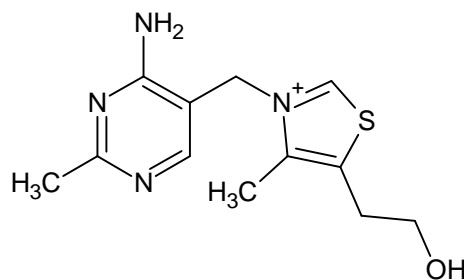




L'effet d'inhibition de l'adénine (AD), guanine (GU) et hypoxanthine (HYP) sur la corrosion de l'acier C38 en milieu corrosif d'acide chlorhydrique 1M a été étudié par **O. Nnabuk et coll.** [62]. Il a été montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration d'AD, GU et HYP et leur adsorption sur la surface de l'acier X38 obéit à l'isotherme de Langmuir. Cette efficacité diminue avec l'augmentation de la température, néanmoins, elle reste importante.



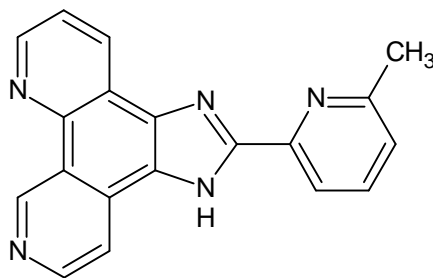
L'effet anticorrosif de la Vitamine B1 (Vit B1) sur l'acier en milieu HCl 0,5 M a été étudié [63]. L'efficacité inhibitrice obtenue est de 91,5% pour une concentration de 10<sup>-3</sup> M.



VitB1

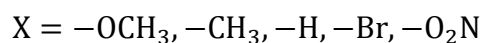
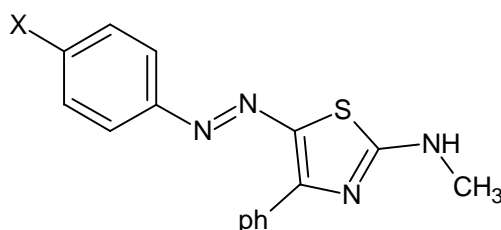
L'effet du 2-(6-méthylpyridin-2-yl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phénanthroline (MIP) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M dans un domaine de température variant de 30 à 60 °C a été étudié par **N. Obi-Egbediet. Coll.** [64]. Ils ont constaté que

l'efficacité inhibitrice croit avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température.

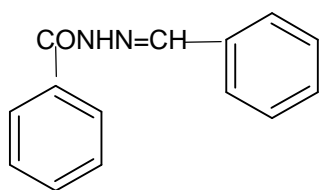


MIP

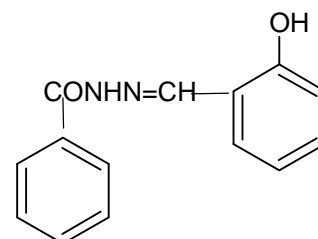
Les dérivés de 4-phénylthiazole présentent d'excellentes propriétés protectrices contre la corrosion de l'acier inoxydable 304L en milieu chlorhydrique 3M à 20 °C [65]. L'efficacité d'inhibition de la corrosion des dérivés diminuent dans l'ordre suivant:  $-OCH_3 > -CH_3 > -H > -Br > -O_2N$ .



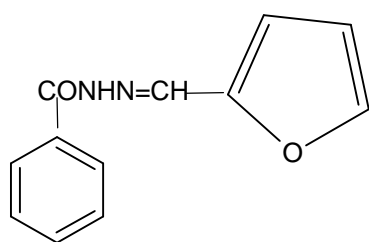
Une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice des différentes bases de Schiff: N'-(phenylmethylene) isonicotinohydrazide (INHB), N'-(2-hydroxybenzylidene) isonicotinohydrazide (INHS), N'-(furan-2-ylmethylene) isonicotinohydrazide (INHF) et N'-(3-phenylallylidene) isonicotinohydrazide (INHC) sur la corrosion de l'acier HCl 0.5M dans un domaine de température de 20 à 60°C a été étudié [66]. Il a été trouvé que l'augmentation de la température diminue l'efficacité inhibitrice et conduit à l'augmentation de l'énergie d'activation du processus de corrosion.



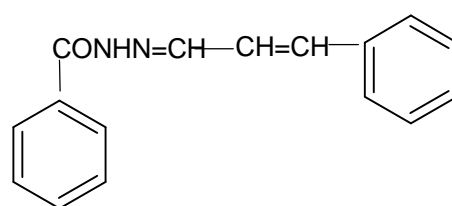
INHB



INHS

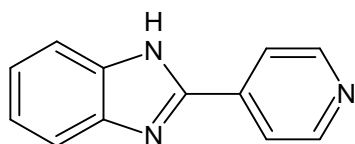


INHF

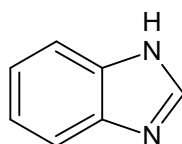


INHC

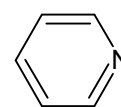
**F. Zhang et coll.** [67] ont étudié l'effet inhibiteur des composés suivants : 2-(4-pyridyl)-benzimidazole (PBI), benzimidazole (BI) et pyridine (Py) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M en utilisant la perte de masse et les méthodes électrochimiques. Le composé 2-(4-pyridyl)-benzimidazole présente une meilleure efficacité inhibitrice de l'ordre de 90.8% pour une concentration de  $2 \times 10^{-3} \text{M}$ .



PBI

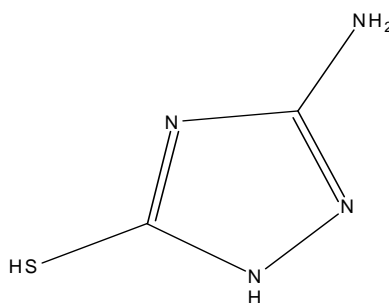


BI



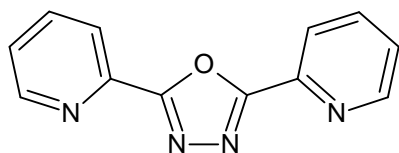
Py

**B. Mert et coll.** [69] ont étudié l'effet inhibiteur du 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (3ATA5T) sur l'acier dans HCl 0.5M. Les résultats obtenus révèlent que le (3ATA5T) inhibe la corrosion avec un pourcentage d'inhibition de 97.7% pour une concentration de  $10^{-2} \text{M}$  à 298 °K. Ces résultats montrent également que le 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol agit comme inhibiteur mixte et son adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.

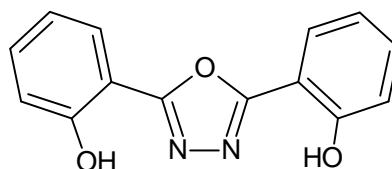


3ATA5T

L'effet du 2,5-bis(2-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (1) et du 2,5-bis(2-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole (2) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans les solutions HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M a été étudié par **F. Bentiss et coll.** [70]. Ces oxadiazoles sont efficaces dans les deux milieux, mais la meilleure efficacité a été trouvée en milieu HCl 1M.

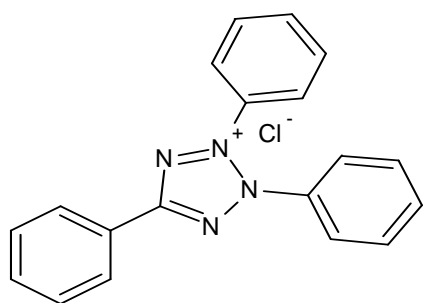


1

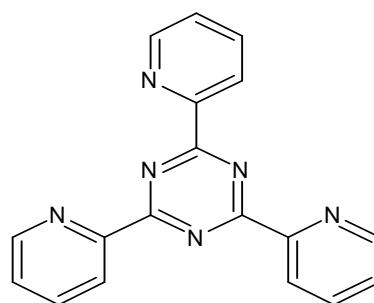


2

Les propriétés inhibitrices à la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M par le 2, 3, 5-triphenyl-2H-tetrazolium chloride (TTC) et le 2, 4, 6-tri(2-pyridyl)-s-triazine (TPT) ont été étudiées par PANG Xuehui et coll en utilisant des mesures électrochimiques [71]. Les courbes de polarisation indiquent que les deux composés étudiés agissent comme inhibiteurs mixtes, et que leur adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. La présence de la fonction azo dans le composé (TTC) augmente notablement son efficacité inhibitrice.

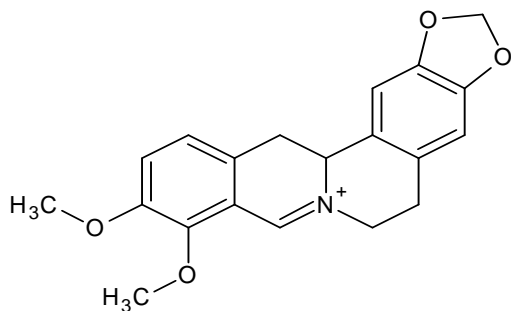


2, 3, 5-triphenyl-2H-tetrazolium chloride  
(TTC)

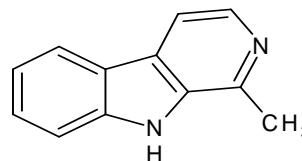


2, 4, 6-tri(2-pyridyl)-s-triazine  
(TPT)

Les alcaloïdes extraits du *Guatteriaouregou* et de *Simiratinctoria* [72] ont été étudiés comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 0,1M. L'efficacité inhibitrice atteint 92 % pour une concentration de 250 mg/L en extrait alcaloïdique et l'adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Les courbes de polarisation montrent que ces alcaloïdes agissent comme inhibiteurs mixtes.

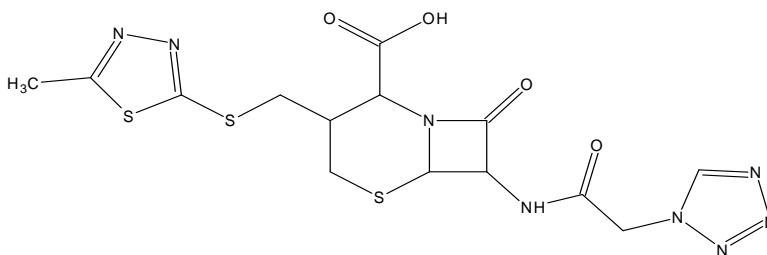


Guatteriaouregou



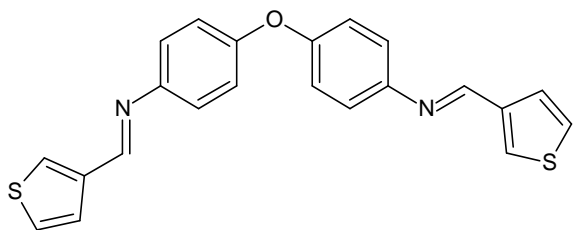
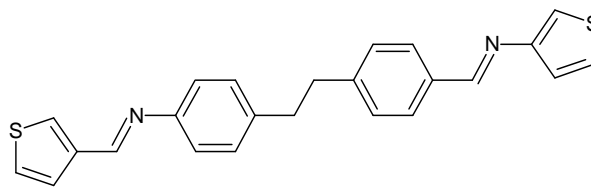
Simiratinctoria

L'effet du céfazoline sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire dans un domaine de température de 308–338 K a été étudié par **A. Singh et coll.** [73]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés dans le but de comprendre le mécanisme d'inhibition.

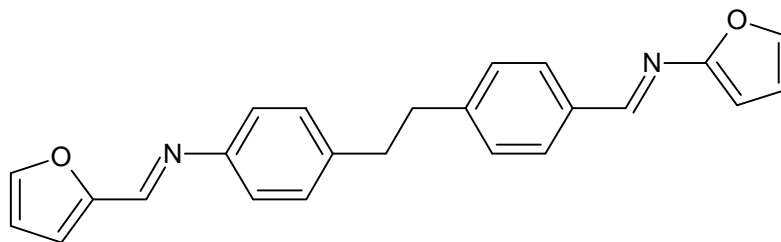


Céfazoline

**S. Issaadi et coll.** [74] ont étudié par polarisation potentiodynamique et par les impédances électrochimiques l'effet inhibiteur de deux ligands bases de Schiff dérivés de thiophène vis à vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M à savoir le 4,4'-bis (3-carboxaldehyde thiophene) diphenyldiiminoether ( $L_1$ ) et le 4,4'-bis (3-carboxaldehyde thiophene) diphenyldiiminoethane ( $L_2$ ). Les courbes de polarisation montrent que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes et que le produit ( $L_1$ ) est plus inhibiteur que le produit ( $L_2$ ). Leurs adsorptions à la surface de l'acier obéissent à l'isotherme de Langmuir.

 $L_1$  $L_2$

L'effet d'un nouveau composé ; le N-(furan-2-ylmethylidene)-4-({4-[E)-(furan-2-ylmethylidene) amino] phenyl} ethyl) aniline (SB) sur l'inhibition du cuivre en milieu chlorhydrique 1 M a été étudié par **S. Issaadi et coll.** [75]. Les mesures électrochimiques par la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance indiquent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu' à une valeur maximale de 94 % à la concentration de  $5 \times 10^{-3}$  M. Le mode d'adsorption de cet inhibiteur obéit à l'isotherme de Langmuir.



SB

**I.3. Références bibliographiques**

- [1] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs (1969).
- [2] NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4(1965) 79.
- [3] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.
- [4] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, AldenPress, Oxford, (1993) 489.
- [5] R. Annand, R. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 138.
- [6] G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe and corrosion*, (1968) 407.
- [7] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Gullini, *Electrochimica Metallorm*, 3, 407 (1968) 407.
- [8] N. Hackerman, A.C. Makrides, *J. of Ind. And Eng. Chem.* 46 (1954) 523.
- [9] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère. *Inhibiteurs de corrosion*. In : G. Béranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)*, Hermès Science Publications, Paris, (2002) 245.
- [10] I. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, Mc Graw-Hill, (1981).
- [11] C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, (1973).
- [12] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent, 10179 (2002).
- [13] E. Schaschl. *NACE Corrosion Inhibitors*, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [14] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [15] L. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 147.
- [16] E. Mc Cafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [17] G. Trabanelli, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
- [18] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1965) 736.
- [19] B. Assouli, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, N°:02ISAL0103 (2002) 164.
- [20] E. Bayol, K. Kayakırılmaz, M. Erbil, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 74-82.
- [21] J. Aljourani, K. Raeissi, M. Golozar, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836-1843.
- [22] H. Hassan, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 1722-1730.
- [23] H. Hassan, E. Abdelghani, M. Amin, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6359-6366
- [24] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. El Kadiri, B. Hammouti, M.

- Benkaddour, *Mat. Chem. Phys.*, 105 (2007) 373-379.
- [25] T. Tebbji, H. Ouddad, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.* 241 (2005) 326-334.
- [26] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1670-1681.
- [27] M. Rafiquee, N. Saxena, S. Khan, M. Quraishi, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 528-533.
- [28] G. Achary, H. Sachin, Y. ArthobaNaik, T. Venkatesha, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 44-50.
- [29] V. Saliyan, A. Adhikari, *Corros. Sci.* 50 (2008) 55-61.
- [30] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, N. Al Himidi, H. Hannache, *Mater ChemPhys* 105 (2007) 1-5.
- [31] S. Abd El-Maksoud, A. Fouda, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 84-90.
- [32] A. Silva, E. D'Elia, J.A.C.P. Gomes, *Corros. Sci.* 52 (2010) 788-793.
- [33] N. Soltani, M. Behpour, S. Ghoreishi, H. Naeimi, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 1351-1361.
- [34] E. Ebenso, U. Ekpe, B. Ita, O. Offiong, U. Ibok, *Mater. Chem. Phys.* 60 (1999) 79-90.
- [35] S. D. Shetty, P. Shetty, H. Sudhaker, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2347-2349.
- [36] A. Singh, M. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1373-1385.
- [37] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, A. Elfarouk, H. Vezin, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6865-6872.
- [38] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 260-267.
- [39] M. Amin, S. Abd El-Rehim, E. El-Sherbini, R. Bayoumi, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 3588-3600.
- [40] G. Avci, *Colloids Surf., A* 317 (2008) 730-736.
- [41] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2470-2479.
- [42] K. Emregul, M. Hayvali, *Corros. Sci.* 48 (2006) 797-812.
- [43] M. Quraishi, D. Jamal, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 425-430.
- [44] M. Shihab, H. Al-Doori, *J. Mol. Struct.* 1076 (2014) 658-663.
- [45] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50-58.
- [46] H. Shokry, *J. Mol. Struct.* 1060 (2014) 80-87.
- [47] A. El-Sonbati, M. Diab, A. El-Bindary, A. Eldesoky, Sh. Morgan, *Electrochim. Acta Part A*. 135 (2015) 774-791.
- [48] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, H. Hannache, *Desalination*. 237 (2009) 175-189.
- [49] M. Bouklaha, N. Benchatc, A. Aounitia, B. Hammoutia, M. Benkaddourb, M. Lagren´eed, H. Vezine, F. Bentissd. *Progress in Organic Coatings* .51 (2004) 118-124.



- [50] C. Pradeep Kumar, K. Mohana, J. Taiwan Ins. Chem. E. 45 (2014) 1031–1042.
- [51] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros. Sci. 42 (2000) 703–719.
- [52] K. Ansari, M. Quraishi, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 2819–2829.
- [53] I. Obot, N. Obi-Egbedi, Corros. Sci. 52 (2010) 657–660.
- [54] K. Ansari, M. Quraishi, A. Singh, Corros. Sci. 79 (2014) 5–15.
- [55] A. Abdennanbi, A. Abdulhadi, S. Abu-orabi, Corros. Sci. 38 (1996) 1791–1800.
- [56] A. Popova, M. Christov, A. Zwetanova, Corros. Sci. 49 (2007) 2131–2143.
- [57] A. Popova, A. Zwetanova, S. Raicheva, M. Christov, Corros. Sci. 45 (2003) 33–58.
- [58] M. Behpour, S. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati, Corros. Sci. 51 (2009) 1073–1082.
- [59] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, Appl. Surf. Sci. 249 (2005) 375–385.
- [60] A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, N. Benchat, T. Benhadda, S. Kertit, Corros. Sci. 45 (2003) 1675–1684.
- [61] F. Atta, A. Fekry, M. Hassaneen, Int. J. Hydrogen. Energ. 36 (2011) 6462–6471.
- [62] O. Eddy, H. Momoh, E. Oguzie, Journal of Advanced Research (2014). (Article in press).
- [63] R. Solmaz, Corros. Sci. 81 (2014) 75–84.
- [64] N. Obi-Egbedi, I. Obot, A. Eseola, Arab. J. Chem. (2014) 7, 197–207.
- [65] A. Fouda, A. Ellithy, Corros. Sci. 51 (2009) 868–875.
- [66] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, Corros. Sci. 52 (2010) 933–942.
- [67] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, Corros. Sci. 61 (2012) 1–9.
- [68] H. Wang, R. Liu, J. Xin. Corros. Sci. 46 (2004) 2455–2466.
- [69] B. Dogru, M. Erman, G. Kardas, B. Yazıcı, Corros. Sci. 53 (2011) 4265–4272.
- [70] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, Corros. Sci. 42 (2000) 127–146.
- [71] P. Xuehui, H. Baorong, L. Weihua, I. Faqian, Y. Zhigang, Chin. J. Chem. Eng. 15 (2007) 909–915.
- [72] A. Lecante, F. Robert, P. Blandinières, C. Roos, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 714–724.
- [73] A. Kumar, M. Quraishi, Corros. Sci. 52 (2010) 152–160.
- [74] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, Corros. Sci. 53 (2011) 1484–1488.
- [75] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, Appl. Surf. Sci. 316 (2014) 582–589.

***CHAPITRE II***  
***METHODES D'ETUDE ET***  
***CONDITION EXPERIMENTALES***

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des inhibiteurs. La méthode d'analyse de surface utilisée permet d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

## II. Méthodes d'étude et condition expérimentales

### II.1. Méthodes d'étude

#### II. 1.1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta M$  ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. Afin de réaliser les mesures gravimétriques, on a effectué des essais sur un acier sous forme de pièces circulaires de 3.7 cm de diamètre et de 0.4cm d'épaisseur dont la composition est illustrée au tableau .II.1.

La vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température égale à 25°C. Elle est calculée par la formule suivante :

$$W = \frac{\Delta M}{S \times t} \quad (1)$$

$$\Delta M = M_1 - M_2 \quad (2)$$

$\Delta M$  représente la différence entre la masse initiale  $M_1$  et la masse finale  $M_2$  après un temps  $t$  égal à 24h.  $S$  est la surface du métal exposée à la solution d'étude. Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante:

$$EI(\%) = \frac{W_0 - W}{W} \times 100 \quad (3)$$

Où  $W_0, W$  représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

## II. 1.2. La voltammétrie cyclique

### II.1.2.1. Principe

La voltammétrie est une méthode électrochimique dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t \quad (4)$$

$E$ : Potentiel de l'électrode indicatrice (volt)

$E_i$ : Potentiel initial (volt)

$v$ : Vitesse de balayage,  $V = dE/dt$  (V/s)

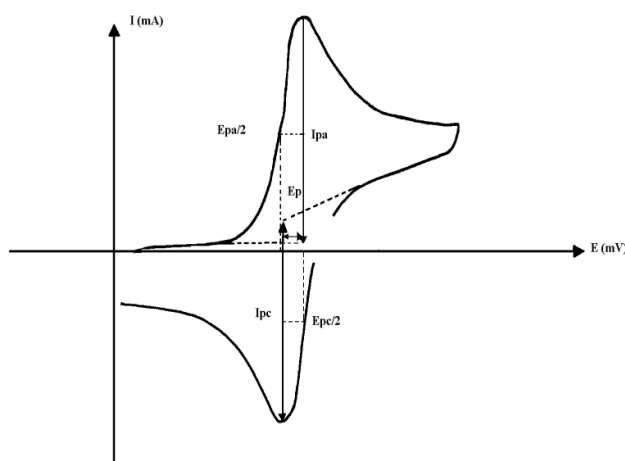
$t$ : Temps (s)

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse électrochimique (courbe intensité-potential) d'une réaction électrochimique lors du balayage de potentiel. La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile sans agitation.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique est représentée sur la figure II.1.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

- $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$  : courants de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  : potentiels de pic anodique et cathodique.



**Figure. II. 1.** Allure générale d'une courbe de voltampérométrie cyclique réversible.

### II.1.2.2. Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [1, 2] pour des systèmes rapides et par Delahay [3] pour des systèmes lents. Cette théorie a été étendue par Matsuda et Ayabe [4] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [5] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

1-Dans le cas d'un transfert de charge rapide :



Le courant du pic est donné par l'expression :

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot CV^{1/2} \quad (A) \quad (6)$$

Et le potentiel du pic par :

$$E_p = E_p/2 + 0,029/n \quad (V) \quad (7)$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n \quad (V) \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (8)$$

Et le rapport des courants de pics :

$$I_{p_{retour}}/I_{p_{aller}} = 1 \quad (9)$$

2- Si le transfert de charge est semi rapide, le courant du pic est donné par :

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot K_s \cdot v^{1/2} \quad (10)$$

3 - Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n(\alpha n)^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \quad (11)$$

$K_s$  : Constante de vitesse.

$\alpha$  : Coefficient de transfert.

$D$  : Coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

$C$  : Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en  $\text{mole}/\text{cm}^3$

$v$  : Vitesse de balayage  $\text{V}/\text{s}$ .

A : Surface d'électrode en  $\text{cm}^2$ .

n : Nombre total d'électrons transférés.

### II.1.3. Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

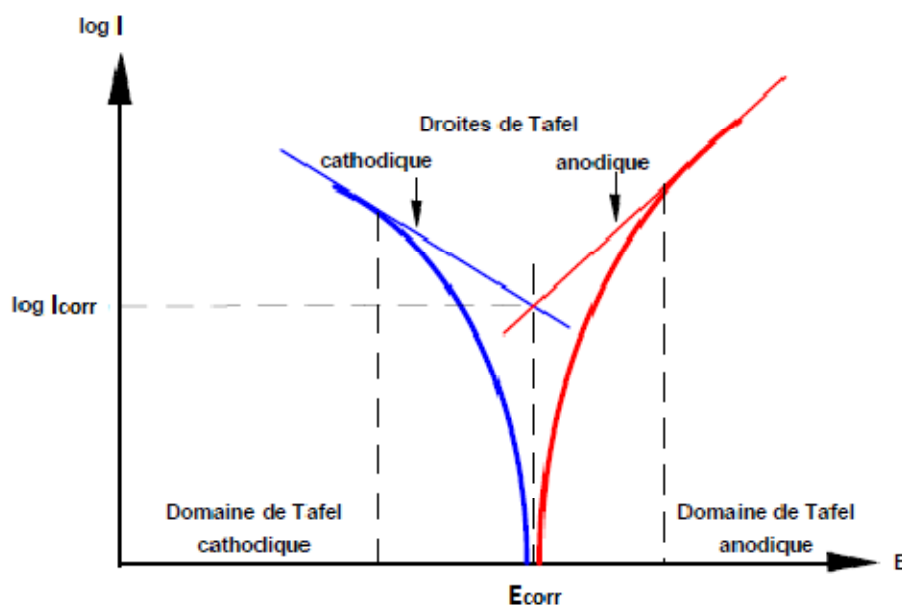
Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

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

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique [6], on distingue trois principaux types de cinétique:

- Cinétique de transfert de charge (activation),
- Cinétique mixte de transfert de charge - diffusion,
- Cinétique de diffusion.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure II. 2).



**Figure. II. 2.** Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

Le tracé permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

Ces méthodes stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

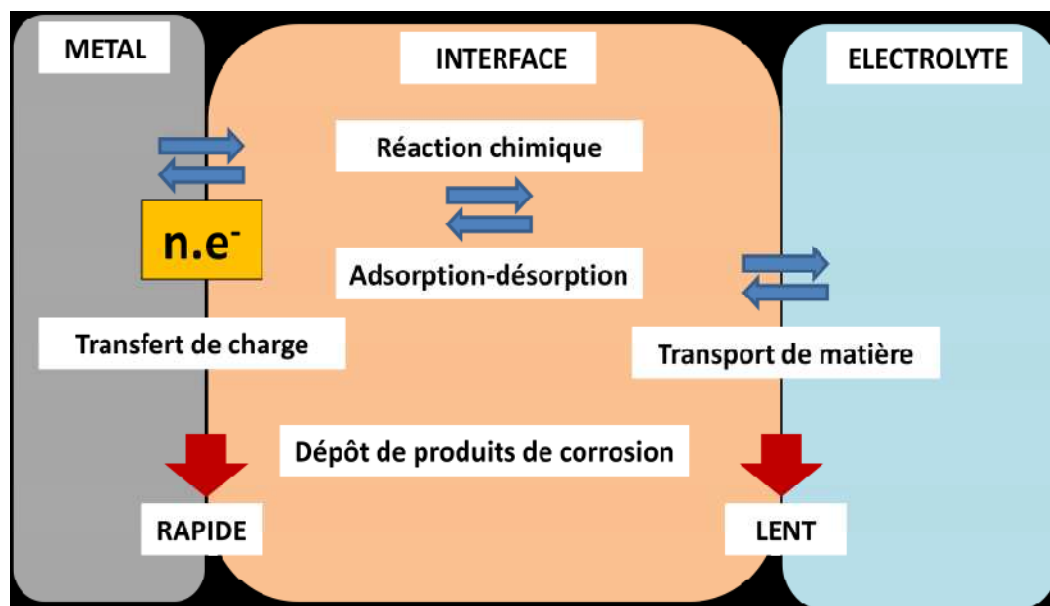
#### II.1.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques interraciales [7, 8].

Elle permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique (figure .II.3.) en fonction de la fréquence .Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [9].

Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte est défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lien où se retrouvent les produits de

corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (figure. II.3.).



**Figure. II.3.** Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

#### II.1.4.1. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur.

La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure II.4).

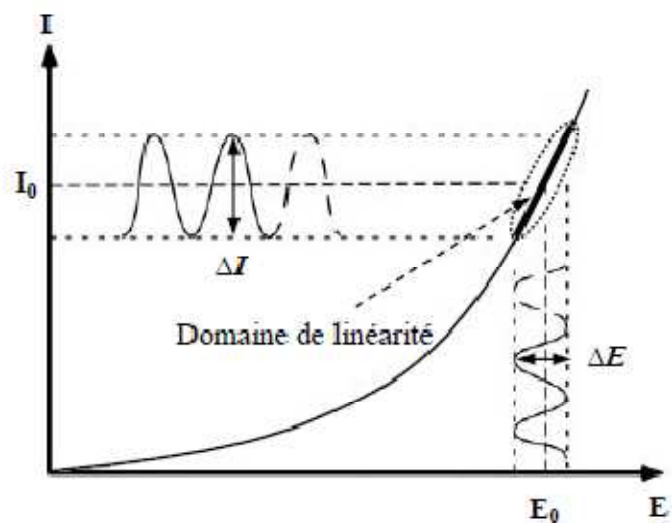
Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal  $y(t)$  quand il est soumis à une perturbation  $x(t)$  (figure II.5).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert  $H(\omega)$  telle que :

$$y(\omega) = H(\omega)X(\omega) \quad (12)$$



$X(\omega)$  et  $y(\omega)$  étant respectivement les transformées de Fourier de  $x(t)$  et  $y(t)$ .

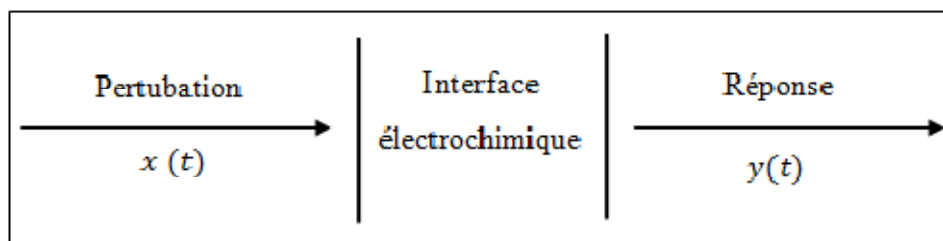


**Figure. II.4.** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation 13 :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (13)$$

Avec  $\omega = 2\pi f$  (pulsation),  $f$  correspond à la fréquence de perturbation en Hz.



**Figure. II.5 :** Schéma d'une fonction de transfert.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation  $I_0$  qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage  $\varphi$  entre  $\Delta E$  et  $\Delta I$ . Son expression est de l'équation 14 suivante :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (14)$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance  $Z(\omega)$  autour du point de fonctionnement  $(I_0, E_0)$  se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (15)$$

L'impédance  $Z(\omega)$  est un nombre complexe caractérisé par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$ .

Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + jZ_{\text{Im}}(\omega) \quad \text{avec} \quad j = \sqrt{-1} \quad (16)$$

$$\text{Le module vaut : } |Z| = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2} \quad (17)$$

$$\text{Et la phase : } \varphi = \tan^{-1}(Z_{\text{Im}}/Z_{\text{Re}}) \quad (18)$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps).

Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

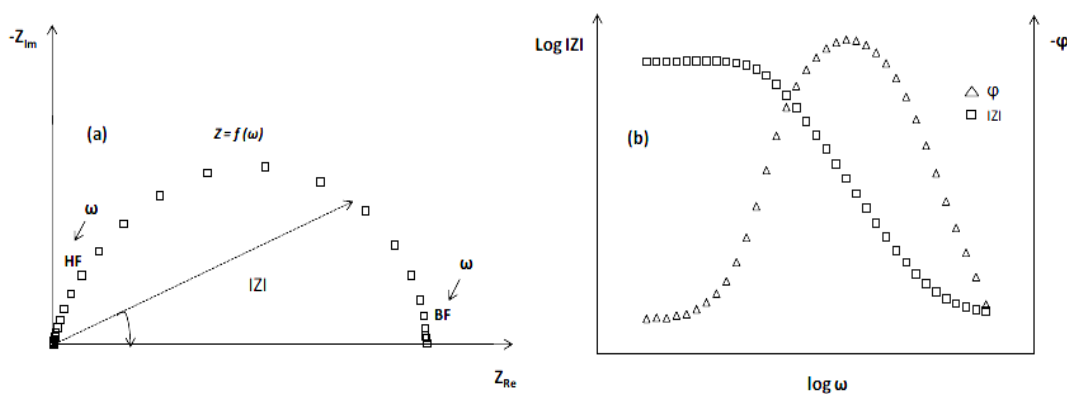
La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

#### II.1.4.2. Représentation traditionnelle des données

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (figure II.6). Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $Z_{\text{Re}}(\omega)$  en abscisse et  $-Z_{\text{Im}}(\omega)$  en ordonnée.

Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de

L'impédance  $|Z|$  (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage  $\varphi$  sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence. Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et la capacité de double couche ( $C_{dc}$ ). La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlant pour identifier certains phénomènes caractéristiques.



**Figure II.6.** Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.

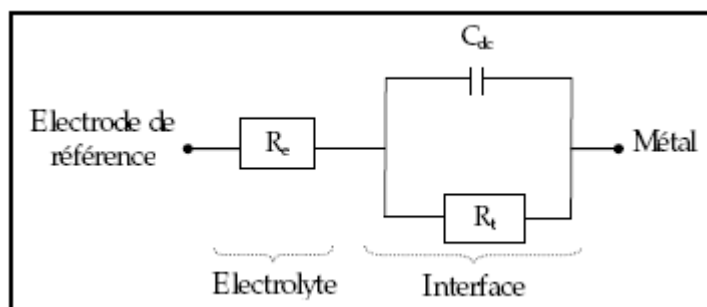
### II.1.4.3. Utilisation de schémas électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent.

Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions :

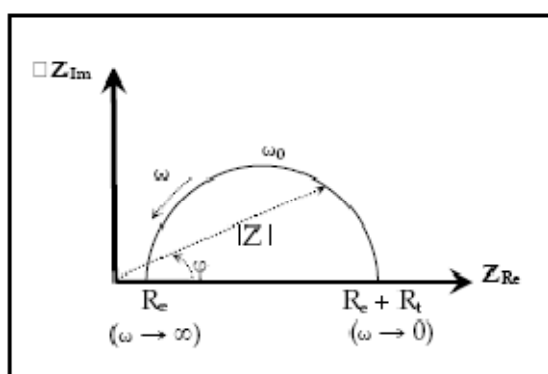
- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système.
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interraciale et noté  $C_{dc}$ ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern [10,11]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure II.7, appelé circuit de Randles généralisé.



**Figure. II.7.** Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution ( $R_{ct}$ ), ainsi que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que  $C_{dc}$  et  $R_{ct}$  sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique (courant faradique qui correspond au transfert d'électrons à travers l'interface dû aux réactions électrochimiques) et de la charge de double couche (courant capacitif qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface). Le graphe de Nyquist correspondant à ce circuit de Randles est représenté dans la figure II.8.



**Figure. II.8.** Diagramme de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion).

La flèche indique le sens des fréquences croissantes. Pour les valeurs  $\omega = 0$  et  $\omega = \infty$ , la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de  $R_{ct}$  et de  $R_e$ . La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_0 R_{ct}} \quad , \quad \text{avec} \quad \omega_0 = 2\pi f_0 \quad (19)$$

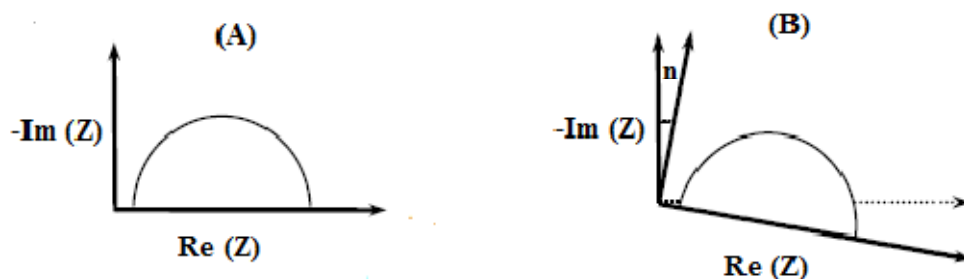
$f_0$  étant la fréquence pour laquelle  $-Z_{im}$  atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit.

Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. Toutefois, leur exploitation est plus délicate puisqu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/électrolyte. C'est-à-dire explicitant les différents phénomènes s'y produisant.

#### II.1.4.4. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique peut permettre, de déterminer le mode d'action du produit. Toutefois, le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles précédemment cité ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit alors être envisagé.

Dans le cas par exemple d'une simple adsorption sur un substrat, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage  $n$  par rapport à l'axe des réels (Figure. II.9).



**Figure. II.9.** Déphasage  $n$  observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

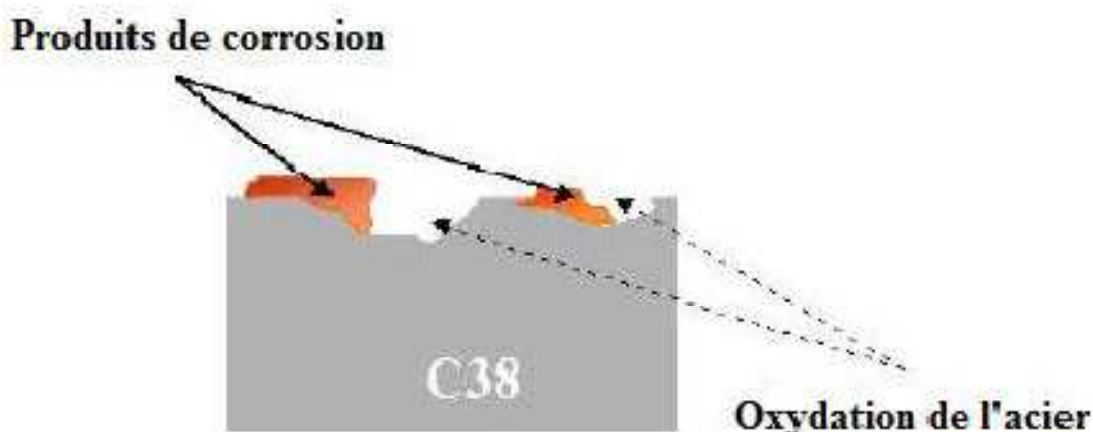
Le déphasage  $n$  est attribué, dans la majorité des travaux à une dispersion en fréquence. Cette dispersion serait due à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique ou adsorption de l'inhibiteur) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [12,13] comme cela est décrit sur la figure .II.10.

C'est par un élément à phase constante CPE ( $A, n$ ) que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient  $n$  (compris entre 0 et 1).

L'impédance d'un tel élément est donnée par :

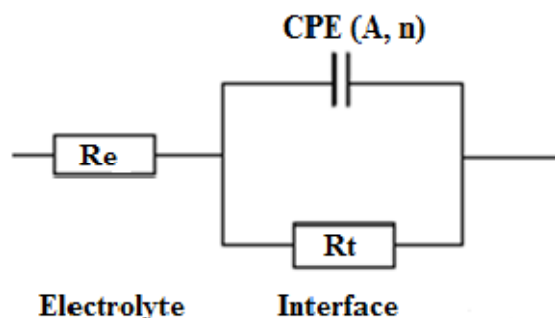
$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{A} (j\omega)^{-n} \quad (20)$$

Où  $A$  est une capacité interfaciale. Dans le cas idéal, le coefficient  $n$  vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.



**Figure. II.10.** Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

Le circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est donné par la figure. II.11 suivant :



**Figure II.11.** Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge).

### II.1.5. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Le phénomène d'absorption dans l'infra rouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celle du visible et inférieures à celle des ondes radio-ultracourtes.

Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100  $\mu\text{m}$  sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et 100  $\mu\text{m}$  correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires [14].

### II.1.6. Spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis)

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (20)$$

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BEER LAMBERT qui s'exprime par la relation suivante :

$$A = \log(I/I_0) = \varepsilon LC \quad (21)$$

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire.

L : Longueur de la cuve.

C : Concentration du substrat.

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

### **II.1.7. Analyses de surface**

#### **II.1.7.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)**

La MEB est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique des produits de corrosion présents sur la surface de l'acier. Pour caractériser la composition chimique, on utilise la technique EDX (Energie Dispersive X-ray) basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière.

#### **II.1.7.2. La microscopie optique**

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence des inhibiteurs.

### **II.2. Conditions expérimentales**

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'acier au carbone X38 comme électrode de travail (ET) ( $0.2\text{cm}^2$ ), le platine comme électrode auxiliaire (CE) ( $2\text{cm}^2$ ) et une électrode au calomel Hg / Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / KCl saturé (ECS) comme électrode de référence.



Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone X38 dont la composition chimique est donnée dans le tableau II-1.

**Tableau. II.1.** Composition chimique de l'acier au carbone X38 en % massique

Elément	C	P	Si	Mn	Cr	Cu	Al	Ni	Fe
(%) massique	0.76	0.012	0.026	0.192	0.050	0.135	0.023	0.050	balance

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque manipulation, un prétraitement, qui consiste à un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine SiC (grade 600-800-1200-2000).

Les solutions agressives utilisées sont constituées soit de l'acide chlorhydrique HCl 37% (E. Merck) soit de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% (E. Merck) préparées dans l'eau distillée. La gamme de concentrations pour les inhibiteurs utilisés est comprise entre 10<sup>-6</sup> et 7,5. 10<sup>-5</sup>M.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées au moyen d'une électrode de travail à disque tournant (EDT) qui est constituée d'un disque d'acier au carbone X38. Un rotateur relié au contrôleur de vitesse assure la rotation à vitesse contrôlée de l'électrode de travail. Des vitesses de rotation de 0 à 2000 tours par minute ont été appliquées. L'électrode à disque tournant (EDT) a été choisie car elle constitue un dispositif bien adapté pour l'étude des phénomènes de transport de matière. Ceci garantit le renouvellement de la solution vers l'interface métallique tout en créant une agitation constante et homogène. L'électrode à disque tournant permet ainsi de maîtriser l'écoulement au voisinage de la surface réactionnelle.

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des voltampérogrammes cycliques, des courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique est un voltalab 40 muni d'un potentiostat PGZ 301 piloté par un ordinateur et le logiciel Voltamaster 04.

### II.2.1. Voltampérométrie cyclique

L'étude électrochimique des composés a été réalisée par voltammétrie cyclique dans une solution HCl1M. Le domaine de potentiel est de -1500mV/SCE à 1500 mV/ECS à une vitesse de balayage de 5 mV/S.

### **II.2.2. Courbes de polarisation**

Les courbes de polarisation ont également été obtenues pour différentes concentrations et différentes températures, le temps d'immersion de l'électrode de travail est de 30 minutes. Les branches anodique et cathodique ont été obtenues consécutivement de -600 à -250 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s.

### **II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été relevés au potentiel d'abondant, après différentes concentrations à 25°C. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence 100 kHz - 10 mHz avec une amplitude de perturbation de 10 mV.

### **II.2.4. Spectroscopie infrarouge (IR)**

Les spectres infrarouge ont été réalisés sur un spectrophotomètre JASCO FT/IR série (4200), les bandes d'absorptions sont données en  $\text{cm}^{-1}$ .

### **II.2.5. Spectroscopie UV-visible**

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans HCl 1M à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV -650 JASCO relié à un micro ordinateur.

### **II.2.6. Point de fusion**

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un BANC KOFLER à gradient de température de 60 à 260°C, préalablement étalonné.

### **II.2.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les observations au MEB ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type JOEL-JSM-7001F-Japan. L'appareil possède deux types de détecteur pour l'imagerie. Un détecteur à électrons secondaires permet d'obtenir une image en contraste chimique. L'analyse élémentaire est obtenue par couplage du système avec une analyse dispersive en énergie (EDX).

### **II.2.8. Microscopie optique**

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope Axiovert 40 MAT. Les micrographies ont été acquises par l'intermédiaire du logiciel d'analyses d'images Aphélon.

**II.3. Références bibliographiques**

- [1] J. Rindles, *Trans. Faraday. Soc* 44 (1948) 327.
- [2] A. Sevicik. *Chem. Com* 13 (1948) 349.
- [3] P. Delahay. *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 1953.
- [4] H. Matsuda, Y. Ayabe. *Electrochem.* 59 (1955) 494.
- [5] R. Nicholson, I. Schain. *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
- [6] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochimie, Principes, Méthodes et Application*, Masson, Paris, 1983.
- [7] P. Monk, R. Mortimer, D. Rosseinsky, *Electrochromism: fundamentals and applications*. 2008: Wiley-VCH.
- [8] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. John Miley & sons, Inc. 2001. 146
- [9] C. Ribaut, *Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédance métrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée*, thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2008).
- [10] J. Diard, B. Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Paris (1996).
- [11] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [12] C.A. Schiller, W. Strunz, *Electrochim. Acta*, 46(2001) 3619-3625.
- [13] D. Lopez, S. Simison, S. Sanchez, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 845-854.
- [14] D. Browning. *Methodes spectroscopiques*, Edition Masson, Paris, (1974).

***CHAPITRE III***

***ETUDE DE L'INHIBITION DE LA***

***CORROSION DE L'ACIER X38 EN***

***MILIEU ACIDE PAR LES COMPOSES***

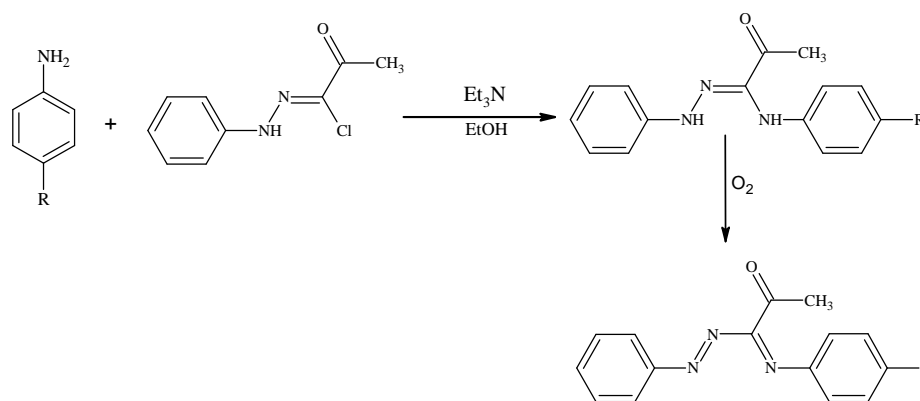
***AZOMETHINES***

### III. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X38 en milieu acide par les composés azométhines

#### III.1. Effet de la substitution sur le pouvoir inhibiteur des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sur l'acier X38 en milieu HCl 1M

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier X38 en milieu acide sans et avec addition des composés organiques azométhines de type PhN=N-C (COCH<sub>3</sub>) =NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Y {Y = OCH<sub>3</sub> (SB<sub>1</sub>), CH<sub>3</sub> (SB<sub>2</sub>), H (SB<sub>3</sub>), Br (SB<sub>4</sub>) et Y = Cl (SB<sub>5</sub>)} sera évalué en utilisant différentes techniques, la mesure de perte de masse (la gravimétrie), l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité – potentiel et des diagrammes d'impédance de type Nyquist et Bode. Puis, nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) à partir des isothermes d'adsorption. Pour compléter ces méthodes de base et afin de visualiser le film protecteur, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB), et enfin nous avons mis en évidence l'existence à l'aide des ressources de la chimie quantique d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs testés et leur activité inhibitrice.

Les nouveaux composés utilisés dans cette étude ont été préparés selon la procédure décrite sur la figure. III. 1 [1].



R = OCH<sub>3</sub> (SB<sub>1</sub>), CH<sub>3</sub> (SB<sub>2</sub>), H (SB<sub>3</sub>), Br (SB<sub>4</sub>), Cl (SB<sub>5</sub>).

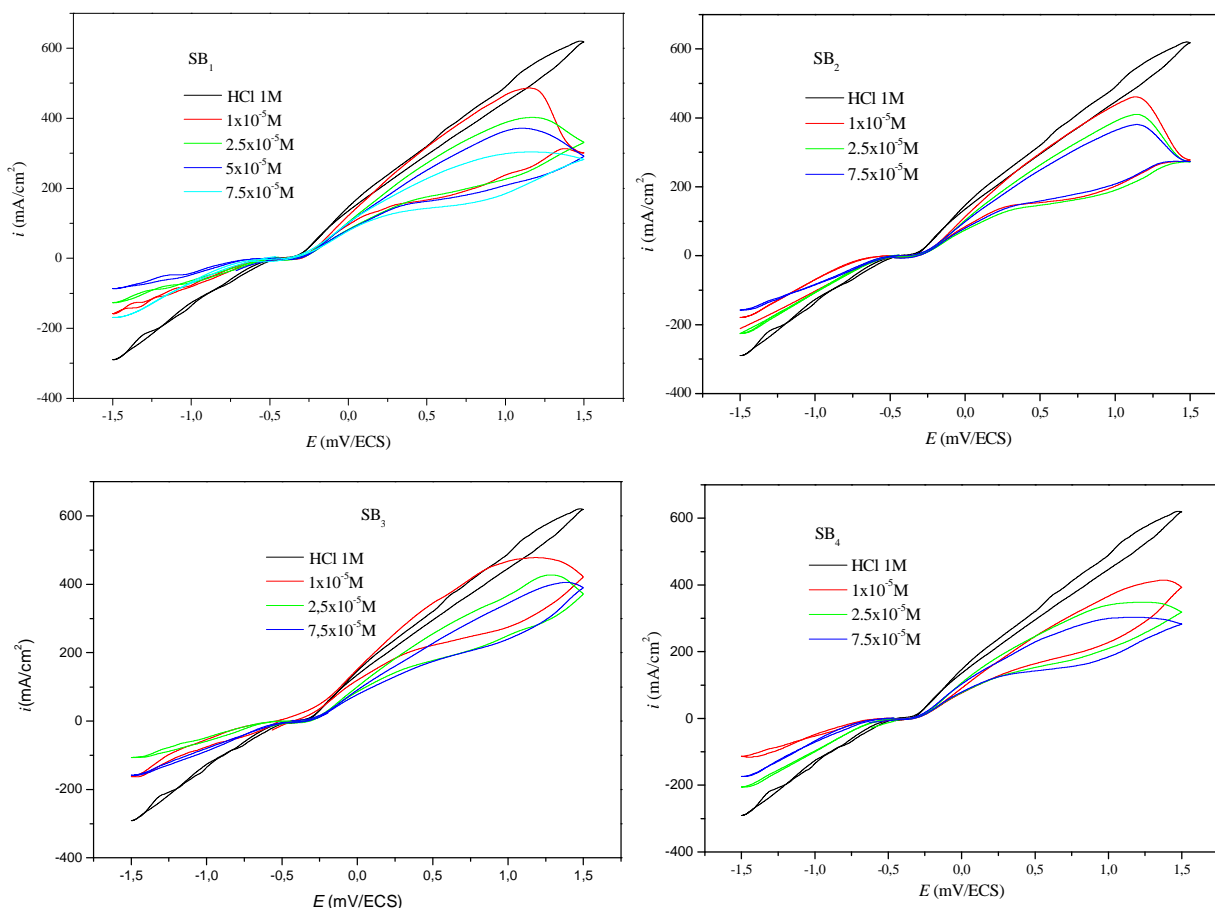
**Figure. III.1.** Procédure générale pour la synthèse des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>.

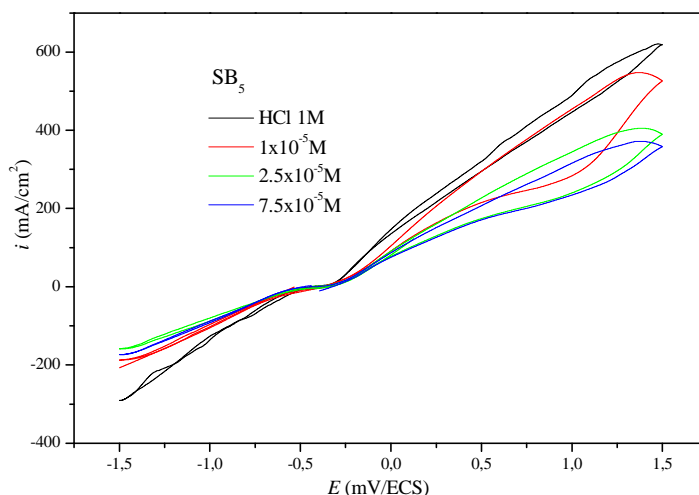
Les composés azométhines étudiés : SB<sub>1</sub>: 1-(4-Méthoxyphénylimino) -1-(phénylhydrazono) - propan-2-one ( $T_f=106$  °C. IR:  $\nu$  (N=N) 1514 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C=N) 1615 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C=O) 1656 cm<sup>-1</sup>), SB<sub>2</sub>: 1-(4-Méthylphénylimino)-1-(phénylhydrazono) - propan-2-one ( $T_f=120$  °C. IR:  $\nu$  (N=N) 1480 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C=N) 1595 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C=O) 1667 cm<sup>-1</sup>), SB<sub>3</sub>: 1-(phénylimino)-1-(phénylhydrazono) -propan-2-one ( $T_f=110$  °C. IR:  $\nu$  (N=N) 1493 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C=N) 1601 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$

(C=O)  $1671\text{ cm}^{-1}$ ), SB<sub>4</sub>: 1-(4-Bromo phenylimino)-1 (phenylhydrazono) -propan-2-one ( $T_f=150\text{ }^\circ\text{C}$ . IR:  $\nu$  (N=N)  $1480\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C=N)  $1594\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C=O)  $1673\text{ cm}^{-1}$ ) et SB<sub>5</sub>: 1-(4-Chlorophenylimino)-1 (phenylhydrazono) -propan-2-one ( $T_f=128\text{ }^\circ\text{C}$ . IR:  $\nu$  (N=N)  $1480\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C=N)  $1599\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C=O)  $1678\text{ cm}^{-1}$ ).

### III.1.1. Caractérisations électrochimiques de l'acier X38 par Voltamétrie cyclique en milieu acide chlorhydrique HCl 1M en absence et en présence des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>.

Les voltamogrammes cycliques de l'acier X38 dans une solution agressive HCl 1M avant et après addition des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> et à différentes concentrations ont été représentés sur la figure. III.2. Le domaine de potentiel est de  $-1500\text{ mV/ECS}$  à  $1500\text{ mV/ECS}$  à une vitesse de balayage de  $5\text{ mV/S}$ .





**Figure. III.2.** Voltammogrammes cycliques de l'acier X38 obtenus dans une solution de HCl 1M contenant différentes concentrations des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25 °C.

A partir de cette figure, on remarque que les branches anodiques de l'acier X38 dans HCl 1M ou en présence de différentes concentrations des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> présentent une région passive très étroite sans aucun pic de dissolution. Notons également que le courant diminue en présence des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> en formant un pic anodique large. La formation d'un tel pic pourrait être attribuée à l'adsorption des dérivés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sur la surface de l'acier X38 [2-3]. Les valeurs de densité de charge ont été calculées pour les différentes solutions.

Le tableau. III.1. regroupe les valeurs de la densité de charge ( $Q_0$ ) pour les différentes solutions. On constate que la densité de charge ( $Q_0$ ) diminue avec l'augmentation de la concentration des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>, confirmant leurs adsorptions à la surface de l'acier X38. Ceci s'explique par la formation d'une barrière pour la charge et le transfert de charge [2-3].

**Tableau. III.1.** Les valeurs de densité de charge ont été calculées pour différentes concentrations des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> dans HCl 1 M à 25°C.

Composés	Concentration (M)	densité de charge Q <sub>0</sub> (C)
	Blanc	136,69
SB <sub>1</sub>	1x10 <sup>-5</sup>	60,867
	2,5x10 <sup>-5</sup>	54,317
	5x10 <sup>-5</sup>	49,770
	7,5x10 <sup>-5</sup>	36,631
SB <sub>2</sub>	1x10 <sup>-5</sup>	85,239
	2,5x10 <sup>-5</sup>	63,629
	7,5x10 <sup>-5</sup>	49,156
SB <sub>3</sub>	1x10 <sup>-5</sup>	93,354
	2,5x10 <sup>-5</sup>	75, 685
	7,5x10 <sup>-5</sup>	53,647
SB <sub>4</sub>	1x10 <sup>-5</sup>	103,790
	2,5x10 <sup>-5</sup>	84,469
	7,5x10 <sup>-5</sup>	67,019
SB <sub>5</sub>	1x10 <sup>-5</sup>	116,871
	2,5x10 <sup>-5</sup>	94,572
	7,5x10 <sup>-5</sup>	70,028

### III.1.2. Etude par gravimétrie

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important.

La variation de la masse d'acier X38 est déterminée après 24h d'immersion dans HCl 1M à température égale à 25°C, avant et après addition de différentes concentrations des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>. La valeur de l'efficacité inhibitrice (EI<sub>W</sub>(%)) donnée est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est calculée à partir de l'équation suivante:

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

Où W<sub>0</sub>, W représentent respectivement les vitesses de corrosion en l'absence et la présence de l'inhibiteur.

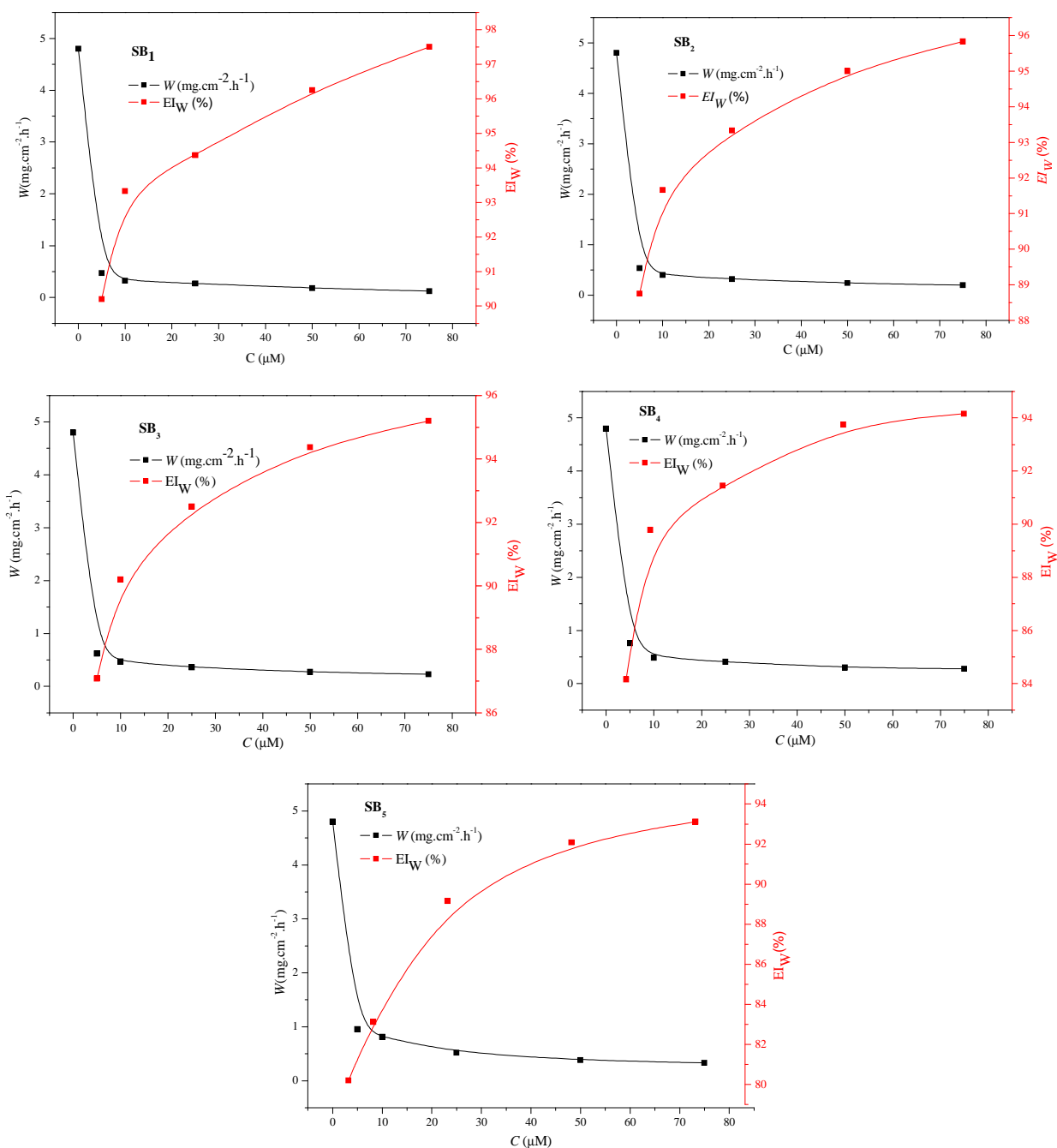


Le tableau. III.2 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice ( $EI_W(\%)$ ) calculés par gravimétrie pour différentes concentrations des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> en milieu HCl 1M à 25°C.

**Tableau .III.2.** Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices de différentes concentrations des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 25°C.

Composés	C (M)	W (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	EI <sub>W</sub> (%)
	Blanc	4,80	-
SB <sub>1</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	0,47	90,20
	1x10 <sup>-5</sup>	0,32	93,33
	2,5x10 <sup>-5</sup>	0,27	94,37
	5x10 <sup>-5</sup>	0,18	96,25
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,12	97,50
SB <sub>2</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	0,54	88,75
	1x 10 <sup>-5</sup>	0,40	91,66
	2,5x10 <sup>-5</sup>	0,32	93,33
	5x10 <sup>-5</sup>	0,24	95,00
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,20	95,83
SB <sub>3</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	0,62	87,08
	1x 10 <sup>-5</sup>	0,47	90,20
	2,5x10 <sup>-5</sup>	0,36	92,50
	5x10 <sup>-5</sup>	0,27	94,37
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,23	95,20
SB <sub>4</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	0,76	84,16
	1x 10 <sup>-5</sup>	0,49	89,79
	2,5x10 <sup>-5</sup>	0,41	91,45
	5x10 <sup>-5</sup>	0,30	93,75
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,28	94,16
SB <sub>5</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	0,95	80,20
	1x 10 <sup>-5</sup>	0,81	83,12
	2,5x10 <sup>-5</sup>	0,52	89,16
	5x10 <sup>-5</sup>	0,38	92,08
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,33	93,12

L'observation du tableau .III.2. a permis de remarquer que, d'une part la vitesse de corrosion diminue, et que d'autre part l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>, et atteint une valeur maximale de 97,50% en présence SB<sub>1</sub> de 7,5x10<sup>-5</sup> M (figure .III.3).



**Figure. III. 3.** Variation de la vitesse de corrosion et l'évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier X38 en fonction de la concentration des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> en milieu HCl 1M à 25°C.

### III.1.3. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 25°C sont présentées sur la figure. III. 4. On observe que l'addition des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> se traduit par une diminution des densités de courant cathodique et anodique et que l'allure des courbes  $\text{Log } i = f(E)$  en fonction de la concentration sont sensiblement identiques pour tous les inhibiteurs.

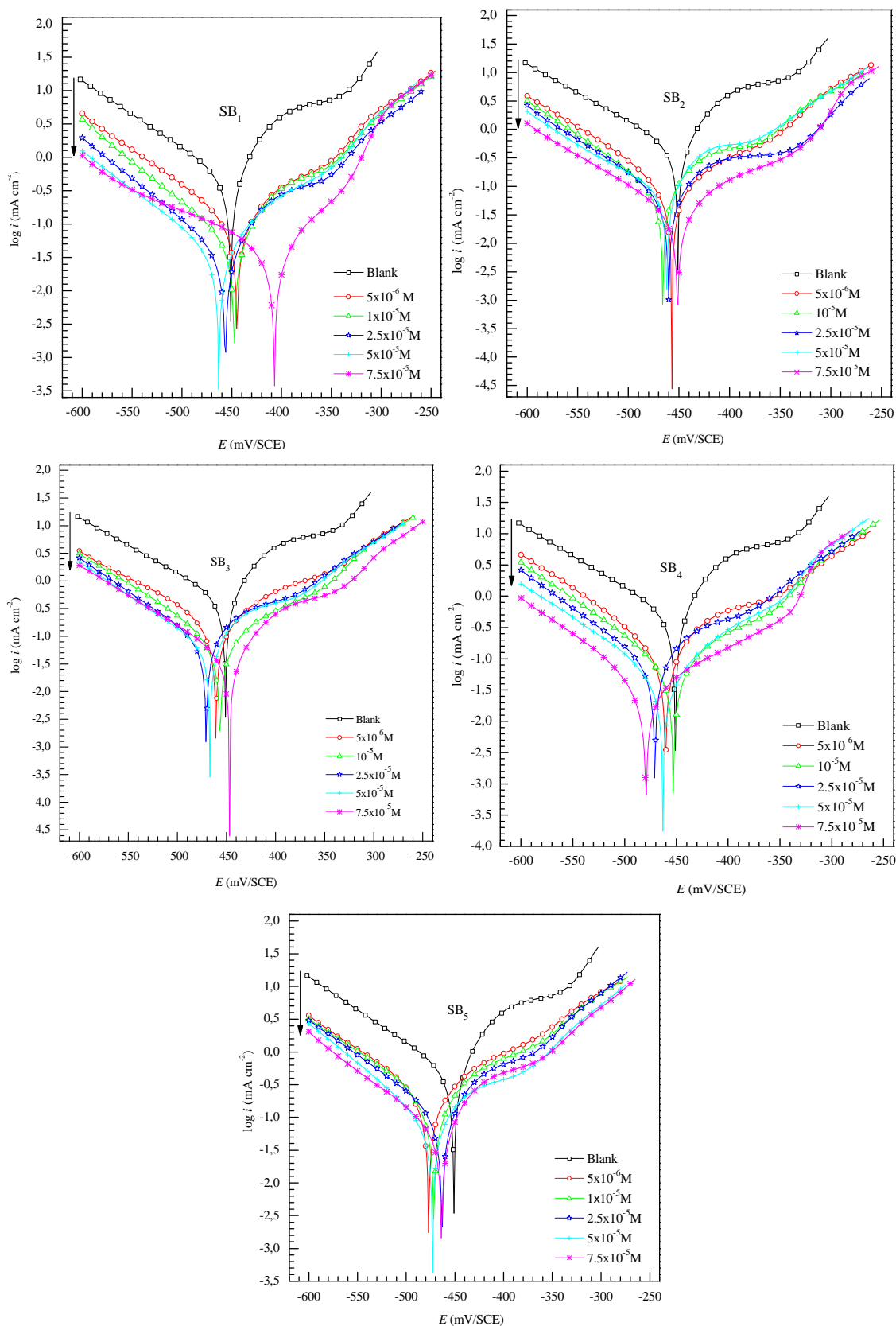


Figure. III. 4. Courbes de polarisation de l'acier X80 dans HCl 1M à différentes concentrations des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25°C.

Une première analyse de ces courbes montre, que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur qui en solution HCl 1M induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction:  $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$  et la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton:  $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ .

On admet généralement que cette réaction nécessite deux étapes successives [4].

La première est la réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer):  $H_{ads}^+ + e^- \rightarrow H_{ads}$

La seconde étape pourrait être :

-Soit purement chimique :  $H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2$  (Réaction de Tafel)

-Soit électrochimique :  $H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$  (Réaction d'Heyrovski)

Dans notre cas, les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $B_c$  et  $B_a$ ), l'efficacité d'inhibition  $EI_P$  (%) et le taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations des composés SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> en milieu HCl 1M à 25°C sont rassemblées dans le tableau III.3. L'efficacité inhibitrice ( $EI_P$ (%)) et le taux de recouvrement ( $\theta$ ) sont donnés par les équations (2 et 3) [5]:

$$EI_P(\%) = \left( \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \quad (3)$$

Où  $i_{corr}$  et  $i_{corr(inh)}$  sont les valeurs de densité de courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.

**Tableau .III. 3.** Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25°C.

Composés	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV/SCE)	- B <sub>c</sub> (mV/dec)	B <sub>a</sub> (mV/dec)	i <sub>corr</sub> (μA cm <sup>-2</sup> )	EI <sub>p</sub> (%)	θ
	Blanc	451,1	99,8	87,2	446,0	-	-
SB <sub>1</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	444,7	97,3	87,7	107,4	75,92	0,76
	1x10 <sup>-5</sup>	447,4	79,4	73,0	43,1	90,34	0,90
	2,5x10 <sup>-5</sup>	456,5	83,9	81,4	37,1	91,68	0,92
	5x10 <sup>-5</sup>	462,7	88,5	76,8	34,0	92,38	0,92
	7,5x10 <sup>-5</sup>	407,2	114,3	45,8	17,9	95,99	0,96
SB <sub>2</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	457,0	93,3	94,6	111,7	74,96	0,75
	1x10 <sup>-5</sup>	465,9	84,1	93,5	80,6	81,93	0,82
	2,5x10 <sup>-5</sup>	460,2	90,4	194,0	67,6	84,84	0,85
	5x10 <sup>-5</sup>	462,2	88,5	83,3	54,3	87,83	0,88
	7,5x10 <sup>-5</sup>	451,4	95,7	106,4	32,3	92,76	0,93
SB <sub>3</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	460,8	109,8	124,8	173,4	61,12	0,61
	1x10 <sup>-5</sup>	456,6	93,1	89,2	89,6	79,91	0,80
	2,5x10 <sup>-5</sup>	470,8	81,8	91,4	69,3	84,46	0,84
	5x10 <sup>-5</sup>	462,7	81,6	85,5	52,8	88,16	0,88
	7,5x10 <sup>-5</sup>	447,0	90,5	79,7	39,7	91,10	0,91
SB <sub>4</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	460,5	94,3	132,4	155,3	65,18	0,65
	1x10 <sup>-5</sup>	452,9	89,3	83,3	75,5	83,07	0,83
	2,5x10 <sup>-5</sup>	471,81	80,8	90,4	69,9	84,33	0,84
	5x10 <sup>-5</sup>	462,9	98,4	80,7	61,9	86,12	0,86
	7,5x10 <sup>-5</sup>	479,4	91,0	81,0	42,9	90,38	0,90
SB <sub>5</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	476,9	102,1	111,1	211,5	52,58	0,53
	1x10 <sup>-5</sup>	471,7	100,0	103,06	171,5	61,55	0,62
	2,5x10 <sup>-5</sup>	463,3	92,8	87,0	104,3	76,61	0,77
	5x10 <sup>-5</sup>	472,9	82,8	118,0	80,4	81,97	0,82
	7,5x10 <sup>-5</sup>	467,7	87,4	83,9	52,2	88,30	0,88

L'analyse du tableau. III. 3 et des courbes de polarisation (figure. III. 4) précédemment obtenues nous permet de constater que:

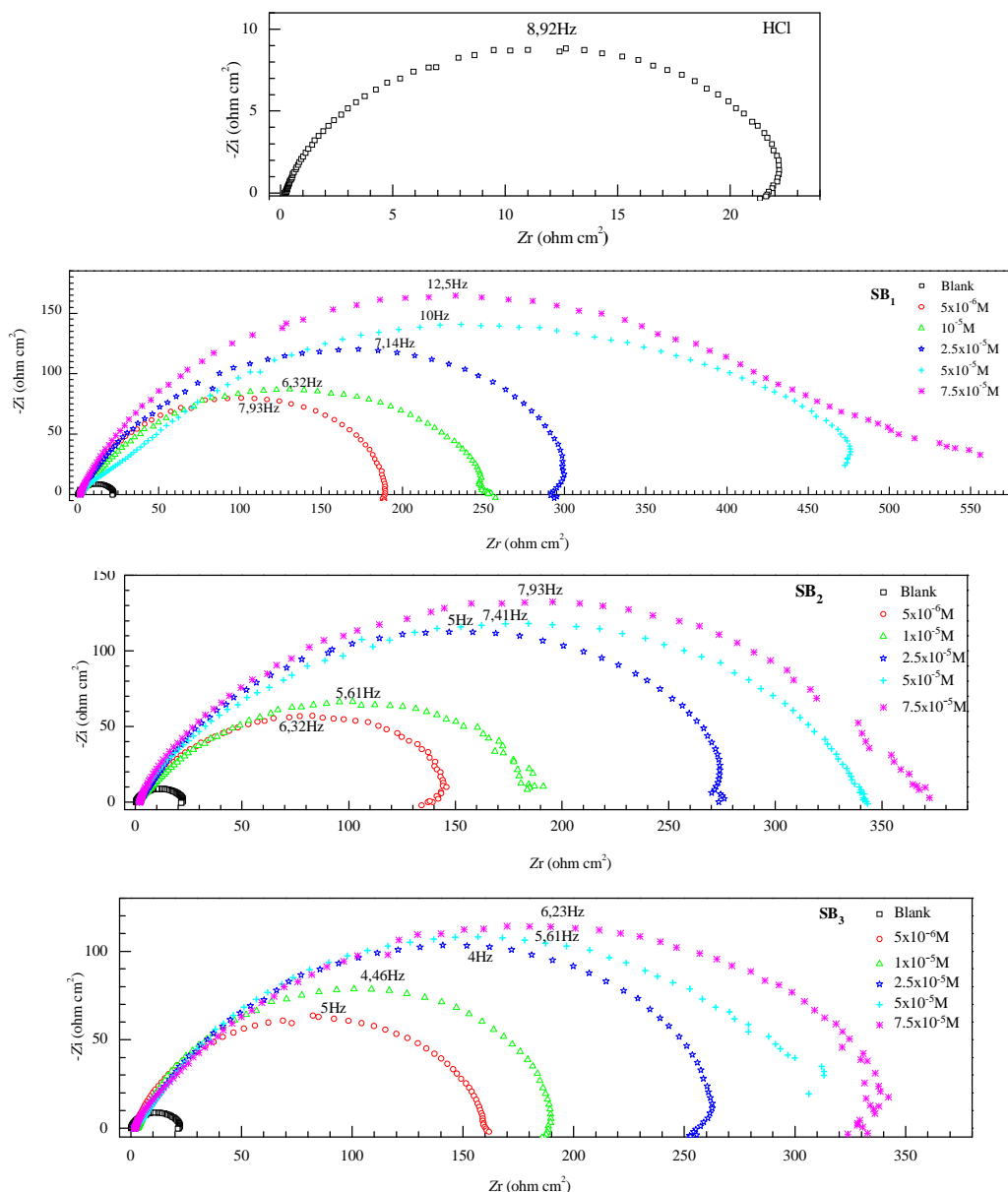
- Dans le domaine cathodique, l'ajout des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> en milieu corrosif se traduit par une légère modification des pentes de Tafel cathodique (B<sub>c</sub>), montrant que la réaction de réduction des protons H<sup>+</sup> à la surface de l'acier X38 n'est pas modifiée par l'addition des inhibiteurs et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure [6-9]. L'inhibiteur semble s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier X38 avant d'agir par simple blocage par ses sites actifs [9]. Un comportement de ce type a été

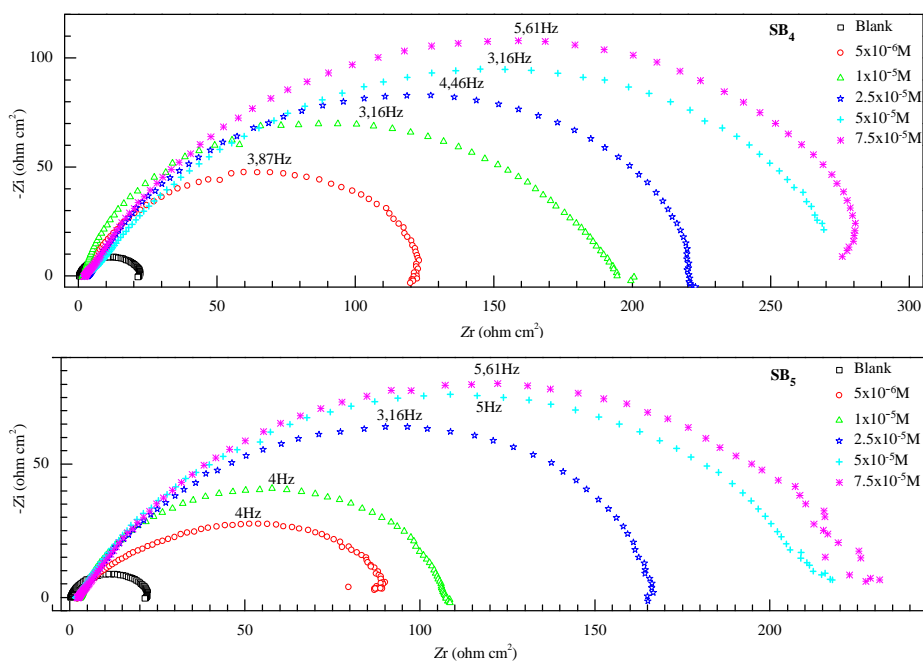
observé dans plusieurs travaux concernant le même acier et le même milieu avec des bases de Schiff [10-13].

- Dans le domaine anodique, l'addition de l'inhibiteur se traduit par une diminution des densités de courant anodique. De plus, nous constatons pour toutes les concentrations étudiées, la présence de deux portions linéaires. Dans la région des faibles potentiels de polarisation (faibles surtensions anodiques), la densité du courant anodique augmente avec le potentiel anodique appliqué avec une pente  $B_{a1}$ . Lorsqu'un potentiel de désorption  $E_d$  [14], appelé aussi potentiel de non polarisabilité (potentiel of unpolarizability)  $E_u$  par Heusler et Cartledge [15] ou  $E_1$  par Bartos et Hackerman [16], est dépassé la densité de courant anodique croît rapidement et l'acier se dissout avec une pente égale à  $b_{a2}$  dans la région des surtensions élevées [17-19]. La croissance rapide du courant anodique, après le potentiel  $E_d$ , est attribuée à la désorption des molécules organiques d'inhibiteurs adsorbées à la surface du métal [20-22]. Toutefois, même si l'inhibiteur se désorbe de la surface métallique, il inhibe la corrosion puisque les densités de courant anodique restent légèrement inférieures à celles du blanc. Ce qui indique clairement que l'adsorption et la désorption des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> dépendent du potentiel d'électrode [8]. Le phénomène d'inhibition observé est généralement décrit comme étant dû à la formation d'une couche d'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode [23-26]. Notons également que les valeurs du potentiel de désorption sont pratiquement constantes (autour de -350 mV/ECS) pour les différentes concentrations étudiées en inhibiteur, cela permet de suggérer que les valeurs du potentiel de désorption de l'inhibiteur sont légèrement affectées par le recouvrement des molécules de l'inhibiteur [8].
- De manière générale, nous pouvons voir qu'en fonction de la concentration en inhibiteur, la différence de potentiel de corrosion est inférieure à 85 mV [27,28] et que les deux courants partiels anodique et cathodique sont également diminués. Ces observations confirment le caractère mixte des inhibiteurs et montrent clairement que les inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> réduisent la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons H<sup>+</sup>.
- L'efficacité inhibitrice ( $EI_p$  (%)) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre respectivement une valeur maximale de 95.99%, 92.76%, 91.10 % 90.88 % et 88.30% à  $7.5 \times 10^{-5} M$  pour les composés SB<sub>1</sub>, SB<sub>2</sub>, SB<sub>3</sub>, SB<sub>4</sub> et SB<sub>5</sub>. Ces résultats sont en bon accord avec ceux déterminés à partir des mesures de perte de poids.

### III.1.4. La spectroscopie d'impédance électrochimique

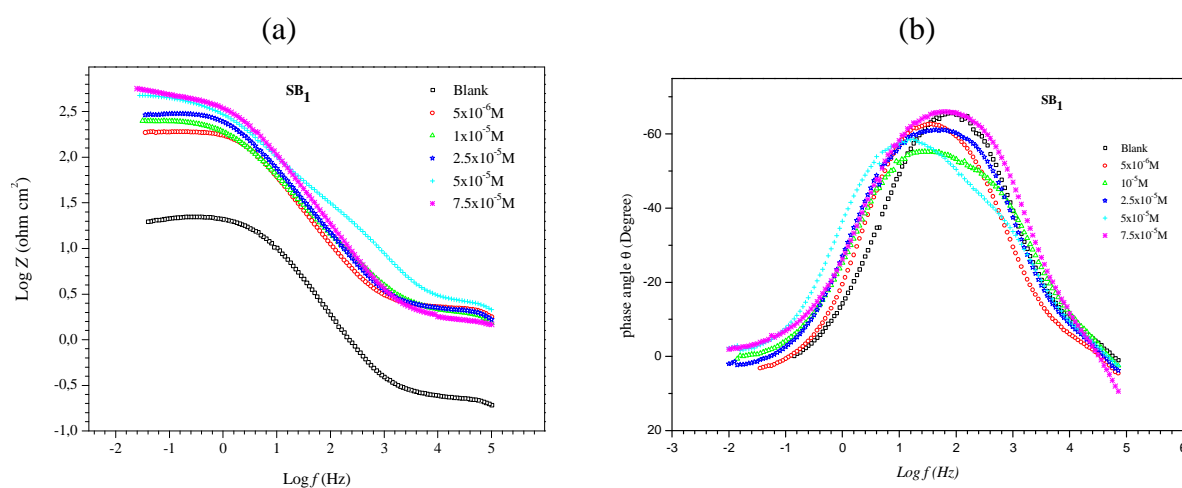
L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pour différentes concentrations a été étudiée dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier X38 en milieu HCl 1M. Les diagrammes de Nyquist et la représentation de Bode de l'acier immergé dans les solutions acides avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sont représentés sur les figures III.5 et III.6.





**Figure. III.5.** Diagrammes de Nyquist de l'acier X38 dans HCl 1M à différentes concentrations des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25°C.

Les diagrammes d'impédance obtenus sont constitués d'une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter-faciale [29,30], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [31,32]. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière [33,35]. En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (Figure. III.6) [36–39]. Les diamètres des demi-cercles capacitifs augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur.





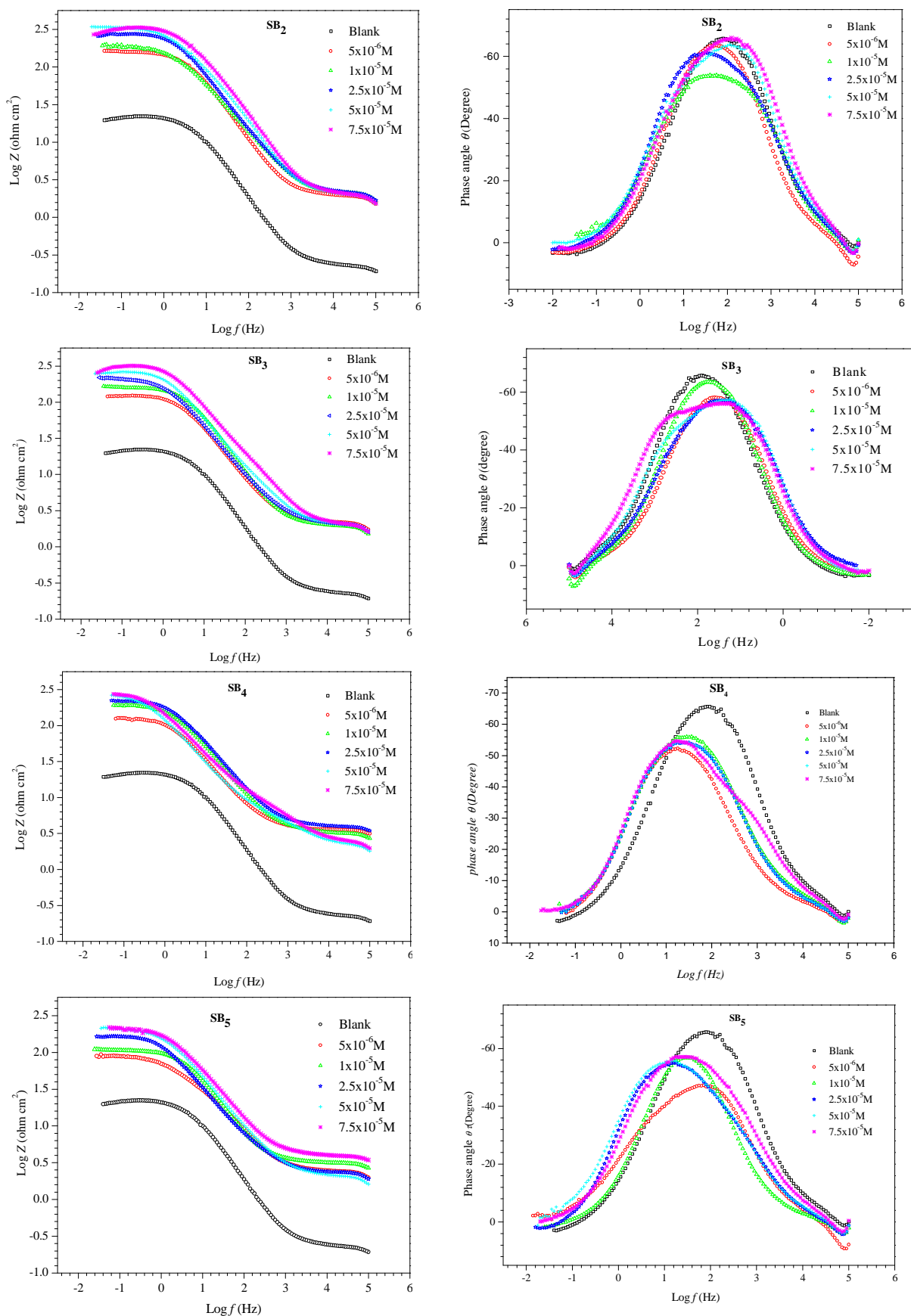


Figure. III.6. Diagrammes de Bode de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25 °C et à différentes concentrations.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge liées à la boucle capacitive ont été obtenues directement à partir des diagrammes de Nyquist et la capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à partir de l'élément constant de phase (CPE) dont l'impédance d'un tel élément est donnée par  $Z_{CPE}$  est décrit par des expressions [40] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (4)$$

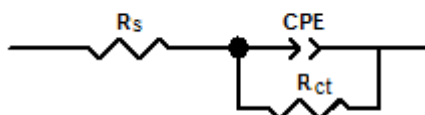
$$C_{dl} = (Q R_{ct}^{1-n})^{1/n} \quad (5)$$

Où :

$Q$  est un coefficient de proportionnalité,  $n$  est lié au déphasage et  $\omega$  est la fréquence angulaire ( $\omega = 2\pi f_{max}$ ,  $f_{max}$  est la fréquence maximal) . L'équation ci-dessus (5) fournit des informations au sujet du degré de non idéalité dans le comportement de la capacité. Sa valeur permet de différencier entre le comportement d'un condensateur idéal si  $n = 1$  et d'un CPE lorsque  $n < 1$  [40].

Les valeurs de  $Q$  et  $n$  sont déterminées par  $\chi^2$  fittage  $\chi^2$  de nos résultats expérimentaux par rapport au circuit électrique approprié en utilisant le logiciel Z-view.

Le circuit électrique équivalent(CEE) représentatif dans le cas d'adsorption des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> est représenté sur la figure III.7.Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte ( $R_s$ ), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) pour rendre compte des inhomogénéités de surface [31-39], positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ).



**Figure.III.7.**Circuit équivalent à interface électrochimique: Acier /HCl 1M + (SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>).

L'efficacité inhibitrice ( $EI_{SIE}(\%)$ ) de corrosion est calculée à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) selon la relation suivante:

$$EI_{SIE}(\%) = \frac{R_{ct0}^{-1} - R_{ct}^{-1}}{R_{ct0}^{-1}} \times 100 \quad (6)$$

Où  $R_{ct0}^{-1}$  et  $R_{ct}^{-1}$  sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion avant et après addition d'inhibiteur. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice ( $EI_{SIE}(\%)$ ) pour différentes concentrations de SB<sub>1</sub>-

SB<sub>5</sub> pour la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont regroupées dans le tableau. III.4.

**Tableau .III.4.** Paramètres électrochimique de l'acier X38 dans HCl 1 M, avant et après addition de différentes concentrations des composés azométhines SB<sub>1</sub>- SB<sub>5</sub> à 25 °C.

Composés	C (M)	R <sub>s</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	CPE		C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	EI <sub>SIE</sub> (%)
				n	Q (μ.S <sup>n</sup> .Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )		
	Blanc	0,130	20,05	0,844	1668.3	890,35	-
SB <sub>1</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	3,17	190,1	0,792	238,00	105,62	89,45
	1x10 <sup>-5</sup>	2,77	252,3	0,835	182,90	99,86	92,05
	2,5x10 <sup>-5</sup>	3,02	311,7	0,841	130,50	71,54	93,56
	5x10 <sup>-5</sup>	0,89	510,9	0,728	95,70	31,16	96,07
	7,5x10 <sup>-5</sup>	3,20	525,7	0,722	81,10	24,23	96,18
SB <sub>2</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	1,73	159,3	0,780	354,40	158,16	87,41
	1x10 <sup>-5</sup>	2,54	198,3	0,819	271,90	143,13	89,88
	2,5x10 <sup>-5</sup>	2,76	280,20	0,777	245,00	113,65	92,84
	5x10 <sup>-5</sup>	4,04	340,0	0,781	147,80	63,71	94,25
	7,5x10 <sup>-5</sup>	2,24	375,1	0,809	112,80	53,52	94,65
SB <sub>3</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	2,40	148,0	0,823	395,70	215,18	86,45
	1x10 <sup>-5</sup>	3,76	195,6	0,780	378,90	182,53	89,74
	2,5x10 <sup>-5</sup>	2,97	272,20	0,782	294,60	146,24	92,36
	5x10 <sup>-5</sup>	2,53	314,8	0,718	267,40	101,60	93,63
	7,5x10 <sup>-5</sup>	3,40	350,10	0,735	190,40	71,96	94,27
SB <sub>4</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	2,71	124,1	0,855	564,00	359,4	83,84
	1x10 <sup>-5</sup>	1,15	192,6	0,796	480,20	261,63	89,58
	2,5x10 <sup>-5</sup>	4,61	220,6	0,721	409,20	161,84	90,91
	5x10 <sup>-5</sup>	4,13	276,1	0,812	319,90	182,51	92,73
	7,5x10 <sup>-5</sup>	3,32	295,1	0,778	253,10	96,18	93,20
SB <sub>5</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	4,06	89,88	0,800	845,90	444,29	77,69
	1x10 <sup>-5</sup>	3,24	104,4	0,775	786,70	381,31	80,79
	2,5x10 <sup>-5</sup>	3,22	169,6	0,764	601,00	297,11	88,14
	5x10 <sup>-5</sup>	0,18	215,5	0,716	392,30	147,78	90,69
	7,5x10 <sup>-5</sup>	3.03	230,5	0,786	266,10	123,14	91,30

L'examen de ce tableau, nous permet de constater que l'addition de l'inhibiteur diminue les valeurs de la capacité de la double couche C<sub>dl</sub> et du coefficient Q et augmente celle de la résistance de transfert de charge R<sub>ct</sub>. La diminution de la valeur de C<sub>dl</sub> peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice.

La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présente dans l'électrolyte en faveur des molécules azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> adsorbées à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion [41-43]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz [44, 45].

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon^{\circ} \varepsilon}{d} S \quad (7)$$

d : L'épaisseur du dépôt

S : Surface de l'électrode

$\varepsilon^{\circ}$  : Permittivité du milieu

$\varepsilon$ : Constante diélectrique.

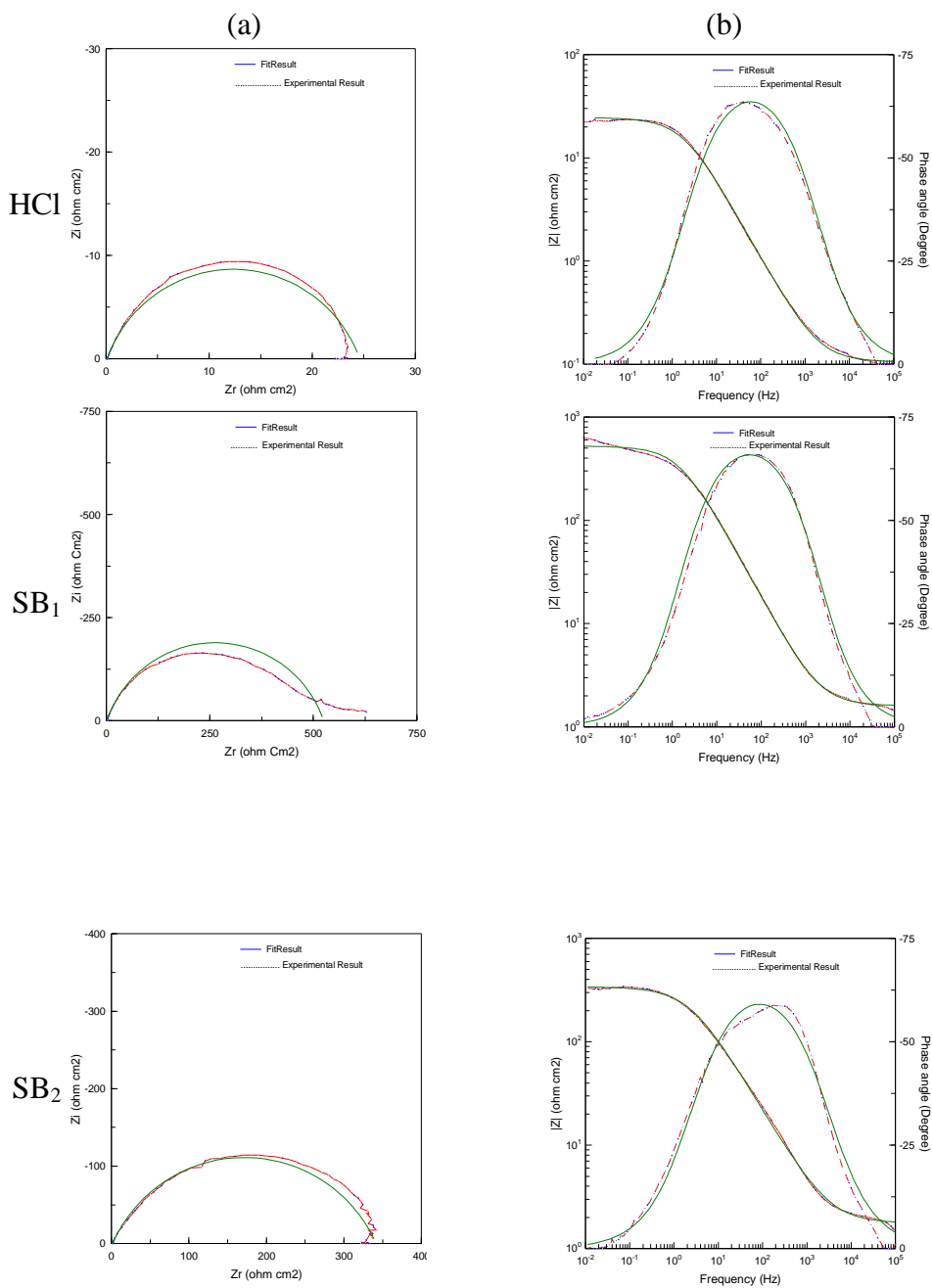
L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 96.18 % dans le cas de SB<sub>1</sub> et elle évolue dans le sens suivant : SB<sub>1</sub> > SB<sub>2</sub> > SB<sub>3</sub> > SB<sub>4</sub> > SB<sub>5</sub>. Cette évolution est due à l'effet de la nature des substituant dans chaque composé : -OCH<sub>3</sub> > -CH<sub>3</sub> > -H > -Br > -Cl [46, 47].

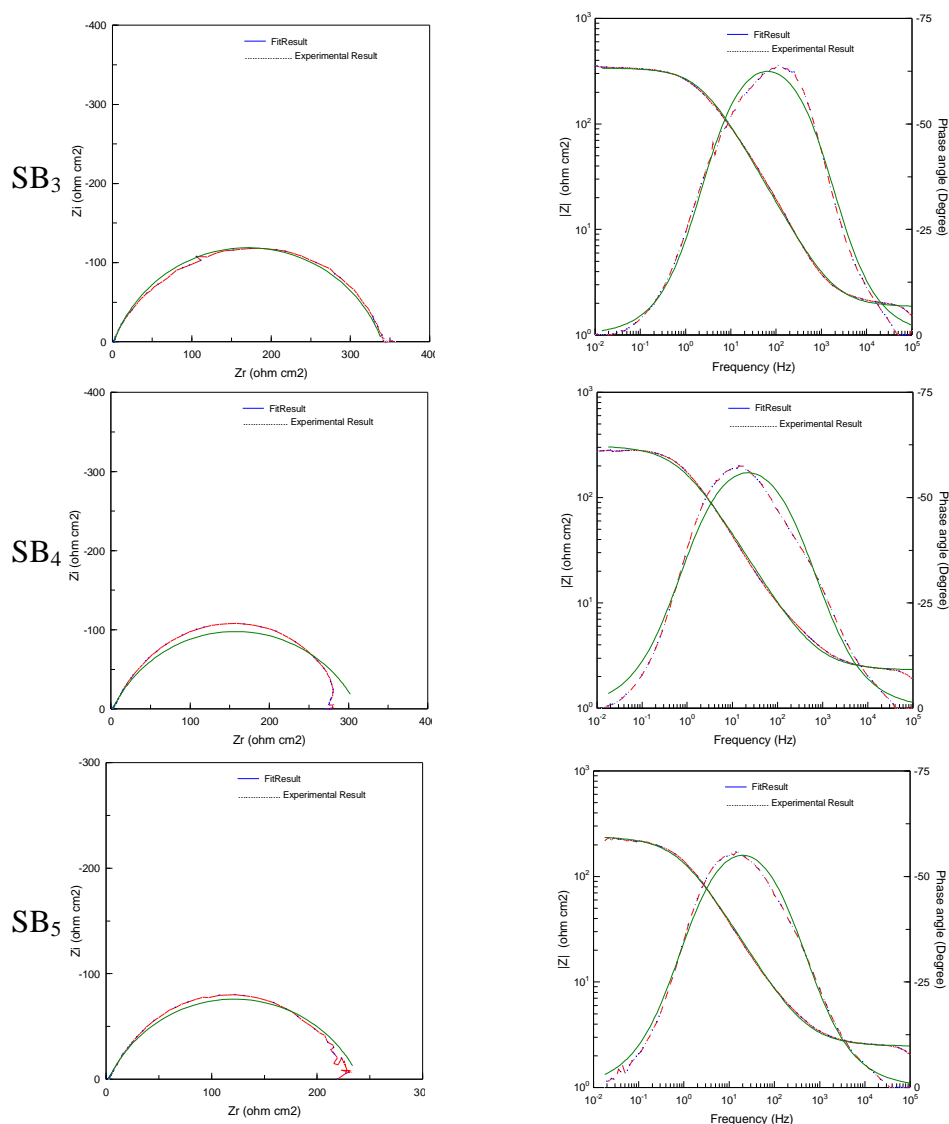
Il est évident que l'adsorption des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sur la surface du métal peut se produire directement par des interactions accepteur-donneur entre les doublets libres des hétéroatomes, les électrons ( $\pi$ ) des molécules azométhines et les orbitales (d) vacantes du fer [48-54]. Ces composés inhibent la corrosion en contrôlant à la fois la réaction anodique et cathodique.

En solution acide, les composés contenant des atomes d'azote tels que les azométhines, peuvent exister sous forme protonée. Ces espèces protonées peuvent s'adsorber sur les sites cathodiques de la surface d'acier en diminuant le dégagement d'hydrogène. Ces molécules sont aussi capables de s'adsorber sur un des sites anodiques en présence des groupements électro-donneurs comme les hétéroatomes (N, S et O), les groupes méthoxys (-OCH<sub>3</sub>) les groupes alkyles (-CH<sub>3</sub>) et les motifs aromatiques (phényle) ce qui permet de diminuer la dissolution anodique de l'acier.

Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour toutes les concentrations a été obtenu en utilisant ce modèle (figure. III.7). Les spectres

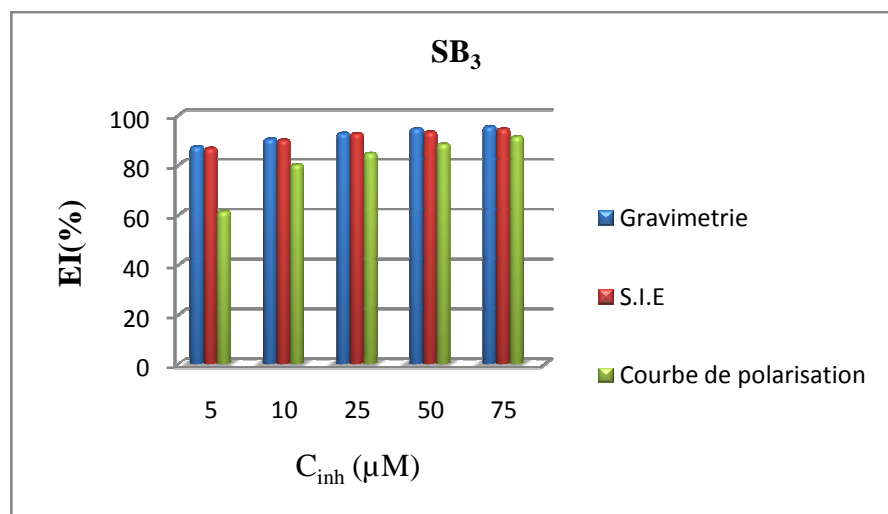
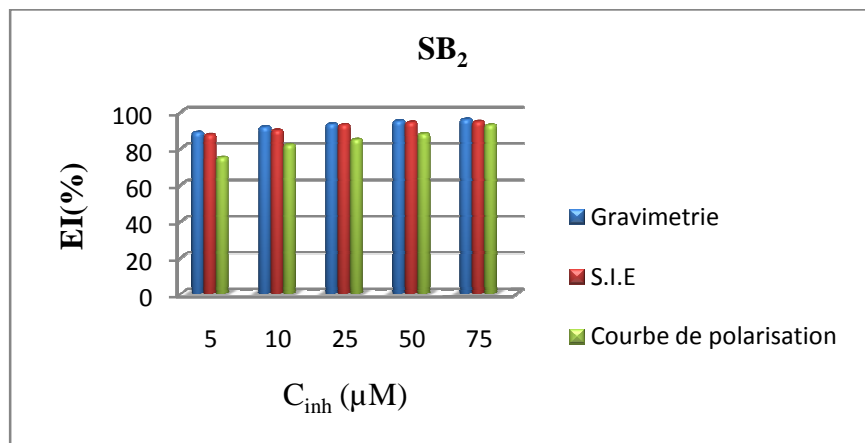
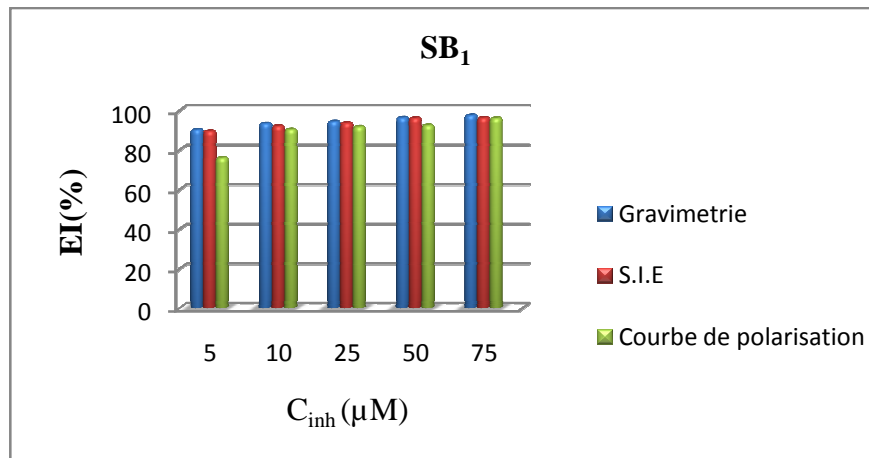
expérimentaux et simulés de Nyquist et de Bode pour la concentration optimale  $7,5 \times 10^{-5}$  M de SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sont en bonne corrélation (figure .III.8).

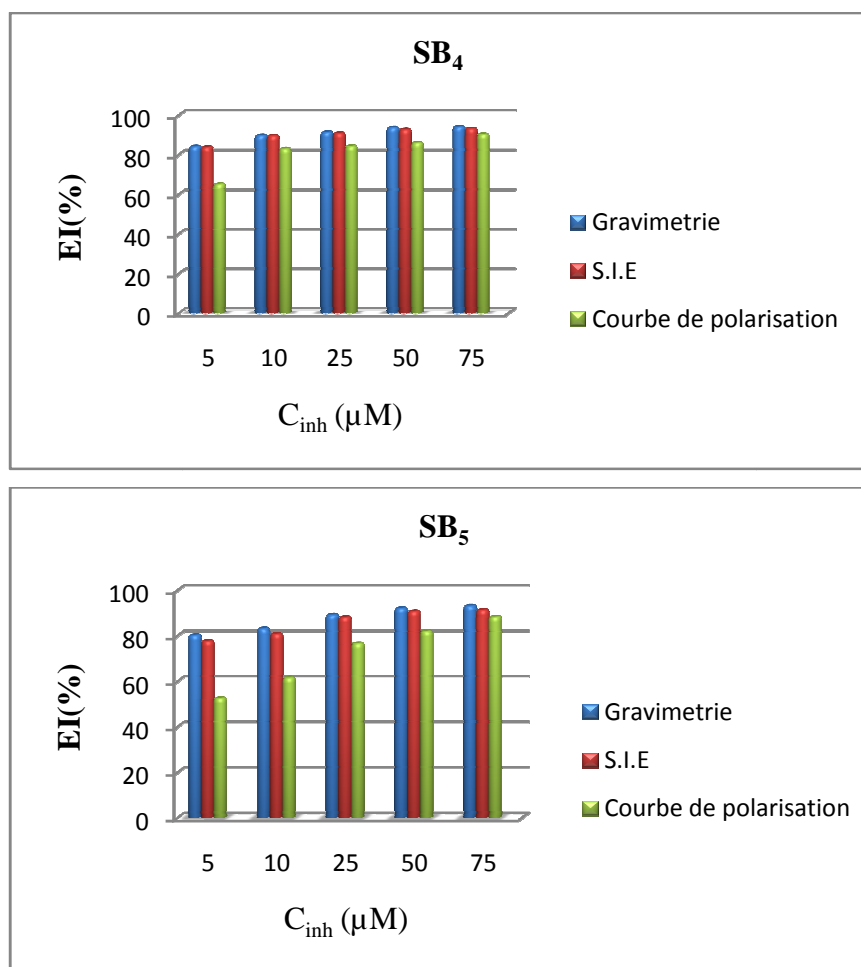




**Figure. III.8.** Diagrammes d'impédance pour l'interface de l'acier X38 dans une solution HCl 1M en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>  $7,5 \times 10^{-5}$ M (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode, (.....) courbe expérimental, (—) courbe ajustée.

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> en milieu HCl 1M est illustrée sur la figure .III.9. Nous constatons qu'il y a un bon accord entre les valeurs déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures électrochimiques.



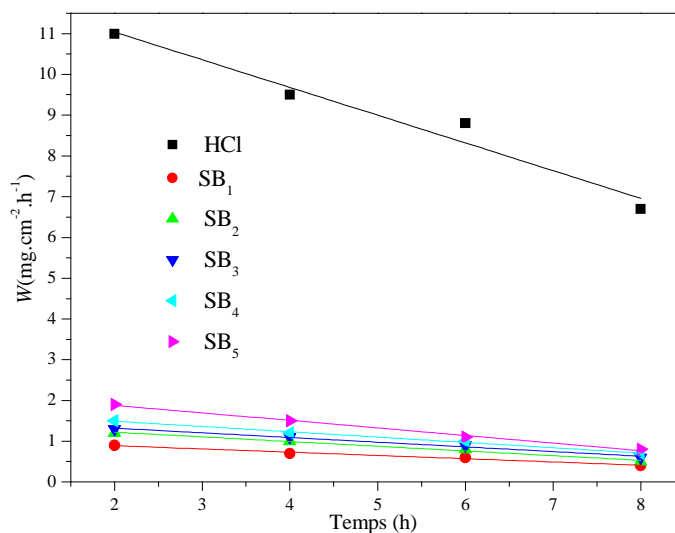


**Figure .III.9.** Variation de l'efficacité inhibitrice des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> en fonction de sa concentration dans HCl 1M obtenu par les trois méthodes d'études.

### III.1.5. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

L'étude de l'évolution de la vitesse de corrosion et celle du taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion à 25°C dans le milieu agressif HCl 1M en l'absence et en présence d'inhibiteurs (figure. III.10 et III. 11), permet d'avoir des notions importantes sur la stabilité du film ainsi formé lors du phénomène d'inhibition. Le choix de la concentration  $7,5 \times 10^{-5} \text{M}$  est justifié par le fait qu'à cette concentration, l'efficacité est maximale. Le tableau .III.5 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (W) de l'acier dans HCl 1M et l'efficacité inhibitrice  $EI_W(\%)$  à différents temps d'immersion du SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à  $7,5 \times 10^{-5} \text{M}$  calculées par gravimétrie.

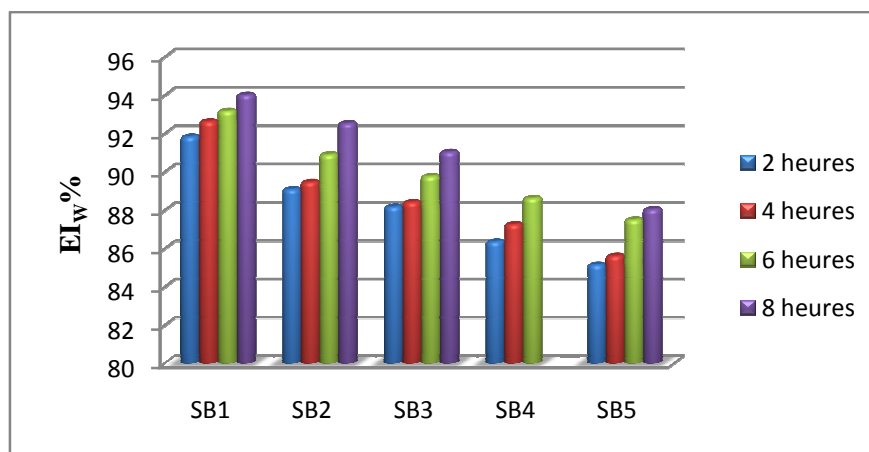




**Figure. III. 10.** Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M en fonction du temps d'immersion en absence et présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> 7,5.10<sup>-5</sup>M à 25°C.

**Tableau. III. 5.** Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 7,5×10<sup>-5</sup>M de l'acier X38 dans HCl 1M à 25°C.

Inhibiteurs	Temps d'immersion (h)	W (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	EI <sub>W</sub> (%)
blanc	2	11,00	-
	4	9,50	-
	6	8,80	-
	8	6,70	-
SB <sub>1</sub>	2	0,90	91,81
	4	0,70	92,63
	6	0,60	93,18
	8	0,40	94,02
SB <sub>2</sub>	2	1,20	89,09
	4	1,00	89,47
	6	0,80	90,90
	8	0,50	92,53
SB <sub>3</sub>	2	1,30	88,18
	4	1,10	88,42
	6	0,90	89,77
	8	0,60	91,04
SB <sub>4</sub>	2	1,50	86,36
	4	1,20	87,26
	6	1,00	88,63
	8	0,70	89,55
SB <sub>5</sub>	2	1,90	85,15
	4	1,50	85,62
	6	1,10	87,50
	8	0,80	88,05



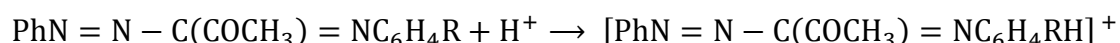
**Figure .III. 11.** Evolution de l'efficacité inhibitrice( $EI_W(\%)$ ) pour différents temps d'immersion des inhibiteurs  $SB_1$ - $SB_5$   $7,5 \times 10^{-5}M$  de l'acier dans  $HCl$   $1M$  à  $25^\circ C$ .

Les résultats obtenus montrent que:

- La vitesse de corrosion de l'acier X38 et l'efficacité inhibitrice des composés  $SB_1$ - $SB_5$  varient légèrement avec le temps d'immersion. Un résultat semblable a été rapporté par Singh et coll [55, 56]. Ce comportement peut être lié à la forte adsorption [57] et à la formation d'un film persistant [58] des inhibiteurs ( $SB_1$ - $SB_5$ ) sur la surface de l'acier X38 . Enfin on remarque, qu'à tout moment d'immersion, l'ordre décroissant de l'efficacité inhibitrice est le suivant :  $SB_1 > SB_2 > SB_3 > SB_4 > SB_5$ .

### III.1.6. Effet de la charge de l'électrode sur le mécanisme d'adsorption

Nous avons étudié à l'aide des mesures d'impédance, l'influence de la charge de l'électrode d'acier sur la capacité de la double couche. L'étude de la variation de la capacité du double couche ( $C_{dl}$ ) en fonction du potentiel (E) (figure. III.12) permet de déterminer la zone de charge de l'électrode pour laquelle il y a un maximum d'adsorption qui correspond au potentiel de charge nulle (PCN). En solution chlorhydrique, il existe les ions chlorures ( $Cl^-$ ) et l'azométhine sous forme protonée :



Quand la plaque d'acier est immergée dans la solution chlorhydrique contenant les composés  $SB_1$ -  $SB_5$ , trois cas peuvent se présenter [59-63]:

- lorsque la charge de l'électrode est négative par rapport au potentiel de charge nulle, les

molécules d'eau protonées et l'azométhine sous forme cationique sont directement adsorbées à la surface de l'acier. Plus nous chargeons la surface de l'acier négativement plus nous augmentons l'adsorption de l'azométhine.

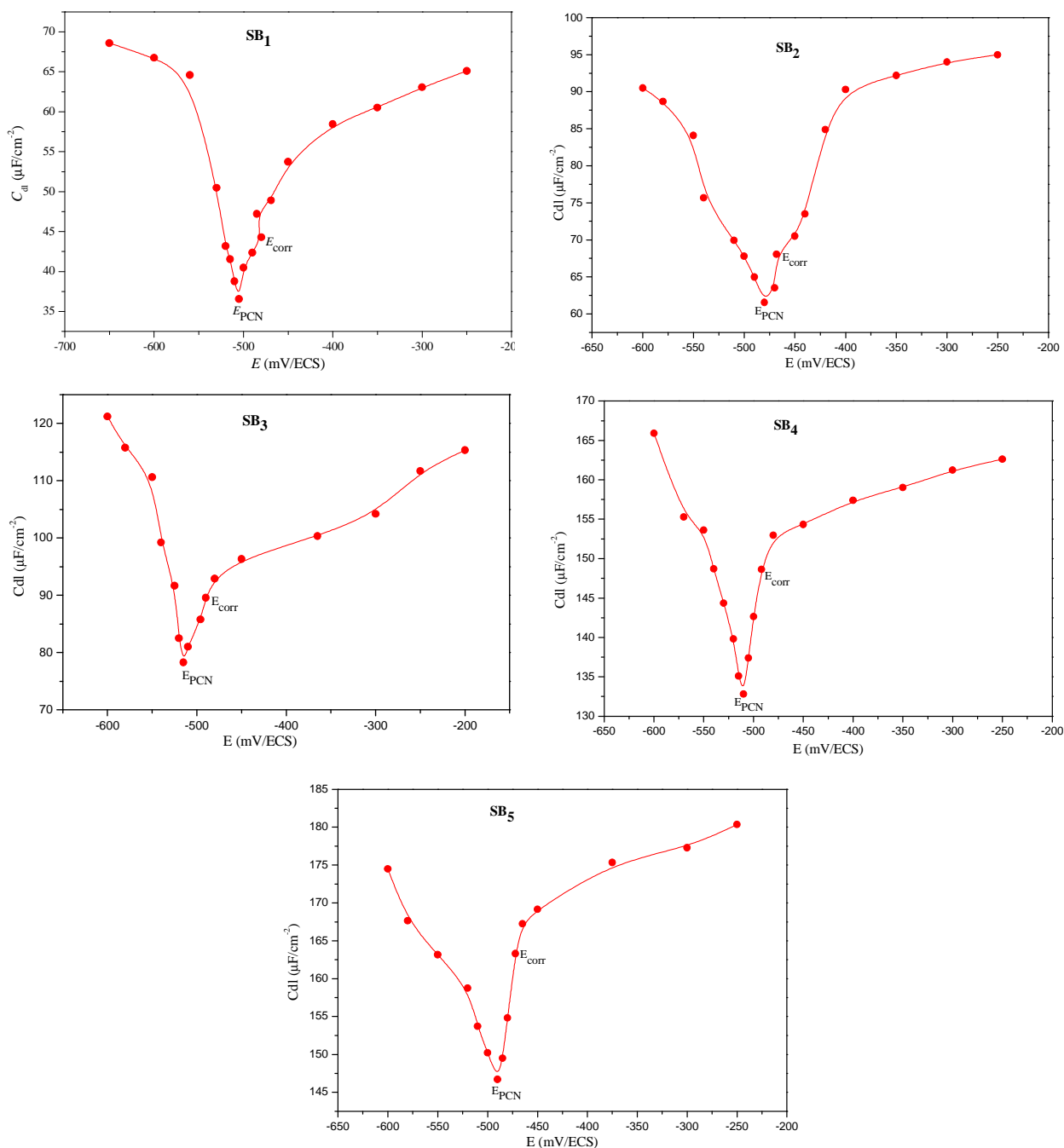
- Lorsque la charge de l'électrode devient positive, les ions  $\text{Cl}^-$  sont les premiers à s'adsorber sur la surface de l'acier, ceci facilite l'adsorption de l'azométhine sous forme cationique et les molécules d'eau protonées [59]. Une augmentation de la charge positive de la surface conduit à l'augmentation de l'adsorption du  $\text{SB}_1\text{--SB}_5$  via les ions  $\text{Cl}^-$ .
- Au potentiel de charge nulle (PCN), qui représente le potentiel pour lequel la charge de l'électrode est nulle : Il n'y a aucun excès ionique, nous avons un équilibre entre l'adsorption des anions et des cations à la surface. Une fraction de l'azométhine est adsorbée en formant des liaisons de types « donneur- accepteur » entre les orbitales « d » non saturées du métal et les électrons  $\pi$  de l'azométhine [64-67]. Ceci diminue la concentration de l'azométhine en solution mais moins que précédemment, car les molécules sont adsorbées parallèlement à la surface.

Le potentiel de charge nulle est défini comme suit :

$$C = \partial q / \partial E \quad (8)$$

Au potentiel de charge nulle, la capacité passe par un minimum [68].

$$E = E_{PCN} \quad \partial q / \partial E = 0 \quad (9)$$



**Figure III. 12.** Variation de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) en fonction du potentiel ( $E$ ) de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs  $SB_1$ -  $SB_5$   $7,5 \times 10^{-5}M$ .

La charge de la surface de l'acier peut être déterminée à partir du potentiel de charge nulle (PCN) par l'équation (10) [69]:

$$\varphi = E_{corr} - E_{PCN} \quad (10)$$

Le tableau III. 6 donne les valeurs de  $E_{corr}$ ,  $E_{PCN}$  et  $\varphi$  de l'acier dans HCl 1M en présence des inhibiteurs  $SB_1$ -  $SB_5$  à  $25^\circ C$   $7,5 \times 10^{-5}M$

**Tableau .III. 6.** Valeurs du  $E_{corr}$ ,  $E_{PCN}$  et  $\varphi$  de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>- SB<sub>5</sub>  $7,5 \times 10^{-5}$  M à 25°C.

Inhibiteurs	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$E_{PCN}$ (mV/ECS)	$\varphi = E_{corr} - E_{PCN}$ (mV/ECS)
SB <sub>1</sub>	- 485	-505	20
SB <sub>2</sub>	-468	-480	28
SB <sub>3</sub>	-490	-515	25
SB <sub>4</sub>	-492	-510	18
SB <sub>5</sub>	-471	-490	19

L'analyse de ce tableau nous permet de suggérer que, les anions Cl<sup>-</sup> de la solution chlorhydrique seront les premiers à s'adsorber à la surface de l'acier. Cette première adsorption rend la surface négative, ce qui entraîne l'adsorption de l'azométhine sous forme cationique en formant des liaisons avec les ions déjà adsorbés à la surface [70,71]. Ce phénomène a été constaté pour tous les produits.

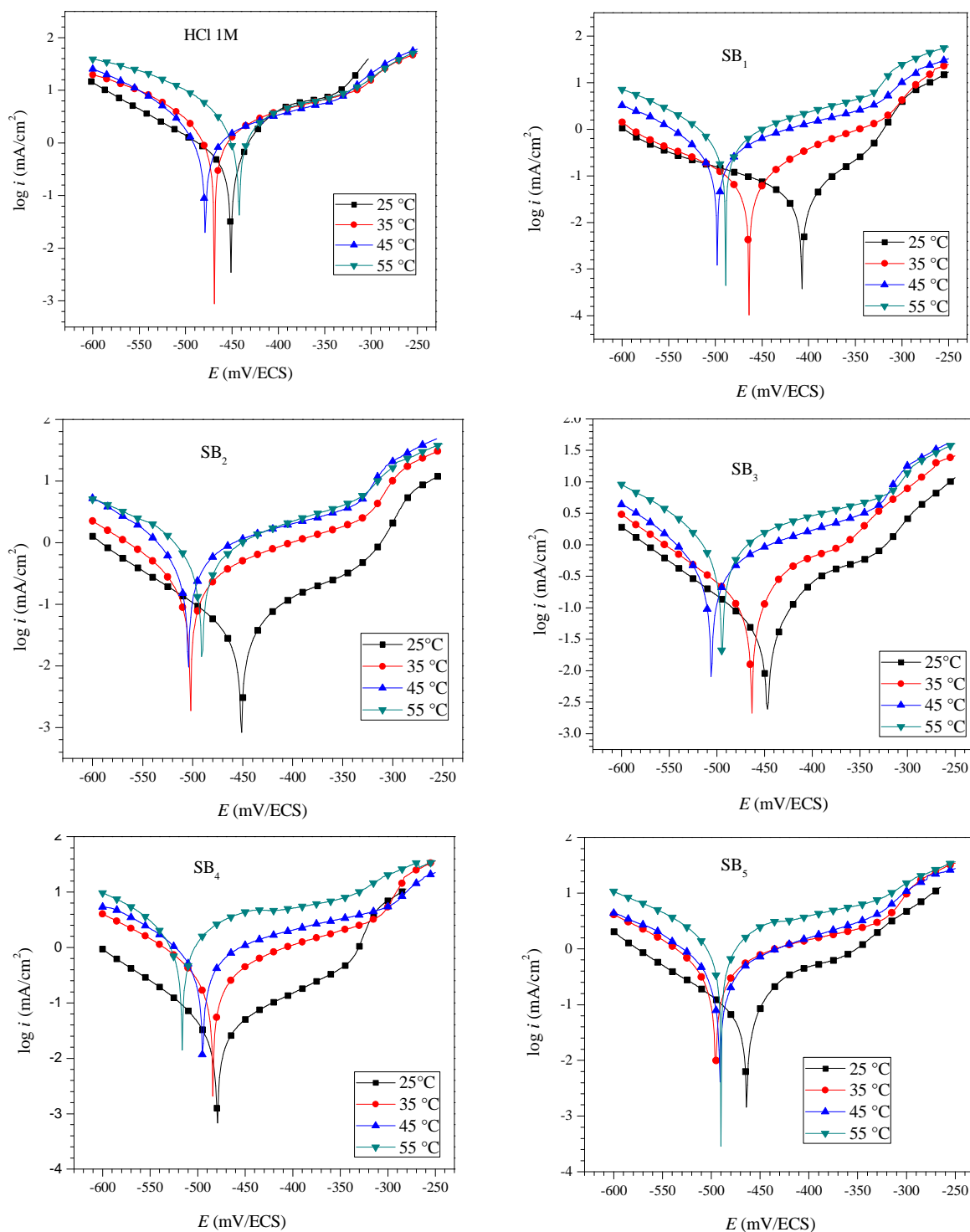
L'intérêt de cette étude est de montrer que l'adsorption d'une molécule organique dépend, à la fois de sa nature chimique et de la charge de l'électrode.

### III.1.7. L'effet de la température

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur.

L'augmentation de la température peut avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. En effet, une élévation de température favoriserait la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [72].

Afin d'évaluer l'influence de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>, nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier avant et après addition de SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> en milieu HCl 1M à différentes concentrations, dans un intervalle de température allant de 25 à 55°C après 30 minutes de temps d'immersion. La figure. III.13 représente l'effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M, respectivement en l'absence puis en présence de la concentration optimale  $7,5 \times 10^{-5}$  M des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>. Pour les autres concentrations d'inhibiteurs, les courbes de polarisations ont la même allure.



**Figure. III.13.** Courbes de polarisation obtenus pour l'acier X38 dans la solution HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> 7,5.10<sup>-5</sup>M à différentes températures.

Les valeurs des efficacités inhibitrices ( $EI_p(\%)$ ) ainsi que celles des paramètres électrochimiques associées à la corrosion de l'acier dans HCl 1M avant et après addition des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à différentes concentrations et à différentes températures sont rapportées dans les tableaux (III.7, IV.8, III.9, III.10 et III.11).

**Tableau .III.7.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition de SB<sub>1</sub> à différentes températures.

Températures (°C)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV/SCE )	-B <sub>c</sub> (mV/dec)	B <sub>a</sub> (mV/dec)	i <sub>corr</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )	El <sub>p</sub> (%)	θ
25	Blanc	451,1	99,8	87,2	0,4467	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	444,7	97,3	87,7	0,1074	75,95	0,75
	1x10 <sup>-5</sup>	447,4	79,4	73,0	0,0431	90,35	0,90
	2,5x10 <sup>-5</sup>	456,5	83,9	81,4	0,0371	91,69	0,91
	5x10 <sup>-5</sup>	462,7	88,5	76,8	0,0340	92,38	0,92
	7,5x10 <sup>-5</sup>	407,2	114,3	45,8	0,0179	95,99	0,95
35	Blanc	469,0	53,0	118,0	0,8976	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	484,3	99,1	117,0	0,2326	74,08	0,74
	1x 10 <sup>-5</sup>	488,5	94,9	121,2	0,0953	89,38	0,89
	2,5x10 <sup>-5</sup>	487,2	96,4	137,3	0,0798	91,10	0,91
	5x10 <sup>-5</sup>	495,2	98,5	108,9	0,0740	91,75	0,91
	7,5x10 <sup>-5</sup>	464,0	77,1	78,1	0,0495	94,48	0,94
45	Blanc	448,4	73,0	129,7	1,0778	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	491,20	83,3	122,6	0,2853	73,52	0,73
	1x 10 <sup>-5</sup>	487,8	92,6	110,7	0,1208	88,79	0,88
	2,5x10 <sup>-5</sup>	493,7	85,7	134,1	0,1017	90,56	0,90
	5x10 <sup>-5</sup>	508,3	96,4	141,8	0,0973	91,06	0,91
	7,5x10 <sup>-5</sup>	498,1	78,2	113,5	0,0680	93,69	0,93
55	Blanc	475,0	111,5	115,9	1,8680	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	475,9	90,8	147,2	0,5275	71,76	0,71
	1x 10 <sup>-5</sup>	487,6	106,1	165,5	0,2405	87,12	0,87
	2,5x10 <sup>-5</sup>	493,2	87,3	110,3	0,2132	88,58	0,88
	5x10 <sup>-5</sup>	501,5	81,9	143,5	0,1886	89,90	0,89
	7,5x10 <sup>-5</sup>	489,0	94,0	145,5	0,1387	92,57	0,92

**Tableau. III.8.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition de SB<sub>2</sub> à différentes températures.

Températures C (°C)	(M)	-E <sub>corr</sub> (mV/SCE )	-B <sub>c</sub> (mV/dec)	B <sub>a</sub> (mV/dec)	i <sub>corr</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )	EI <sub>p</sub> (%)	θ
25	Blanc	451,1	99,8	87,2	0,4467	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	457,0	93,3	94,6	0,1117	74,99	0,74
	1x10 <sup>-5</sup>	465,9	84,1	93,5	0,0806	81,95	0,81
	2,5x10 <sup>-5</sup>	460,2	90,4	194,0	0,0676	84,86	0,84
	5x10 <sup>-5</sup>	462,2	88,5	83,3	0,0543	87,84	0,87
	7,5x10 <sup>-5</sup>	451,4	95,7	106,4	0,0323	92,76	0,92
35	Blanc	469,0	53,0	118,0	0,8976	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	469,5	91,2	105,0	0,2346	73,86	0,73
	1x10 <sup>-5</sup>	486,8	94,0	144,7	0,1732	80,70	0,80
	2,5x10 <sup>-5</sup>	490,4	96,3	141,1	0,1509	83,18	0,83
	5x10 <sup>-5</sup>	493,2	93,2	118,9	0,1187	86,77	0,86
	7,5x10 <sup>-5</sup>	502,2	96,8	167,1	0,0752	91,62	0,91
45	Blanc	448,4	73,0	129,7	1,0778	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	486,0	82,6	126,8	0,2981	72,34	0,72
	1x10 <sup>-5</sup>	492,7	71,9	110,3	0,2179	79,78	0,79
	2,5x10 <sup>-5</sup>	474,6	64,9	114,2	0,1917	82,21	0,82
	5x10 <sup>-5</sup>	502,8	77,8	127,2	0,1542	85,69	0,85
	7,5x10 <sup>-5</sup>	504,4	98,4	128,9	0,0966	91,03	0,91
55	Blanc	475,0	111,5	115,9	1,8680	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	476,3	64,2	133,1	0,5503	70,54	0,70
	1x10 <sup>-5</sup>	496,7	95,0	171,0	0,4079	78,16	0,78
	2,5x10 <sup>-5</sup>	502,9	80,5	167,8	0,3668	80,36	0,80
	5x10 <sup>-5</sup>	495,1	95,8	110,5	0,2895	84,50	0,84
	7,5x10 <sup>-5</sup>	490,6	84,5	166,3	0,1930	89,66	0,89



**Tableau. III.9.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition de SB<sub>3</sub> à différentes températures.

Températures (°C)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV/SCE)	-B <sub>c</sub> (mV/dec)	B <sub>a</sub> (mV/dec)	i <sub>corr</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )	EI <sub>p</sub> (%)	θ
25	Blanc	451,1	99,8	87,2	0,4467	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	460,8	109,8	124,8	0,1734	61,18	0,61
	1x 10 <sup>-5</sup>	456,6	93,1	89,2	0,0896	79,94	0,79
	2,5x10 <sup>-5</sup>	470,8	81,8	91,4	0,0693	84,48	0,84
	5x10 <sup>-5</sup>	462,7	81,6	85,5	0,0528	88,17	0,88
	7,5x10 <sup>-5</sup>	447,0	90,5	79,7	0,0397	91,11	0,91
35	Blanc	469,0	53,0	118,0	0,8976	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	506,0	94,1	144,6	0,3572	60,20	0,60
	1x 10 <sup>-5</sup>	510,9	83,5	128,0	0,1888	78,96	0,78
	2,5x10 <sup>-5</sup>	496,2	95,9	122,2	0,1589	82,29	0,82
	5x10 <sup>-5</sup>	514,6	84,1	176,7	0,1120	87,51	0,87
	7,5x10 <sup>-5</sup>	464,3	92,8	131,56	0,0873	90,27	0,90
45	Blanc	448,4	73,0	129,7	1,0778	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	477,1	75,5	142,1	0,4401	59,16	0,59
	1x 10 <sup>-5</sup>	496,9	93,6	121,6	0,2556	76,28	0,76
	2,5x10 <sup>-5</sup>	490,6	81,1	127,3	0,1994	81,49	0,81
	5x10 <sup>-5</sup>	501,3	86,9	130,4	0,1481	86,25	0,86
	7,5x10 <sup>-5</sup>	505,6	86,1	123,6	0,1171	89,13	0,89
55	Blanc	475,0	111,5	115,9	1,8680	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	501,6	99,3	185,6	0,7796	58,26	0,58
	1x 10 <sup>-5</sup>	499,9	94,9	169,6	0,4821	74,19	0,74
	2,5x10 <sup>-5</sup>	511,1	99,4	176,6	0,3769	79,82	0,79
	5x10 <sup>-5</sup>	494,0	90,6	132,5	0,2896	84,49	0,84
	7,5x10 <sup>-5</sup>	494,5	88,0	142,6	0,2272	87,83	0,87

**Tableau. III.10.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition de SB<sub>4</sub> à différentes températures.

Températures C		-E <sub>corr</sub>	-B <sub>c</sub>	B <sub>a</sub>	i <sub>corr</sub>	El <sub>P</sub>	θ
(°C)	(M)	(mV/SCE )	(mV/dec)	(mV/dec)	(mAcm <sup>-2</sup> )	(%)	
25	Blanc	451,1	99,8	87,2	0,4467	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	460,5	94,3	132,4	0,1553	65,23	0,65
	1x 10 <sup>-5</sup>	452,9	89,3	83,3	0,0755	83,09	0,83
	2,5x10 <sup>-5</sup>	471,81	80,8	90,4	0,0699	84,35	0,84
	5x10 <sup>-5</sup>	462,9	98,4	80,7	0,0619	86,14	0,86
	7,5x10 <sup>-5</sup>	479,4	91,0	81,0	0,0429	90,39	0,90
35	Blanc	469,0	53,0	118,0	0,8976	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	470,7	97,4	120,9	0,3591	59,99	0,59
	1x 10 <sup>-5</sup>	501,6	89,6	195,4	0,1832	79,59	0,79
	2,5x10 <sup>-5</sup>	485,6	108,7	122,0	0,1679	81,29	0,81
	5x10 <sup>-5</sup>	495,0	116,3	143,2	0,1387	84,54	0,84
	7,5x10 <sup>-5</sup>	483,9	103,8	114,20	0,0973	89,15	0,89
45	Blanc	448,4	73,0	129,7	1,0778	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	490,1	88,9	154,6	0,4410	59,08	0,59
	1x 10 <sup>-5</sup>	465,9	78,8	134,4	0,2401	77,72	0,77
	2,5x10 <sup>-5</sup>	469,5	70,2	113,0	0,2201	79,57	0,79
	5x10 <sup>-5</sup>	486,8	76,1	139,1	0,1813	83,17	0,83
	7,5x10 <sup>-5</sup>	494,6	95,3	156,0	0,1241	88,48	0,88
55	Blanc	475,0	111,5	115,9	1,8680	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	462,5	93,4	166,4	0,7995	57,20	0,57
	1x 10 <sup>-5</sup>	486,7	104,1	160,8	0,4874	73,90	0,73
	2,5x10 <sup>-5</sup>	504,3	94,8	182,6	0,4120	77,94	0,77
	5x10 <sup>-5</sup>	509,1	88,1	190,6	0,3381	81,90	0,81
	7,5x10 <sup>-5</sup>	516,2	79,3	196,2	0,2490	86,67	0,86

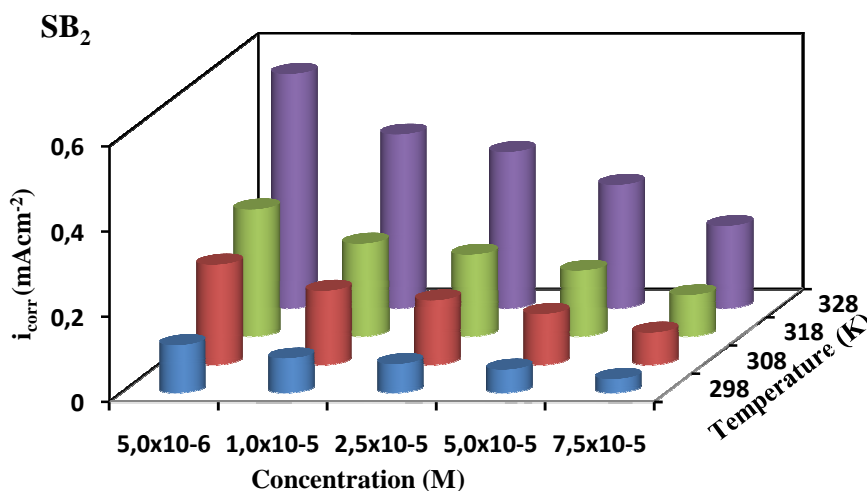
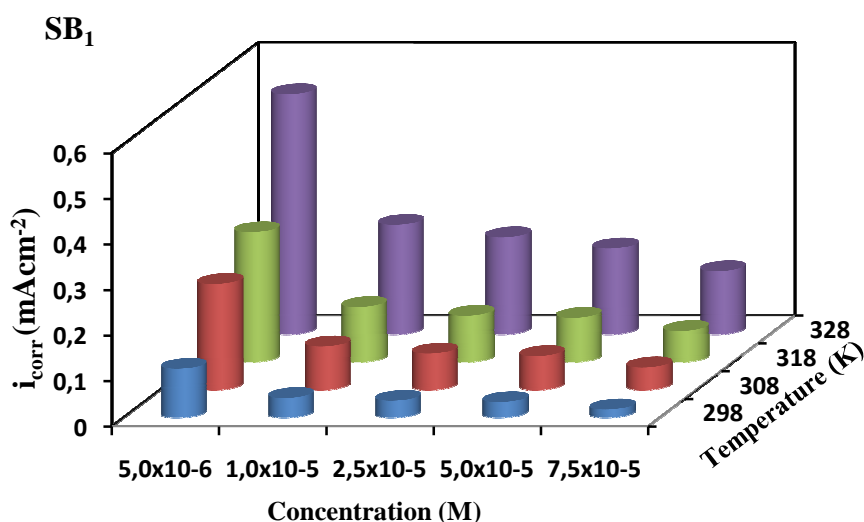
**Tableau. III.11.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition de SB<sub>5</sub> à différentes températures.

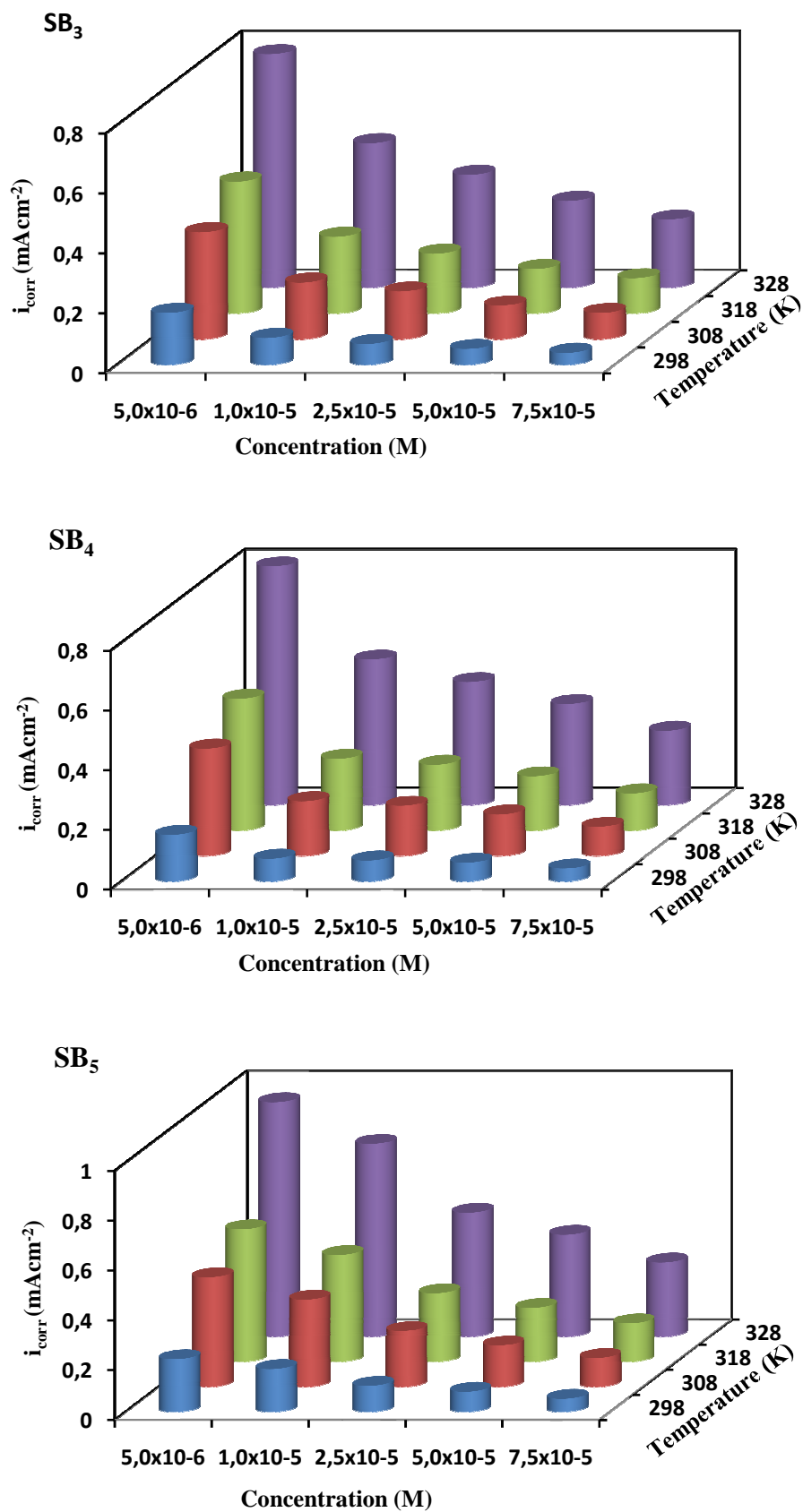
Températures (°C)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV/SCE)	-B <sub>c</sub> (mV/dec)	B <sub>a</sub> (mV/dec)	i <sub>corr</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )	EI <sub>p</sub> (%)	θ
25	Blanc	451,1	99,8	87,2	0,4467	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	476,9	102,1	111,1	0,2115	52,65	0,52
	1x 10 <sup>-5</sup>	471,7	100,0	103,0	0,1715	61,60	0,61
	2,5x10 <sup>-5</sup>	463,3	92,8	87,0	0,1043	76,65	0,76
	5x10 <sup>-5</sup>	472,9	82,8	118,0	0,0804	82,00	0,82
	7,5x10 <sup>-5</sup>	467,7	87,4	83,9	0,0522	88,31	0,88
	35	Blanc	469,0	53,0	118,0	0,8976	-
5x10 <sup>-6</sup>		475,2	88,1	160,8	0,4397	51,01	0,51
1x 10 <sup>-5</sup>		499,5	87,6	162,7	0,3500	61,00	0,61
2,5x10 <sup>-5</sup>		505,3	69,0	148,1	0,2237	75,07	0,75
5x10 <sup>-5</sup>		514,4	116,5	176,7	0,1659	81,51	0,83
7,5x10 <sup>-5</sup>		495,5	101,2	127,7	0,1155	87,13	0,87
45		Blanc	448,4	73,0	129,7	1,0778	-
	5x10 <sup>-6</sup>	487,8	112,7	151,7	0,5317	50,66	0,50
	1x 10 <sup>-5</sup>	464,9	97,0	121,0	0,4281	60,28	0,60
	2,5x10 <sup>-5</sup>	495,5	119,5	195,5	0,2749	74,49	0,74
	5x10 <sup>-5</sup>	486,2	78,4	124,7	0,2160	79,95	0,79
	7,5x10 <sup>-5</sup>	491,1	78,2	116,4	0,1541	85,70	0,85
	55	Blanc	475,0	111,5	115,9	1,8680	-
5x10 <sup>-6</sup>		452,2	82,1	123,0	0,9409	49,63	0,49
1x 10 <sup>-5</sup>		475,3	126,4	178,2	0,7738	58,57	0,58
2,5x10 <sup>-5</sup>		482,3	72,2	145,3	0,4975	73,36	0,73
5x10 <sup>-5</sup>		477,9	98,9	105,1	0,4091	78,069	0,78
7,5x10 <sup>-5</sup>		490,0	97,7	121,6	0,2975	84,07	0,84

A partir des paramètres électrochimiques obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Le potentiel de corrosion de l'acier ( $E_{corr}$ ) est modifié par l'accroissement de la température de 25 à 55°C dans HCl 1M sans et avec inhibiteur. Les courbes dans la partie cathodique sont parallèles, indiquant que la réduction des ions H<sup>+</sup> à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température.
- l'augmentation de la température provoque un accroissement des valeurs de la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) dans tout le domaine de température étudié (figure. III.14) ce qui confirme l'augmentation des cinétiques de corrosion de l'acier. L'évolution des

courants de corrosion dans le milieu corrosif seul (HCl 1M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. L'augmentation du courant de corrosion avec la température en présence d'inhibiteurs est plus faible que dans le témoin. Ces résultats confirment que les composées azométhines étudiées SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> inhibent la corrosion dans l'intervalle de température (25 °C, 35 °C, 45 °C et 55 °C). Ce résultat suggère que les azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> agissent à la fois par adsorption physique et chimique [73]. En effet, la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température a été expliquée comme le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface métallique et l'inhibiteur [74]. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente. L'élévation de la température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> [75,76].





**Figure. III.14.** Variation de la densité de courant de corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des différentes concentrations des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à différentes températures.

Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été calculés aux différentes températures, en absence et en présence d'inhibiteur. En effet, l'énergie d'activation ( $E_a$ ) a été déterminée en utilisant les valeurs d' $i_{\text{corr}}$  obtenues à partir des courbes de polarisation. Selon l'équation (11) [77] :

$$i_{\text{corr}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

Où  $i_{\text{corr}}$  : est la densité du courant de corrosion,

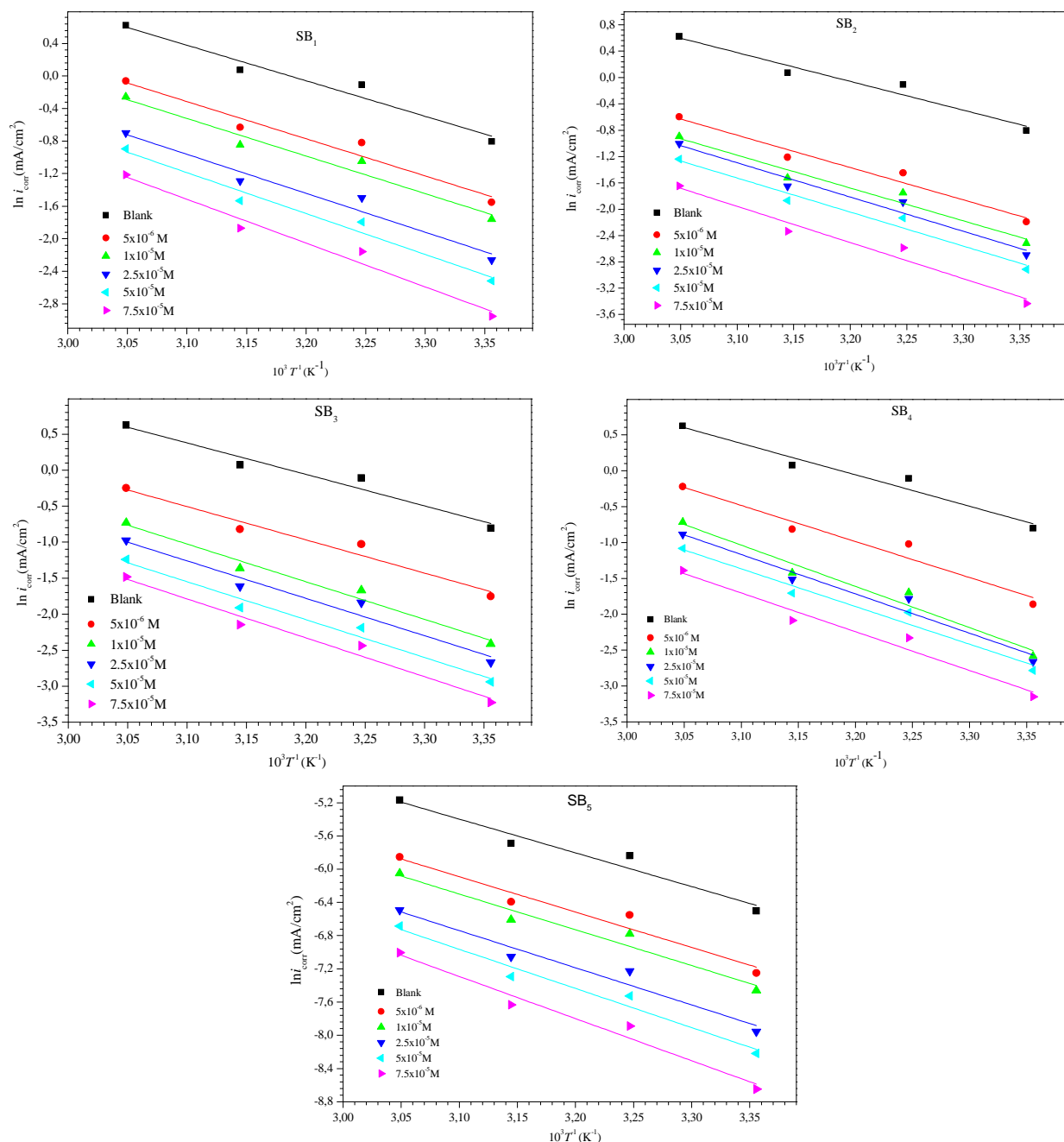
A : est une constante (facteur pré-exponentiel),

$E_a$  : Energie d'activation,

R : Constante des gaz parfaits,

T : température.

La figure .III.15 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du  $\ln i_{\text{corr}} = f(1/T)$  est une droite pour les différentes concentrations en absence et en présence des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>.



**Figure. III.15.** Diagramme d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion de d'acier X38 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>.

Les énergies d'activation pour les différentes concentrations données sur tableau .III.12 sont calculées à partir de la relation d'Arrhenius.

**Tableau .III.12.** Paramètres d'activation  $E_a$ ,  $\Delta H_a^0$  et  $\Delta S_a^0$  du processus de corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M en absence et présence de différentes concentrations des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>.

Composés C (M)	$E_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a^0$ (J.mol <sup>-1</sup> )
Blanc	30,738	28,134	-137,636
SB <sub>1</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	49,970	-128,307
	1x10 <sup>-5</sup>	51,811	-127,307
	2,5x10 <sup>-5</sup>	52,899	-122,155
	5x10 <sup>-5</sup>	55,925	-114,306
	7,5x10 <sup>-5</sup>	57,588	-109,583
SB <sub>2</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	43,169	-130,328
	1x 10 <sup>-5</sup>	44,928	-129,106
	2,5x10 <sup>-5</sup>	46,251	-127,351
	5x10 <sup>-5</sup>	48,396	-120,861
SB <sub>3</sub>	7,5x10 <sup>-5</sup>	52,126	-115,711
	5x10 <sup>-6</sup>	40,732	-133,063
	1x 10 <sup>-5</sup>	42,256	-131,034
	2,5x10 <sup>-5</sup>	43,875	-130,328
	5x10 <sup>-5</sup>	46,094	-128,698
SB <sub>4</sub>	7,5x10 <sup>-5</sup>	49,635	-119,940
	5x10 <sup>-6</sup>	40,138	-133,853
	1x 10 <sup>-5</sup>	40,921	-132,107
	2,5x10 <sup>-5</sup>	42,181	-130,793
SB <sub>5</sub>	5x10 <sup>-5</sup>	45,360	-129,729
	7,5x10 <sup>-5</sup>	47,811	-122,315
	5x10 <sup>-6</sup>	39,331	-135,607
	1x 10 <sup>-5</sup>	40,813	-133,520
	2,5x10 <sup>-5</sup>	41,303	-131,426
	5x10 <sup>-5</sup>	44,063	-130,911
	7,5x10 <sup>-5</sup>	46,023	-125,451

L'observation du tableau .III.12 montre l'augmentation de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteurs .Cette dernière peut être attribuée au phénomène de physisorption par des interactions électrostatiques entre les azométhines et la surface de l'acier X38 [78-81].

Les valeurs élevées de l'énergie d'activation  $E_a$  dans notre cas peuvent aussi être attribuées à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche, ce qui conduit à l'accroissement des énergies d'activation du processus de corrosion [82,83]. En effet l'azométhine qui contient plusieurs atomes d'azote dans sa structure peut être protoné pour former le cation ammonium en milieu acide chlorhydrique HCl1M responsable des propriétés protectrice excellente par adsorption électrostatique. Toutefois, le procédé d'adsorption ne peut pas être considéré comme purement physique, qui est la première étape d'adsorption [83]. La compétition de l'adsorption



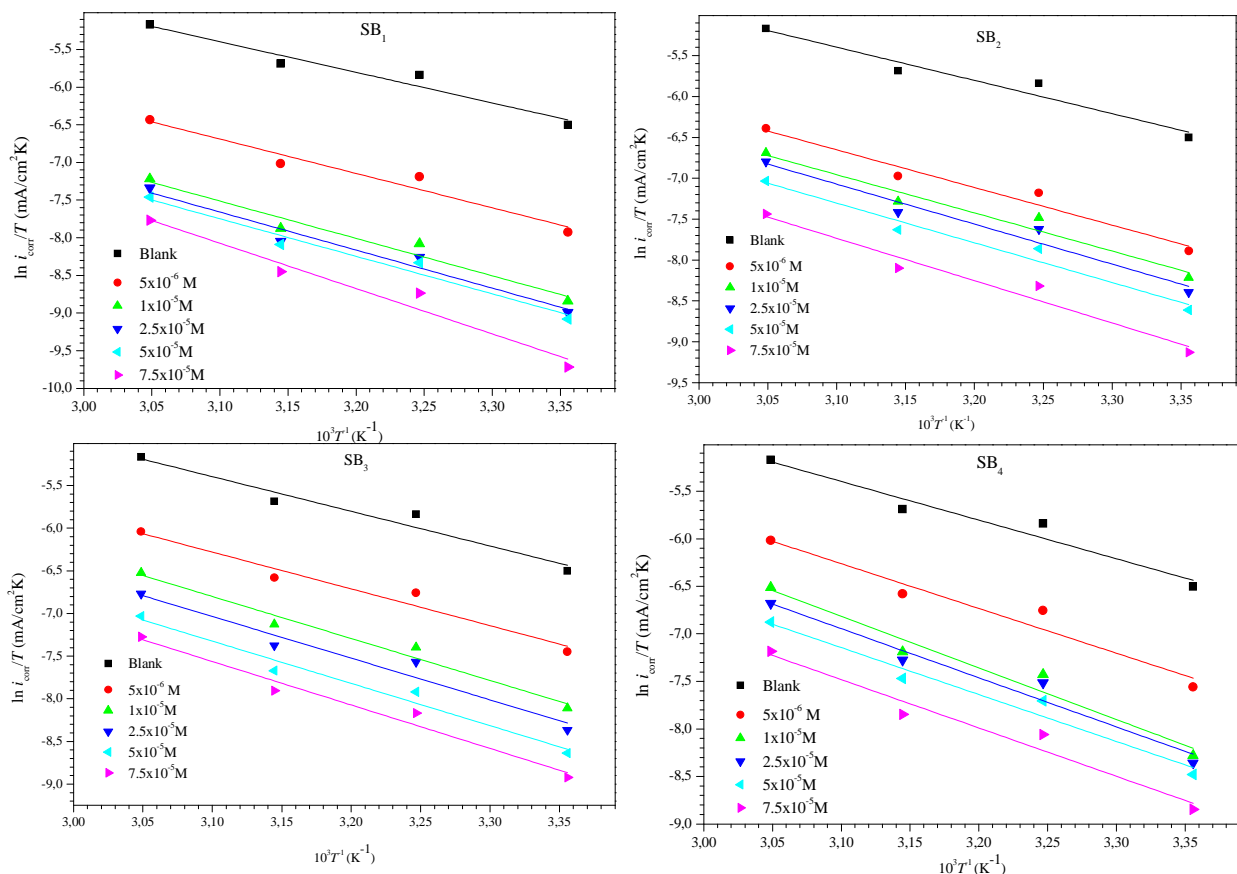
des inhibiteurs et l'élimination des molécules d'eau de la surface nécessite aussi peu d'énergie d'activation [84].

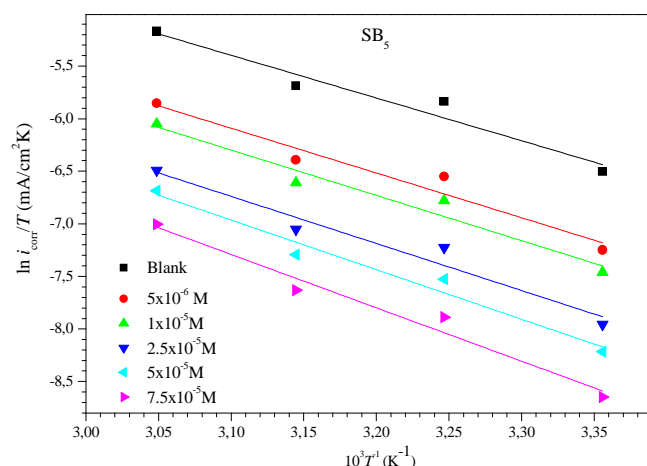
Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a^\circ$ ) et l'entropie d'activation ( $\Delta S_a^\circ$ ) sont déterminées à partir de l'équation suivante :

$$i_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (12)$$

Où  $h$ : Constante de Plank,  $N$ : Nombre d'Avogadro.

La variation du  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ) est une droite (figure. IV.16), avec une pente de  $\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}\right)$  et une ordonnée à l'origine égale à  $[\ln(R/Nh) + \Delta S_a^\circ/R]$ . Les valeurs des enthalpies ( $\Delta H_a^\circ$ ) et des entropies ( $\Delta S_a^\circ$ ) sont données dans le tableau. III.11. Les signes positifs des enthalpies ( $\Delta H_a^\circ$ ) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a^\circ$ ) avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal [85]. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ( $\Delta S_a^\circ$ ) signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution [86].





**Figure. III.16.** Variation de  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  en fonction de l'inverse de la température pour les inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>.

### III.1.8. Isothermes d'adsorptions

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Pour identifier le type d'adsorption correspondant à la présente étude, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin. Les figures. III. 17, III.18 et III.19 représentent, les isothermes d'adsorption tracées à 25 °C à partir des valeurs de  $\theta$  obtenues des courbes de polarisation (équation .3). Selon ces isothermes, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) est relié à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  par les équations suivantes :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+bC_{inh}} \quad (\text{Isotherme de Langmuir}) \quad (13)$$

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme de Temkin}) \quad (14)$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme de Frumkin}) \quad (15)$$

b : Coefficient d'adsorption

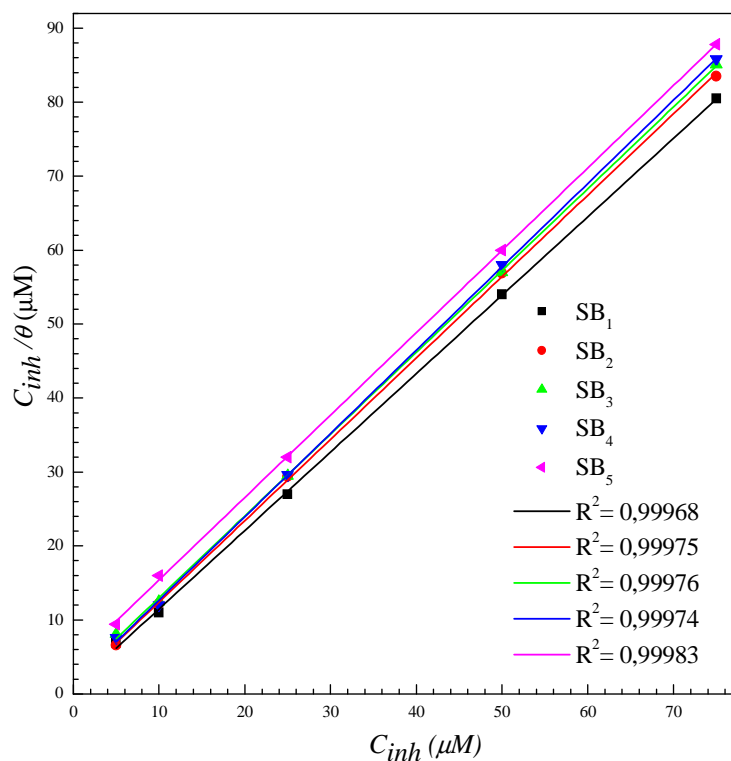
a : Constante d'interaction entre particules adsorbées,

K: Constante d'équilibre du processus d'adsorption

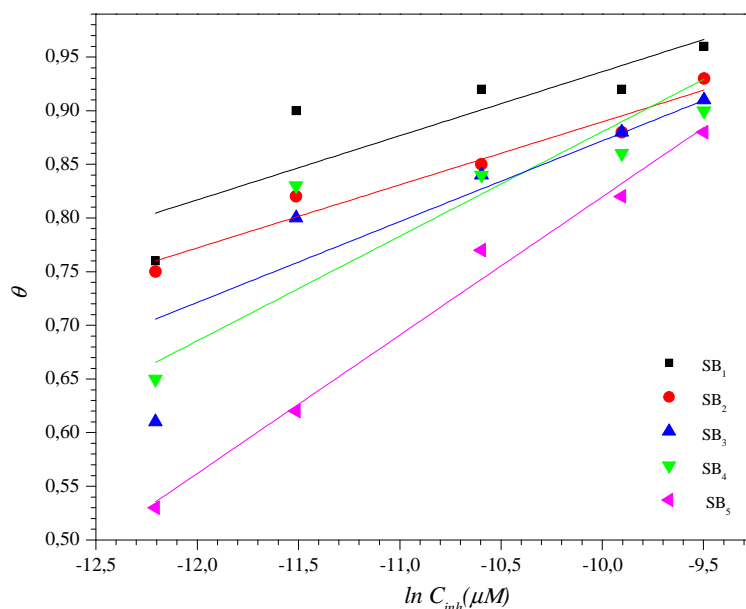
$C_{inh}$  : Concentration de l'inhibiteur dans la solution

Les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. On constate que la seule courbe linéaire est le tracé de  $(C_{inh} / \theta)$  en fonction de la concentration (figure .III.17) présentant ainsi un meilleur coefficient de

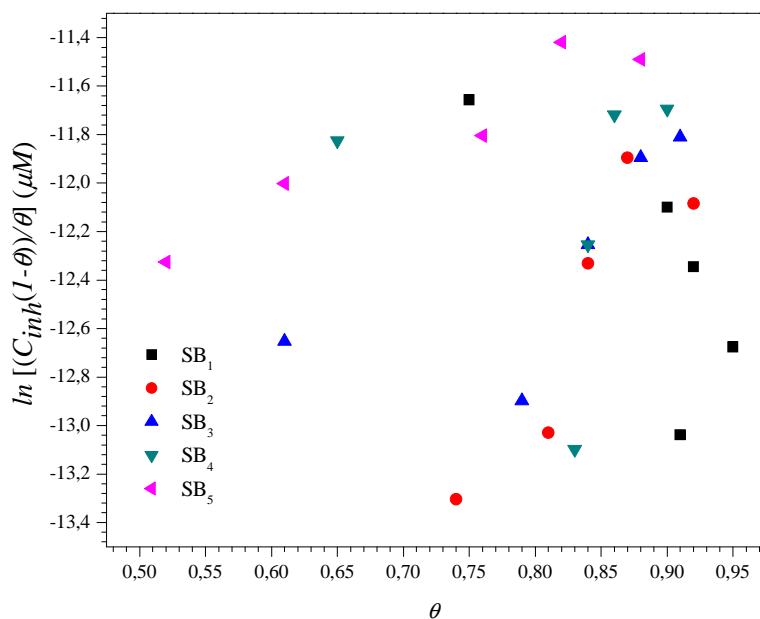
corrélation. Cela montre que l'adsorption des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25 °C sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.



**Figure. III.17.** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25 °C.

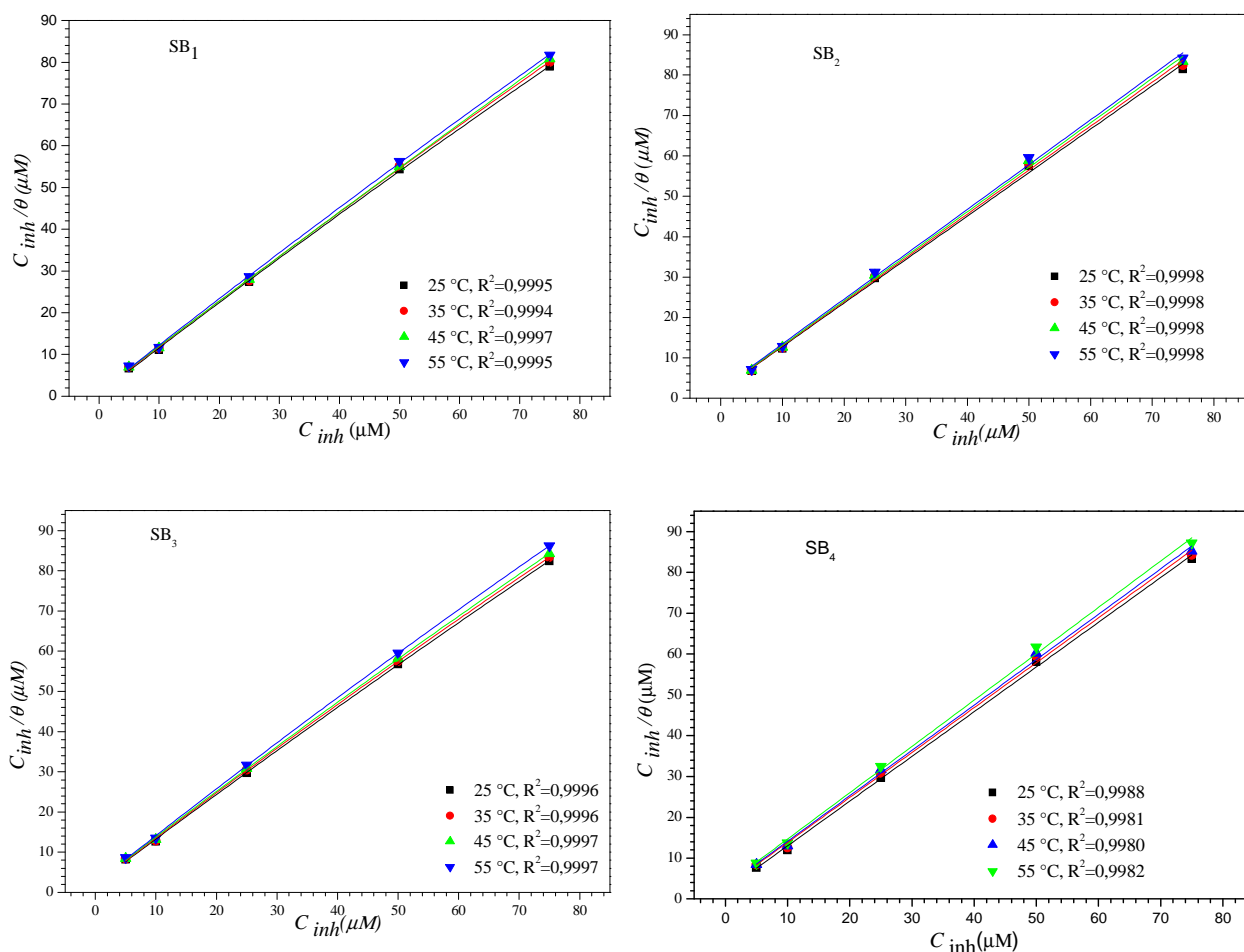


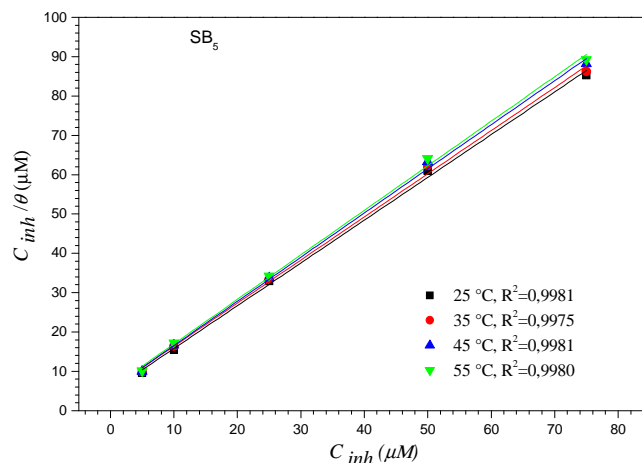
**Figure. III.18.** Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25 °C.



**Figure. III.19.** Isotherme d'adsorption de Fremkin de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25 °C.

L'utilisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (figure. III. 20), permet de déterminer les paramètres thermodynamiques des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à différentes températures (25-55 °C) dans HCl 1M.





**Figure .III. 20.** Isotherme d’adsorption de Langmuir de l’acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à différentes températures.

On constate que les coefficients de corrélation sont proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de l’unité. Les valeurs des constantes d’adsorption à différentes températures (tableau.III.13) sont obtenues par extrapolation des droites d’isothermes d’adsorption de Langmuir par rapport a l’axe  $(1 - \theta)/\theta$  . Les valeurs assez élevées de K sont une caractéristique d'une forte adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier [87].

La constante d’équilibre  $K$  est liée à l’énergie libre standard d’adsorption ( $\Delta G_{ads}^\circ$ ) par l’équation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^\circ}{RT}\right) \quad (16)$$

R : Constante des gaz parfaits

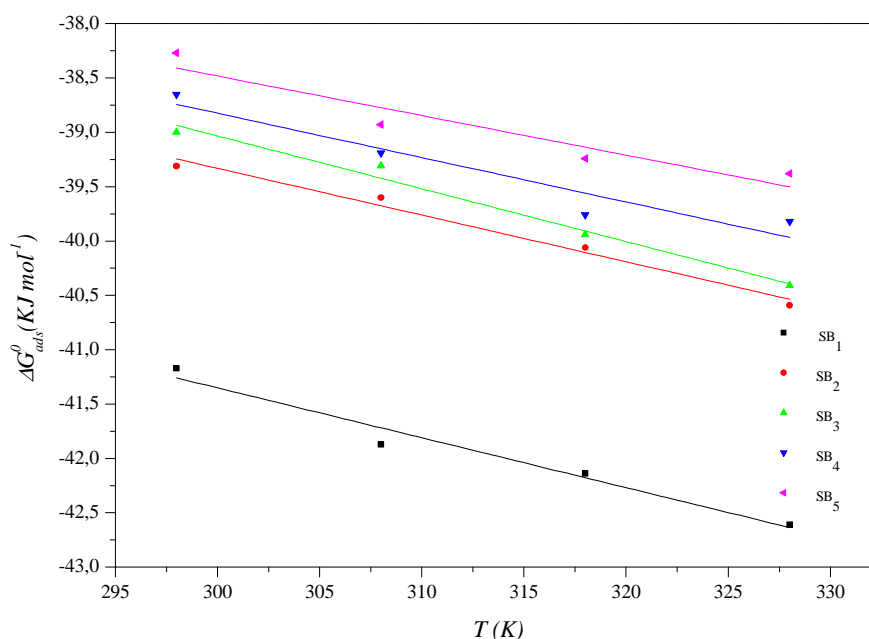
T : Température

55,5 : Concentration de l'eau en solution (mole. l<sup>-1</sup>).

La variation de l’énergie libre standard d’adsorption ( $\Delta G_{ads}^\circ$ ) en fonction de la température (figure.III.21) permet de calculer l’enthalpie standard d’adsorption ( $\Delta H_{ads}^\circ$ ) ainsi que l’entropie standard d’adsorption ( $\Delta S_{ads}^\circ$ ) en utilisant l’équation de Gibbs–Helmholtz [88,89]:

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta H_{ads}^\circ - T\Delta S_{ads}^\circ \quad (17)$$

Le tableau .III.13 regroupe les paramètres thermodynamiques obtenues pour les inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> en utilisant l’isotherme d’adsorption de Langmuir.



**Figure .III.21.** Variation de  $\Delta G_{ads}^0$  en fonction de la température.

**Tableau .III. 13.** Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sur l'acier X38 dans HCl 1 M à différentes températures.

Inhibiteurs	T (°C)	$10^5 \times K_{ads}$ (M <sup>-1</sup> )	$-\Delta G_{ads}^0$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta H_{ads}^0$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{ads}^0$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
SB <sub>1</sub>	25	2,960	41,17	27,369	46,558
	35	2,279	41,87		
	45	1,511	42,14		
	55	1,103	42,61		
SB <sub>2</sub>	25	1,400	39,31	26,460	42,891
	35	0,940	39,60		
	45	0,687	40,06		
	55	0,526	40,59		
SB <sub>3</sub>	25	1,230	39,00	24,395	48,46
	35	0,839	39,31		
	45	0,657	39,94		
	55	0,491	40,41		
SB <sub>4</sub>	25	1,070	38,65	26,312	41,66
	35	0,801	39,19		
	45	0,613	39,76		
	55	0,396	39,82		
SB <sub>5</sub>	25	0,920	38,27	27,371	36,964
	35	0,724	38,93		
	45	0,504	39,24		
	55	0,336	39,38		

Plusieurs chercheurs pensent que pour les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  proches de  $-20$  kJ /mol, ceci correspondant aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption), en revanche, lorsque  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  est voisine de  $-40$  kJ/mole, elle correspond à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes (chemisorption) [84-90]. Dans notre cas on peut remarquer que les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption sont autour de  $-38$  kJ / mol. En plus, les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  indique que les inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sont fortement adsorbés sur la surface de l'acier sous forme d'une molécule neutre par l'intermédiaire du mécanisme de chemisorption avec une tendance à la physisorption [91] comportant l'échange d'électrons entre l'atome d'azote, l'atome d'oxygène et du fer.

Les résultats du tableau. III. 13 montrent que les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  diminuent avec l'augmentation de la température indiquant que l'adsorption d'inhibiteurs est plus spontanée lorsque la température augmente [92-94]. Par conséquent, il est conclu que l'adsorption des molécules SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sur la surface de l'acier dans HCl 1M a lieu à la fois par des deux modes d'adsorption, l'adsorption physique et la chimisorption [95,96].

Un processus endothermique d'adsorption ( $\Delta H_{ads}^{\circ} > 0$ ) est attribué à la chemisorption par contre un processus exothermique d'adsorption ( $\Delta H_{ads}^{\circ} < 0$ ) peut impliquer la physisorption et/ou la chimisorption [97-99]. Dans notre cas, les valeurs de  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  sont négatives, indiquant que ces inhibiteurs sont physisorbés et chimisorbés sur la surface métallique. Les valeurs positives de l'entropie standard  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  en présence des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> impliquent une augmentation du désordre lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées [100,101]. Un tel désordre résulte de la désorption de plusieurs molécules d'eau à la surface du métal par l'adsorption d'une seule molécule de l'inhibiteur [102-105].

L'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H_{ads}^{\circ}$ ) peut être également déduite à partir de l'équation de Vant'Hoff [106, 107] :

$$\ln K_{ads} = \ln \frac{1}{55.5} - \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} \quad (18)$$

La figure. III .22 présente la variation du ( $\ln K$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ) avec une pente de  $(-\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{R})$  et une ordonnée à l'origine de  $\Delta S_{ads}^{\circ}/R + \ln \frac{1}{55.5}$

Les valeurs de  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  calculées à partir de l'équation de Vant'Hoff sont égales à  $-27,409$  ;  $-26,510$  ;  $-24,364$  ;  $-26,421$  et  $-27,281$  respectivement pour SB<sub>1</sub>, SB<sub>2</sub>, SB<sub>3</sub>, SB<sub>4</sub> et SB<sub>5</sub> ce résultat confirme donc le caractère exothermique de l'adsorption des inhibiteurs SB<sub>1</sub>- SB<sub>5</sub> sur la surface métallique ,et que ces molécules organiques sont physisorbés et chimisorbés sur la surface

métallique. Les valeurs de  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  obtenues par les deux méthodes sont en bon accord. En plus les valeurs de  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  déduites sont égales à 46,548 ; 42,911 ; 48,501 ; 41,761 et 36,988 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> pour SB<sub>1</sub>, SB<sub>2</sub>, SB<sub>3</sub>, SB<sub>4</sub> et SB<sub>5</sub> respectivement, valeurs très proches de celles obtenues précédemment (tableau. III.13).

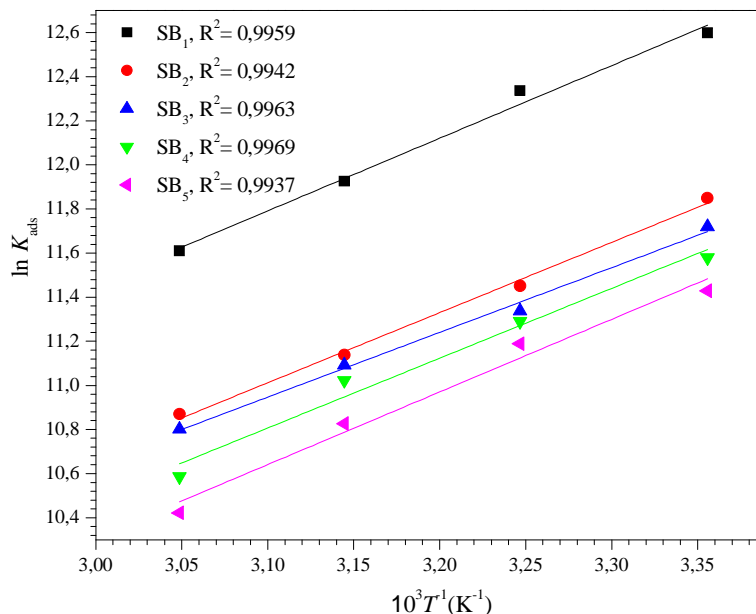
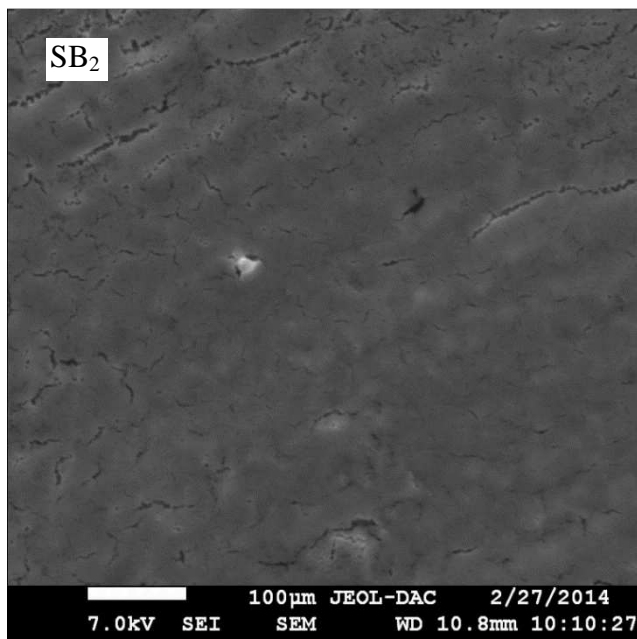
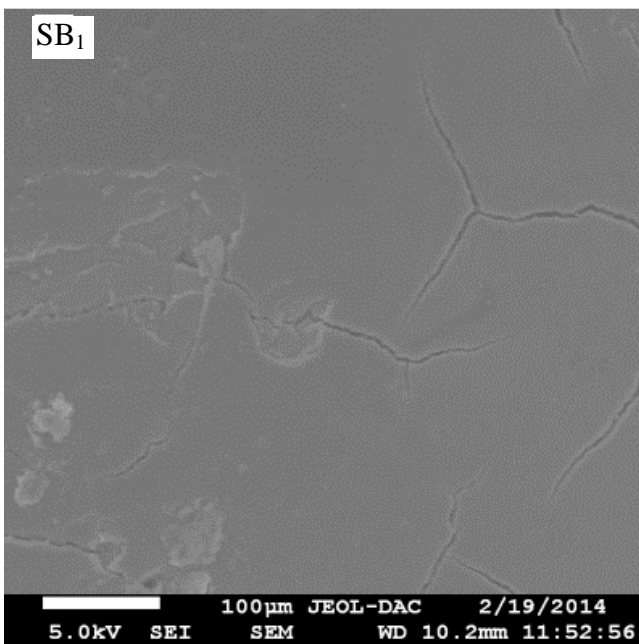
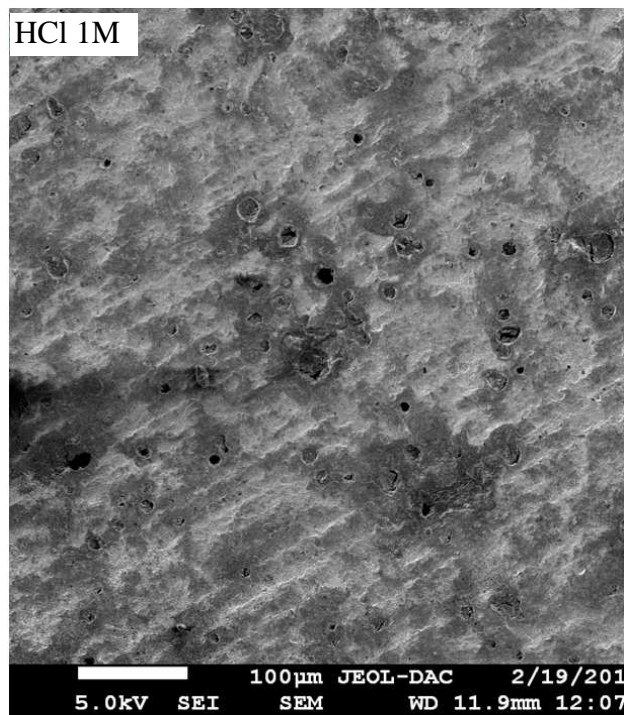
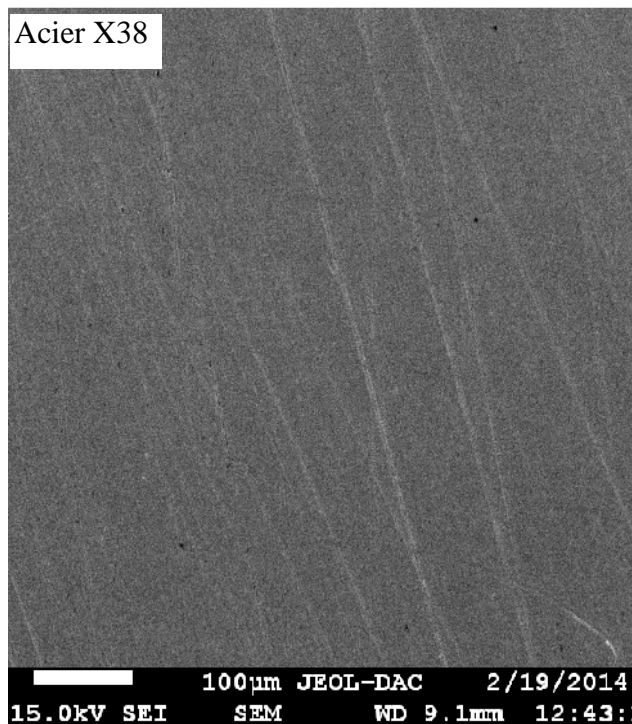


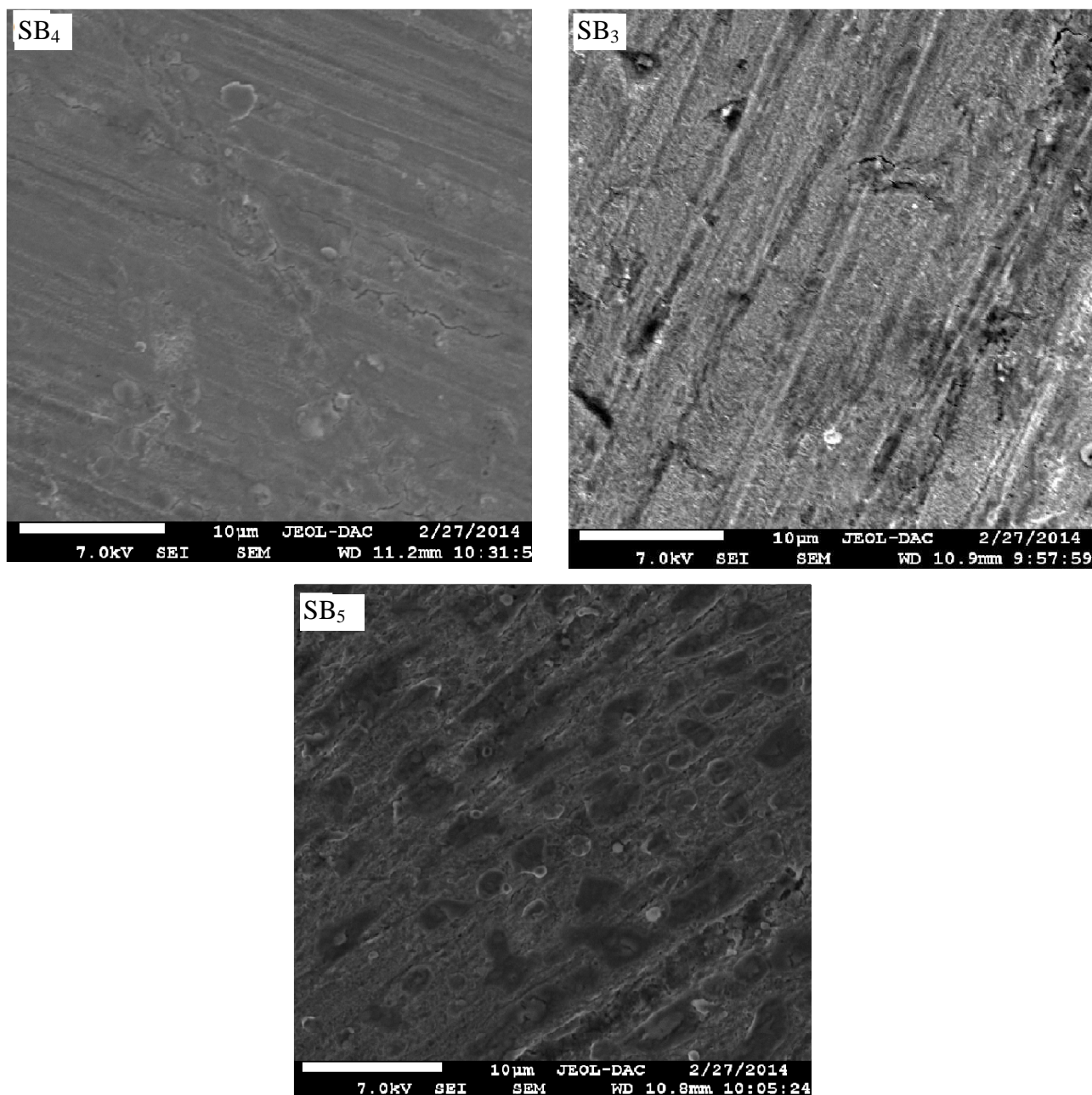
Figure. III. 22. Courbe de Vant'Hoff pour le système acier X38/SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>/HCl 1M.

### III.1.9. Etude de la surface du métal par microscopie électronique à balayage(MEB) :

Dans le but d'évaluer la morphologie de la surface de l'acier afin de prouver si l'inhibition est due a la formation d'un film de molécules organiques a sa surface, nous avons fait appel à la microscopie électronique a balayage (MEB). L'image de la surface de l'acier X38 après 24 h d'immersion à 25°C dans HCl 1M seul (figure .III. 23 acier, HCl 1M) montre clairement que cette dernière est attaquée et que l'acier a subi une corrosion en absence des inhibiteurs. Par contre, en présence des inhibiteurs azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>, nous constatons sur les images de la surface de l'acier après 24 h d'immersion en milieu HCl 1M à 25°C en présence de  $7,5 \times 10^{-5}$  M d'azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> (figure .III. 23. SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>) que la surface est recouverte d'un produit en forme de plaquette traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier.

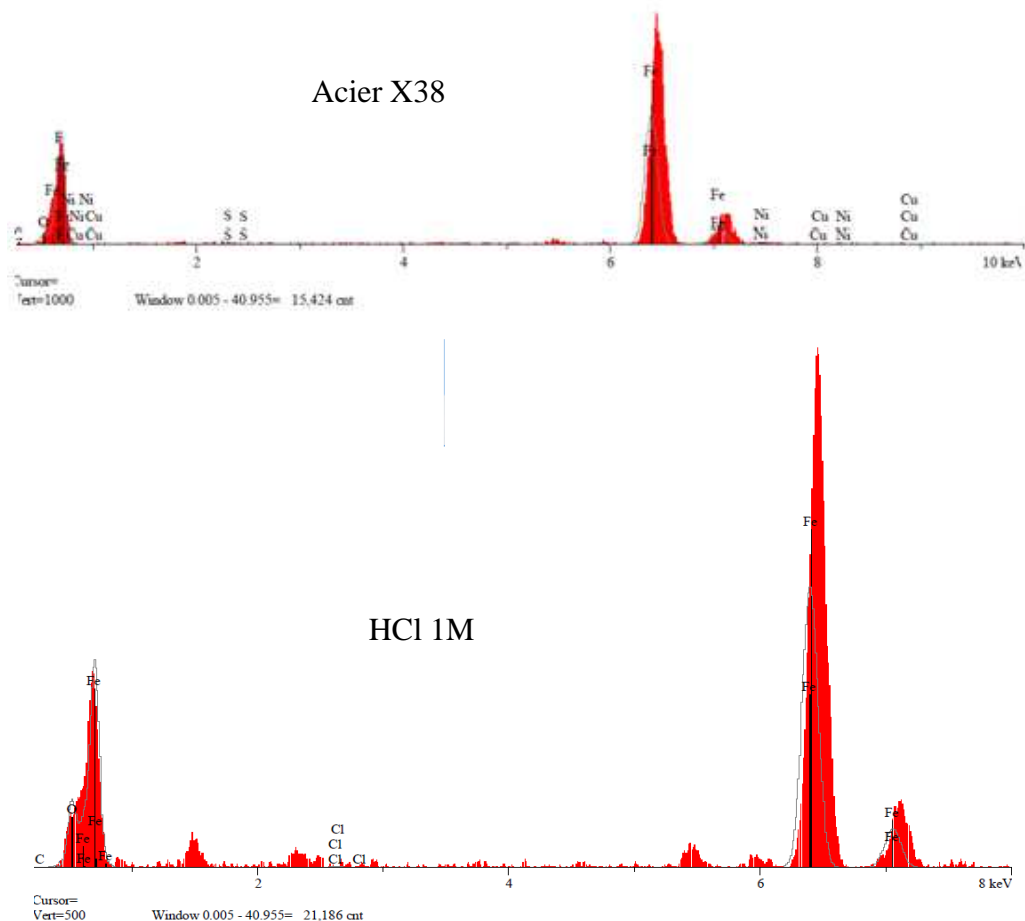






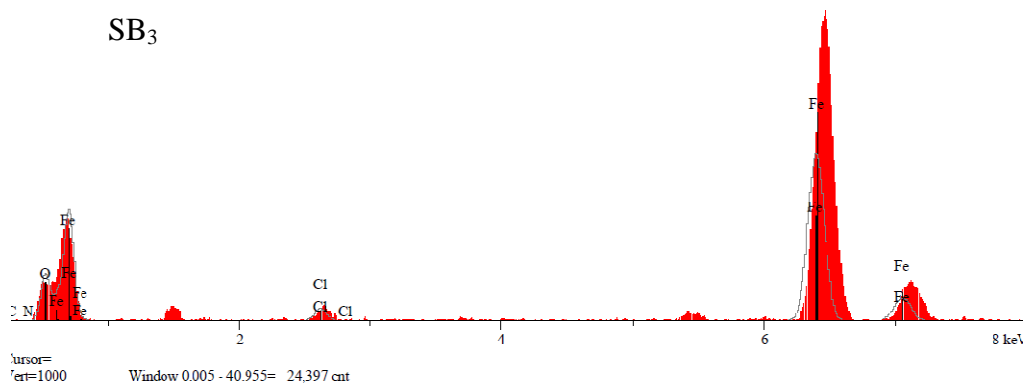
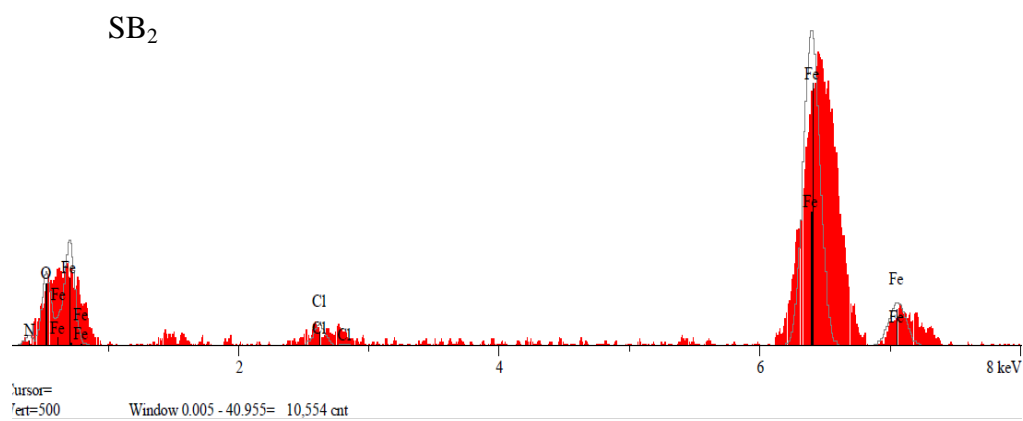
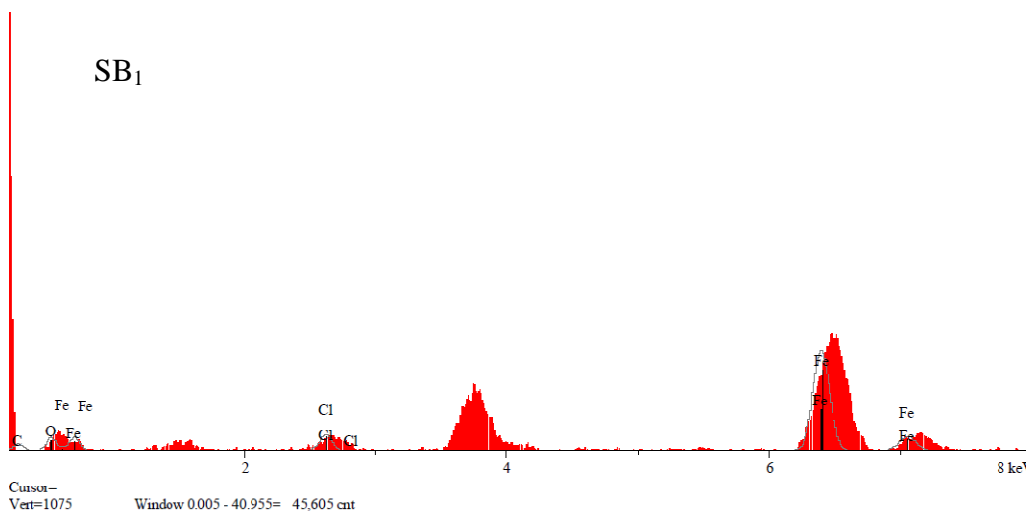
**Figure .III. 23.** Micrographie (MEB) de la surface de l'acier X38 après 24 h d'immersion dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>  $7,5 \cdot 10^{-5}$  M à 25°C.

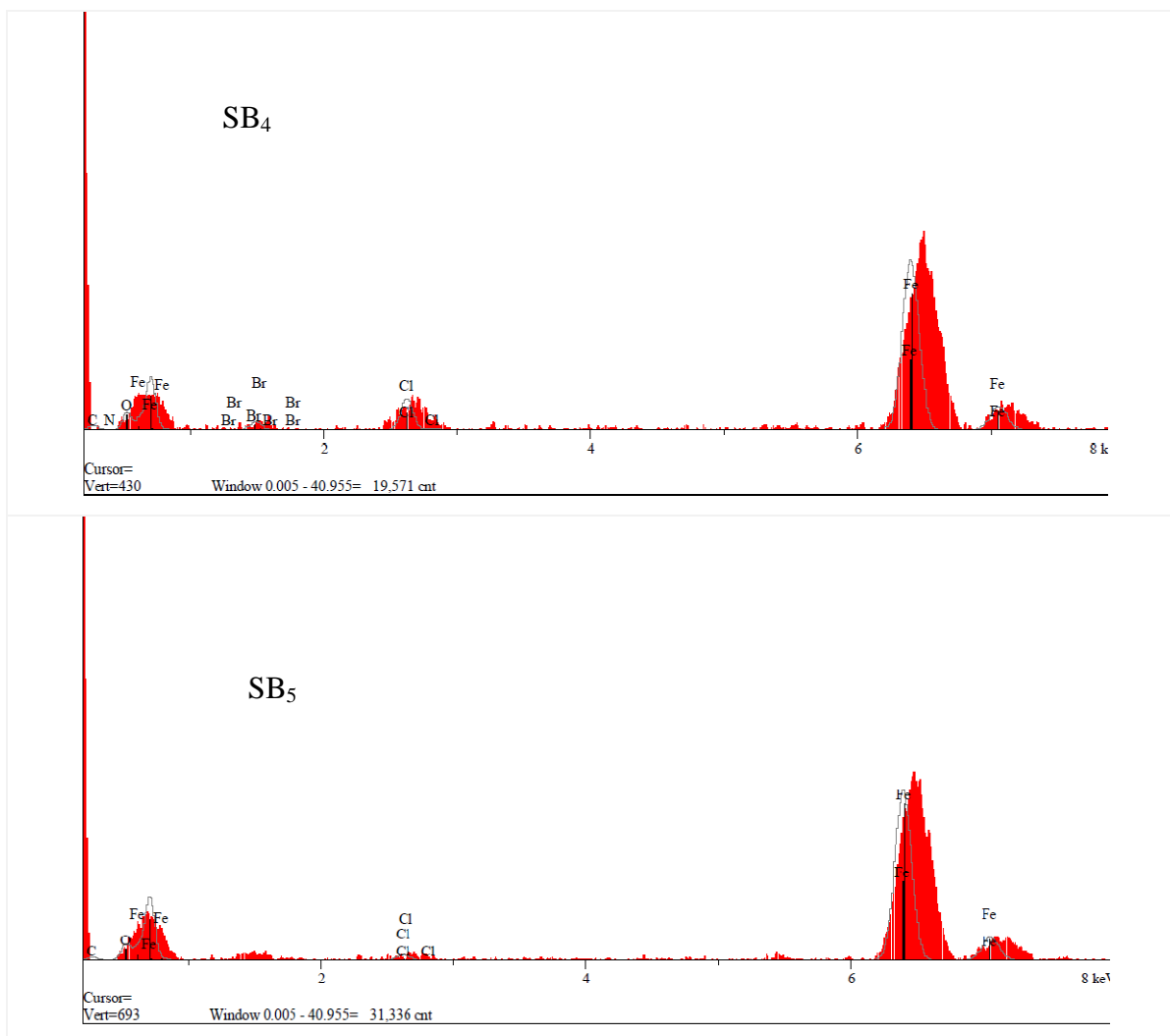
Nous avons réalisé des analyses EDX afin d'identifier les différents éléments présents à la surface de l'acier X38. La figure III.24 présente le spectre EDX réalisé sur la surface de l'acier avant immersion et le spectre EDX obtenu après 24 heures d'immersion dans HCl 1M à 25 °C. La comparaison des deux spectres montre la formation d'oxyde de fer issu de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M, comme en témoigne, l'apparition du pic d'oxygène sur le spectre EDX de l'acier dans HCl 1M. On remarque également, après 24 heures d'immersion, la présence du pic de chlore, indiquant la présence de cet élément sur la surface.



**Figure.III.24.** Spectres EDX de la surface de l'acier X38 avant et après immersion dans HCl 1M à 25 °C.

La figure. III.25 montre le spectre EDX général réalisé sur la surface de l'acier X38 après 24 heures d'immersion dans une solution HCl 1M en présence de  $7,5 \times 10^{-5}$  des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25 °C.





**Figure. III.25.** Spectres EDX de la surface de l'acier X38 après immersion dans HCl 1M en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>  $7,5 \times 10^{-5}$  M à 25 °C.

La comparaison des spectres (figure. III.25) avec le spectre EDX de l'acier X38 corrodé dans HCl 1M montre clairement que le pic du chlore et de l'oxygène diminue sur les spectres EDX en présence d'inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>. Ces observations confirment que les azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> stoppent la corrosion de l'acier par formation d'une couche qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface. La présence d'azote, du carbone et du brome confirment l'adsorption des molécules azométhines sur la surface de l'acier (tableau.III.14).

**Tableau.III.14.** Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier X38 dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> 7,5×10<sup>-5</sup>M à 25°C.

Eléments	% massique d'acier X38 seul	% massique de l'acier en milieu HCl 1M	% massique en présence SB <sub>1</sub>	% massique en présence SB <sub>2</sub>	% massique en présence SB <sub>3</sub>	% massique en présence SB <sub>4</sub>	% massique en présence SB <sub>5</sub>
C	1,201	-	12,126	-	-	5,88	11,186
O	4,479	11,205	8,023	11,512	8,308	5,46	7,158
N	-	0,764	-	3,672	2,108	-	-
CU	0,590	-	-	-	-	-	-
Ni	2,315	-	-	-	-	-	-
Fe	91,415	87,301	79,284	83,067	89,301	77,881	76,857
Cl	-	0,159	0,567	1,749	0,283	3,761	4,799
Br	-	-	-	-	-	7,519	-
Total	100	100	100	100	100	100	100

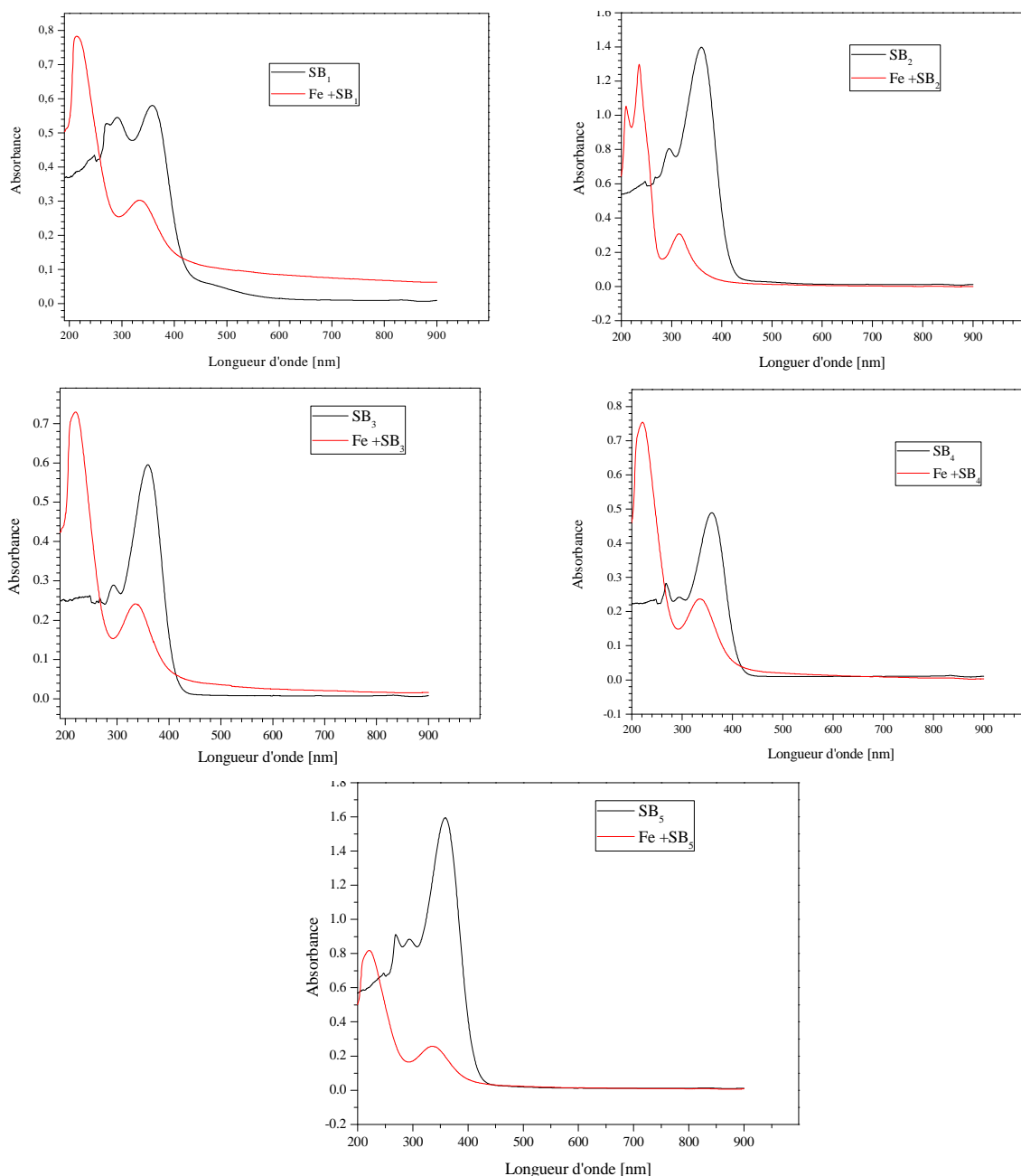
### III.1.10. Spectroscopie UV visible

Afin de confirmer la possibilité de la formation de complexe (inhibiteur-Fe), les spectres d'absorption UV- visible obtenus à partir d'une solution de HCl 1M contenant 7,5 ×10<sup>-5</sup>M de SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> avant et après 6 jours d'immersion de l'acier à 25°C sont représentés sur la figure. III. 26. Des travaux antérieurs [108 -110] ont signalé que le déplacement de la longueur d'onde avec variation de l'absorbance indique la formation d'un complexe entre les deux espèces en solution.

Les spectres d'absorption des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> avant l'immersion de l'acier présentent des bandes d'absorption entre 290 – 294 et sont presque identiques et peuvent être attribuées aux transitions électroniques  $\pi - \pi^*$  du cycle aromatique [111]. Les spectres de ces composés présentent également des transitions électroniques  $n - \pi^*$  entre 358 et 360 nm des groupes imines [112].

Le spectre UV-visible de l'acier après 6 jours d'immersion dans la solution de HCl 1M contenant 7,5 ×10<sup>-5</sup>M de SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> est présentée sur la figure. III. 26. On remarque qu'il existe un

déplacement de l'absorbance de ces bandes sans qu'il y ait une différence significative dans la forme des spectres avant et après l'immersion des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> indiquant une possibilité d'interaction entre les azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> et de l'acier (physisorption). Ces constatations expérimentales prouvent de la possibilité de la formation d'un complexe entre le cation  $Fe^{2+}$  et SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> dans HCl (entre les deux espèces en solution).



**Figure .III. 26.** Les spectres UV-visible de la solution 1 M de HCl en présence de  $7,5 \times 10^{-5}M$  des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> avant immersion (noire) et après 6 jours d'immersion dans l'acier (rouge).

### III.1.11. Corrélation entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice

La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [113-118]. Le présent travail a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (EI (%)).

Les indices quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ), le moment dipolaire ( $\mu$ ), l'électronégativité absolue ( $\chi$ ), la dureté absolue ( $\eta$ ), la mollesse ( $\sigma$ ) et les densités de charges de Mulliken ainsi que la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal ont été calculés et corrélés avec l'efficacité inhibitrice.

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 03 [119], la géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité) [120] au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d,p) [121].

#### III.1.11.1 Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO et le moment dipolaire ( $\mu$ )

Le premier chimiste qui a mis en évidence le rôle des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les mécanismes réactionnels en chimie c'est Kenichi Fukui [122]. Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée,  $E_{HOMO}$ , qui est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule a été rapportée. La littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons  $\pi$  de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal [123,124]. Une molécule qui a une grande  $E_{HOMO}$  jouera le rôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible  $E_{LUMO}$  où les orbitales moléculaires sont vides. Des valeurs élevées de  $E_{HOMO}$  facilitent ainsi l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et donc l'efficacité inhibitrice en influençant le processus de transfert électronique à travers la couche adsorbée. Des relations similaires ont été retrouvées entre la vitesse de corrosion et l'énergie de bande (le gap)  $\Delta E$ , ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) [125-129]. L'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée ( $E_{LUMO}$ ) d'une molécule est associée à son pouvoir accepteur d'électrons : plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande. Par conséquent, plus la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du



donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible) [130-133]. Les paramètres quantiques tels que :  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $\Delta E$  et  $\mu$  ont été calculés pour les inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> et sont regroupés dans le tableau .III. 15.

**Tableau. III. 15.** Les paramètres quantiques calculés pour les inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>.

Les paramètres quantiques	SB <sub>1</sub>	SB <sub>2</sub>	SB <sub>3</sub>	SB <sub>4</sub>	SB <sub>5</sub>
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-5,73	-5,93	-6,00	-6,12	-6,14
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-2,48	-2,61	-2,61	-2,55	-2,59
$\Delta E(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ (eV)	3,25	3,32	3,39	3,57	3,55
dipole moment $\mu$ (D)	4,06	3,36	2,81	1,55	1,49

Généralement, une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptant d'électrons et possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas, et par conséquent un pouvoir inhibiteur important [134,135]. Ces inhibiteurs ont donc des pouvoirs donneurs d'électrons similaires.

La différence,  $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$  (le gap) est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de  $\Delta E$  se traduit par une efficacité inhibitrice importante. Lorsque  $\Delta E$  diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente [136,137]. L'azométhine SB<sub>1</sub> a la valeur la plus faible valeur de  $\Delta E$  (3,25 eV), ce qui facilite son adsorption à la surface métallique en augmente son efficacité inhibitrice.

Le moment dipolaire ( $\mu$ ) est un indicateur de distribution électronique dans une molécule et constitue une des propriétés utilisées pour discuter et rationaliser une structure moléculaire [138]. Une valeur élevée du moment dipolaire se traduit par une efficacité inhibitrice importante [139,140].

### III.1.11.2. Les charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Afin de déterminer les sites actifs de la molécule inhibitrice, la charge atomique et la distribution des orbitales moléculaires frontières ont été évaluées. Les structures moléculaires optimisées ainsi que la répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés sont représentées dans la figure. III. 27. L'utilisation de l'analyse de Mulliken pour estimer les centres d'adsorption d'inhibiteurs a été largement rapportée et il est principalement utilisé pour le calcul de la répartition de charge sur l'ensemble du squelette de la molécule [141,142]. Il ya un accord général par plusieurs auteurs que l'hétéroatome chargée plus négativement est, le plus est sa capacité à s'adsorber sur la surface métallique par une réaction de type donneur- accepteur pour former une liaison de coordination [143-146].

Les charges de Mulliken des atomes ont été calculées et sont regroupées dans le tableau. III.16. L'examen de ces résultats montre que tous les hétéroatomes ont des charges négatives avec une densité électronique élevée. Ces atomes se comportent donc comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface du fer [138]. À partir des valeurs du tableau. III.16, il est possible d'observer que tous les atomes d'azote et d'oxygène présentent un excès considérable de charge négative (-0,52725 ; -0,512127 ; -0,429989 ; -0,285845 ; -0,261223) pour N31 , O32, O14, N30 et N29, respectivement, et des charges négatives autour de la plupart des atomes de carbone de cycles aromatiques (C25 = -0,368331, C20 = -0,137852) dans le cas de SB<sub>1</sub>, ceci montre que ces les atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption de fer. En conséquence, la molécule SB<sub>1</sub> peut être adsorbée sur la surface d'acier utilisation de ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion.

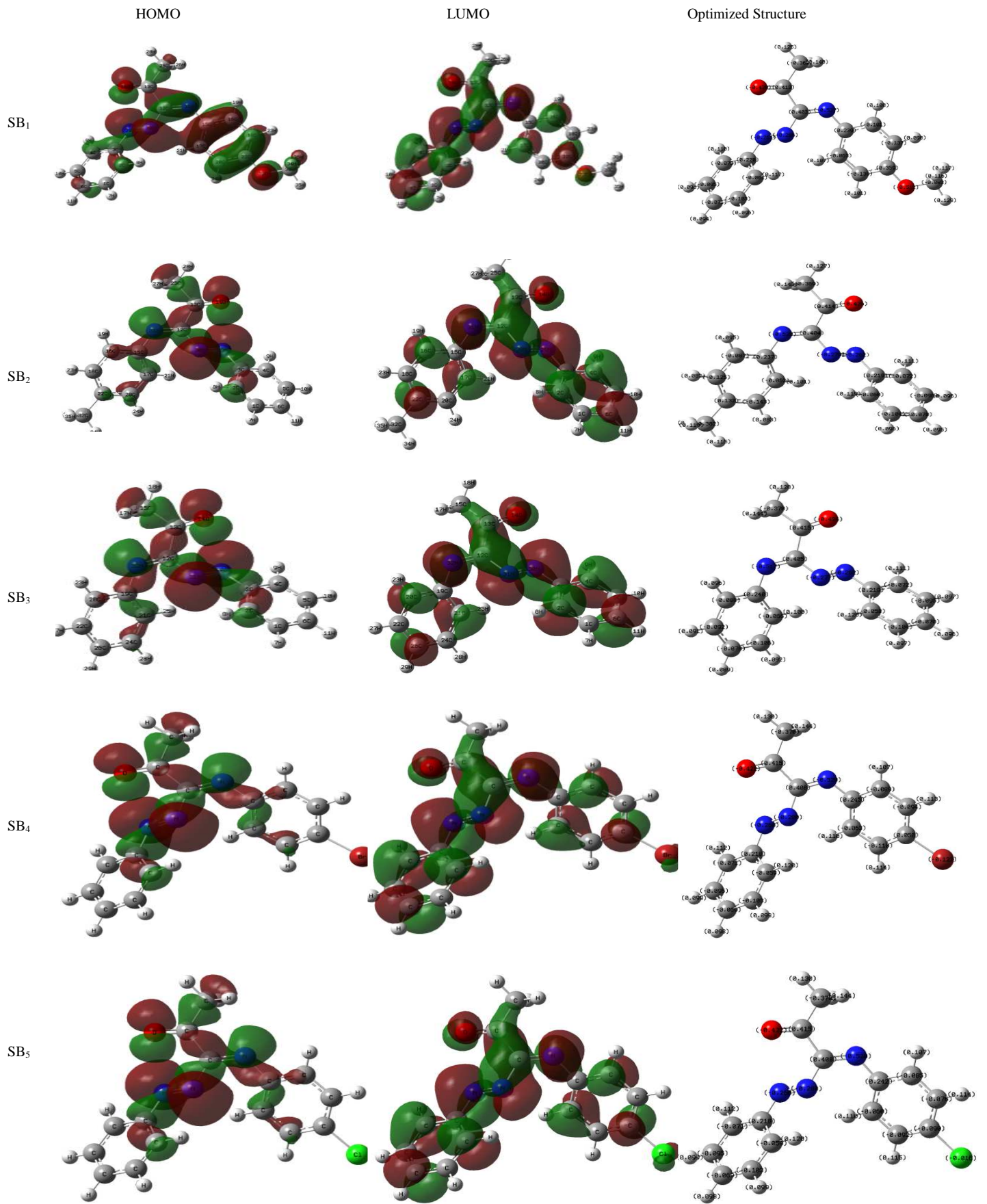


Figure. III. 27. Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs SB<sub>1</sub>- SB<sub>5</sub>.

**Tableau .III. 16.** Les charges de Mulliken des différents atomes présents dans les inhibiteurs

SB<sub>1</sub>- SB<sub>5</sub>.

SB <sub>1</sub>	SB <sub>2</sub>	SB <sub>3</sub>	SB <sub>4</sub>	SB <sub>5</sub>
C1 -0.103201	C1 -0.103672	C1 -0.103653	C1 -0.103340	C1 -0.103220
C2 -0.060965	C2 -0.059505	C2 -0.058385	C2 -0.058505	C2 -0.058504
C3 0.220169	C3 0.218900	C3 0.218618	C3 0.218051	C3 0.218021
C4 -0.072709	C4 -0.072121	C4 -0.071971	C4 -0.071152	C4 -0.071234
C5 -0.095407	C5 -0.095598	C5 -0.095457	C5 -0.095237	C5 -0.095249
C6 -0.070656	C6 -0.070106	C6 -0.069810	C6 -0.069096	C6 -0.069183
H7 0.095666	H7 0.096303	H7 0.097178	H7 0.099235	H7 0.099210
H8 0.117328	H8 0.119048	H8 0.119759	H8 0.119800	H8 0.119638
H9 0.109783	H9 0.110515	H9 0.110703	H9 0.112095	H9 0.111959
H10 0.095584	H10 0.096358	H10 0.096903	H10 0.098537	H10 0.098543
H11 0.094140	H11 0.094922	H11 0.095655	H11 0.097602	H11 0.097619
C12 0.402915	C12 0.404474	C12 0.405200	C12 0.407743	C12 0.407720
C13 0.413287	C13 0.414232	C13 0.415032	C13 0.245231	C13 0.415331
O14 -0.429989	O14 -0.426239	O14 -0.424469	C14 -0.088638	O14 -0.422189
C15 0.238654	C15 0.237027	C15 -0.369812	C15 -0.062814	C15 0.242462
C16 -0.100718	C16 -0.086673	H16 0.138750	C16 -0.094027	C16 -0.085385
C17 -0.063355	C17 -0.061609	H17 0.143762	H17 0.106610	C17 -0.059773
C18 -0.136839	C18 -0.124915	H18 0.127965	C18 -0.110020	C18 -0.076350
H19 0.099506	H19 0.095398	C19 0.240170	H19 0.109802	H19 0.106535
C20 -0.137852	C 20 -0.143315	C20 -0.088099	C20 0.058063	C20 -0.091862
H21 0.107475	H 21 0.100522	C21 -0.065782	H21 0.113159	H21 0.109858
C22 0.359434	C 22 0.131963	C22 -0.091508	H22 0.113666	C22 -0.089559
H23 0.090353	H 23 0.082281	H23 0.096228	C23 0.415391	H23 0.114366
H24 0.100831	H 24 0.083078	C24 -0.105908	O24 -0.422082	H24 0.114862
C25 -0.368331	C 25 -0.369197	H25 0.100368	Br25 -0.122134	C25 -0.370211
H26 0.140124	H26 0.137816	C26 -0.077526	N26 -0.260406	H26 0.143940
H27 0.136157	H27 0.142818	H27 0.090825	N27 -0.280222	H27 0.139426
H28 0.125377	H28 0.126907	H28 0.091537	N28 -0.520366	H28 0.129837
N29 -0.261223	N29 -0.261688	H29 0.089474	C29 -0.370069	C129 -0.015771
N30 -0.285845	N30 -0.279192	N30 -0.261582	H30 0.144103	N30 -0.260182
N31 -0.527251	N31 -0.520327	N31 -0.276699	H31 0.139252	N31 -0.280307
O32 -0.512127	C32 -0.382431	N32 -0.517465	H32 0.129768	N32 -0.520347
C33 -0.082537	H33 0.130054			
H34 0.116489	H34 0.114976			
H35 0.129102	H35 0.118997			
H36 0.116633				

### III.1.11.3. La dureté et la mollesse

La dureté absolue ( $\eta$ ) est un autre descripteur de la réactivité dans les réactions chimiques, elle est définie comme suit [143,144]:

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v \quad (19)$$

E étant l'énergie en eV, N le nombre d'électrons et  $v$  le potentiel externe dû au noyau.

La dureté absolue est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule. Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par [145] :

$$\eta = \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \quad (20)$$

La mollesse ( $\sigma$ ) est l'inverse de la dureté.

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (21)$$

Le tableau. III. 17 regroupe les valeurs de la dureté, la mollesse et l'efficacité inhibitrice des composés étudiés. Une entité dure est caractérisée par une énergie  $\Delta E$  élevée contrairement à une entité molle. Cette dernière est généralement plus réactive que l'entité dure et le pouvoir inhibiteur augmente avec la diminution de l'énergie ( $\Delta E$ ).

**Tableau.III. 17.** La dureté ( $\eta$ ), la mollesse ( $\sigma$ ) et l'efficacité inhibitrice ( $EI_W(\%)$ ) obtenue à partir de la gravimétrie à 25°C en milieu HCl 1M en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> 7, 5×10<sup>-5</sup> M.

Inhibiteurs	$\eta$ (eV)	$\sigma$ (eV)	$EI_W(\%)$
SB <sub>1</sub>	1,625	0,615	97,50
SB <sub>2</sub>	1,660	0,602	95,83
SB <sub>3</sub>	1,695	0,589	95,20
SB <sub>4</sub>	1,785	0,560	94,16
SB <sub>5</sub>	1,775	0,563	93,12

Ces résultats montrent qu'il y a une bonne corrélation entre la mollesse d'une molécule et son efficacité inhibitrice. D'après ces résultats, le meilleur inhibiteur (SB<sub>1</sub>) présente une mollesse plus élevée (0,615 eV).

#### III.1.11.4. La fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ )

La fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) peut être exprimée par l'équation suivante [146,147] :

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})} \quad (21)$$

Où  $\chi_{\text{Fe}}$  et  $\chi_{\text{inh}}$  désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur. La différence d'électronégativité induit le transfert d'électrons. D'après le théorème de Koopmans [145,148], l'énergie d'ionisation ( $I$ ) et l'affinité électronique ( $A$ ) sont calculées par les relations suivantes :

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (22)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (23)$$

L'électronégativité absolue  $\chi$  de la molécule d'inhibiteur est donnée comme suit [149]

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (24)$$

A fin de calculer la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ), une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à  $\chi_{Fe} \approx 7$  eV et une dureté globale  $\eta_{Fe} = 0$  ont été utilisées [147,150].

Si  $\Delta N < 3,6$  [147, 151, 152], l'efficacité inhibitrice augmente avec l'aptitude à donner des électrons à la surface du métal. Dans cette étude, les cinq inhibiteurs étudiés ont présenté des valeurs de  $\Delta N < 3,6$  (tableau .III.18) et par conséquent les molécules d'inhibiteurs sont des donneurs d'électrons et la surface métallique est un accepteur.

Les résultats du calcul théorique (tableau .III.18) indiquent aussi que le composé SB<sub>1</sub> a la plus grande valeur de  $\Delta N$  et donc a la plus grande aptitude à donner des électrons. Une bonne corrélation entre l'efficacité inhibitrice ((EI<sub>W</sub>(%))) et la fraction ( $\Delta N$ ) d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal est observée (figure.III.28).

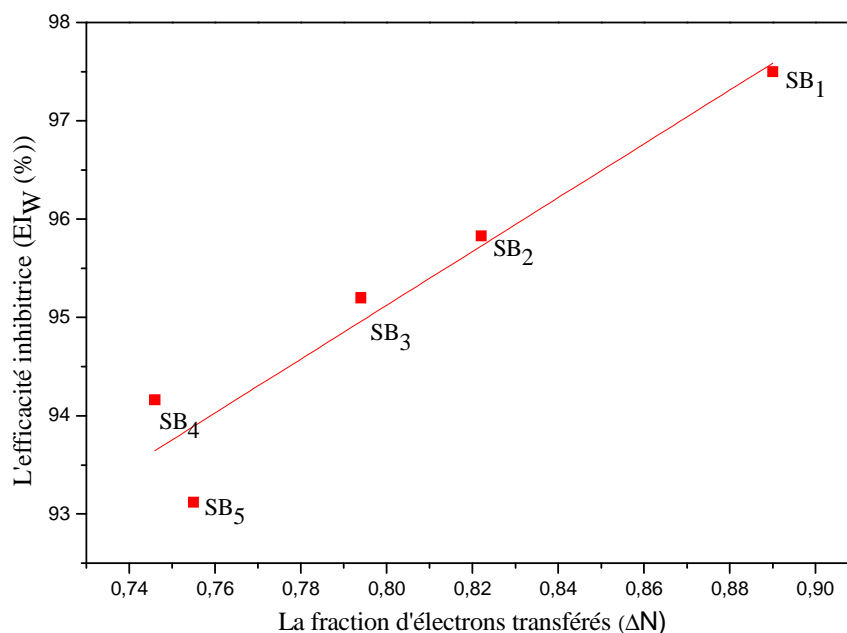
**Tableau. III.18.** L'électronégativité ( $\chi$ ), la fraction ( $\Delta N$ ) des électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal et l'efficacité inhibitrice (EI<sub>W</sub>%) obtenue à partir de la gravimétrie à 25°C en milieu HCl 1M en présence de  $7,5 \times 10^{-5}$  M en inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>.

Inhibiteurs	I	A	$\chi$	$\Delta N$	EI <sub>W</sub> %
SB <sub>1</sub>	5,73	2,48	4,105	0,890	97,50
SB <sub>2</sub>	5,93	2,61	4,270	0,822	95,83
SB <sub>3</sub>	6,00	2,61	4,305	0,794	95,20
SB <sub>4</sub>	6,12	2,55	4,335	0,746	94,16
SB <sub>5</sub>	6,14	2,77	4,455	0,755	93,12

L'analyse des résultats obtenus a mis en évidence l'existence d'une bonne corrélation entre les valeurs des indices  $\Delta E$ ,  $\eta$  et  $\sigma$  et le pouvoir inhibiteur des composés étudiés. En effet la molécule SB<sub>1</sub> a la plus faible valeur de  $\Delta E$  et présente la mollesse la plus élevée (la dureté la plus faible), par conséquent cet inhibiteur a une plus grande aptitude à s'adsorber à la surface métallique se qui augmente donc son efficacité inhibitrice EI(%).

- Les valeurs de  $\Delta E$  montrent l'ordre suivant : SB<sub>1</sub> < SB<sub>2</sub> < SB<sub>3</sub> < SB<sub>4</sub> < SB<sub>5</sub>, se qui signifie que la molécule de SB<sub>1</sub> est facile à s'adsorber à la surface métallique et augmente son efficacité inhibitrice.

- Une bonne corrélation entre la mollesse d'une molécule et son efficacité inhibitrice (l'efficacité inhibitrice augmente avec la mollesse). L'inhibiteur SB<sub>1</sub> présente la mollesse la plus élevée (0,615 eV) et par conséquent a la plus grande aptitude à se lier aux atomes de fer (donc plus grande EI%)
- La fraction ( $\Delta N$ ) d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal est en bonne corrélation avec EI<sub>W</sub> (%) (le pouvoir d'inhibiteur augmente avec l'augmentation de  $\Delta N$ ).



**Figure.III.28.** Corrélation entre la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) et l'efficacité inhibitrice ((EI<sub>W</sub>(%)) des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>.

### III.2 .Influence de la nature de l'acide

Nous avons étudiés l'inhibition de la corrosion de l'acier X38 dans l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M en utilisant les mêmes inhibiteurs azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>. L'évaluation du pouvoir inhibiteur des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> a été réalisée à l'aide de la perte de poids et des techniques électrochimiques. Une comparaison de l'activité inhibitrice de ces molécules dans HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> 0,5M a été effectuée.

#### III.2.1. Etude gravimétrique.

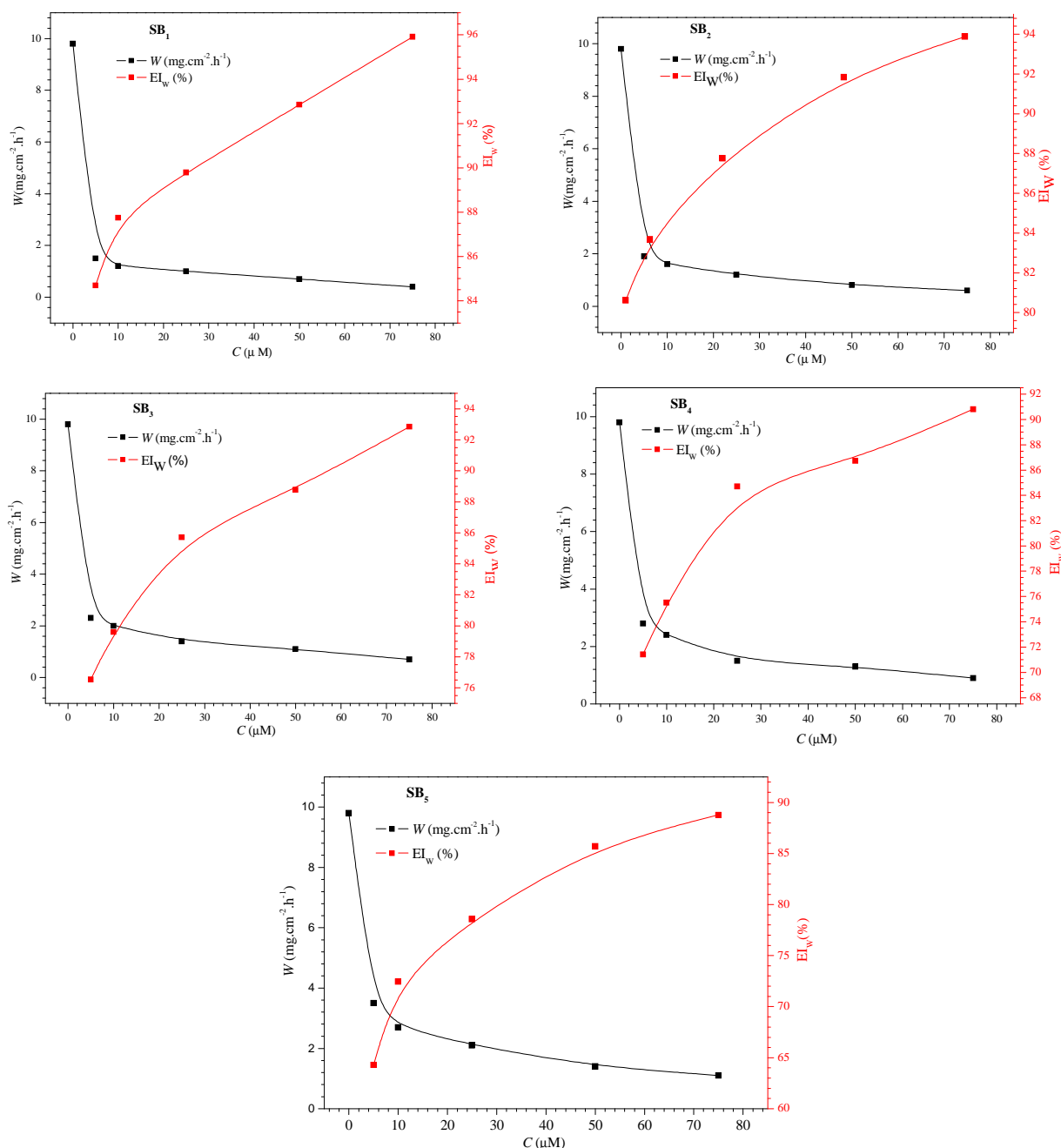
L'étude de l'action inhibitrice des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sur la corrosion de l'acier X38 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M par gravimétrie a été effectuée à 25°C pour une durée d'immersion de 24 h. La valeur de l'efficacité inhibitrice ( EI<sub>W</sub>%) donnée est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Le tableau III.19 regroupe les résultats obtenus.

**Tableau .III.19.** Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> pour la corrosion de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M à 25°C.

Composés	C (M)	W (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	EI <sub>W</sub> (%)
	Blanc	9,80	-
SB <sub>1</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	1,50	84,69
	1x10 <sup>-5</sup>	1,20	87,75
	2,5x10 <sup>-5</sup>	1,00	89,79
	5x10 <sup>-5</sup>	0,70	92,85
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,40	95,91
SB <sub>2</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	1,90	80,61
	1x 10 <sup>-5</sup>	1,60	83,67
	2,5x10 <sup>-5</sup>	1,20	87,75
	5x10 <sup>-5</sup>	0,80	91,83
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,60	93,87
SB <sub>3</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	2,30	76,53
	1x 10 <sup>-5</sup>	2,00	79,59
	2,5x10 <sup>-5</sup>	1,40	85,71
	5x10 <sup>-5</sup>	1,10	88,77
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,70	92,85
SB <sub>4</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	2,80	71,42
	1x 10 <sup>-5</sup>	2,40	75,51
	2,5x10 <sup>-5</sup>	1,50	84,69
	5x10 <sup>-5</sup>	1,30	86,73
	7,5x10 <sup>-5</sup>	0,90	90,81
SB <sub>5</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	3,50	64,28
	1x 10 <sup>-5</sup>	2,70	72,44
	2,5x10 <sup>-5</sup>	2,10	78,57
	5x10 <sup>-5</sup>	1,40	85,71
	7,5x10 <sup>-5</sup>	1,10	88,77

Nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croit avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 95,91% en présence d'une concentration de 7,5 x 10<sup>-5</sup>M de SB<sub>1</sub>. La figure. III.29 présente la variation de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>.

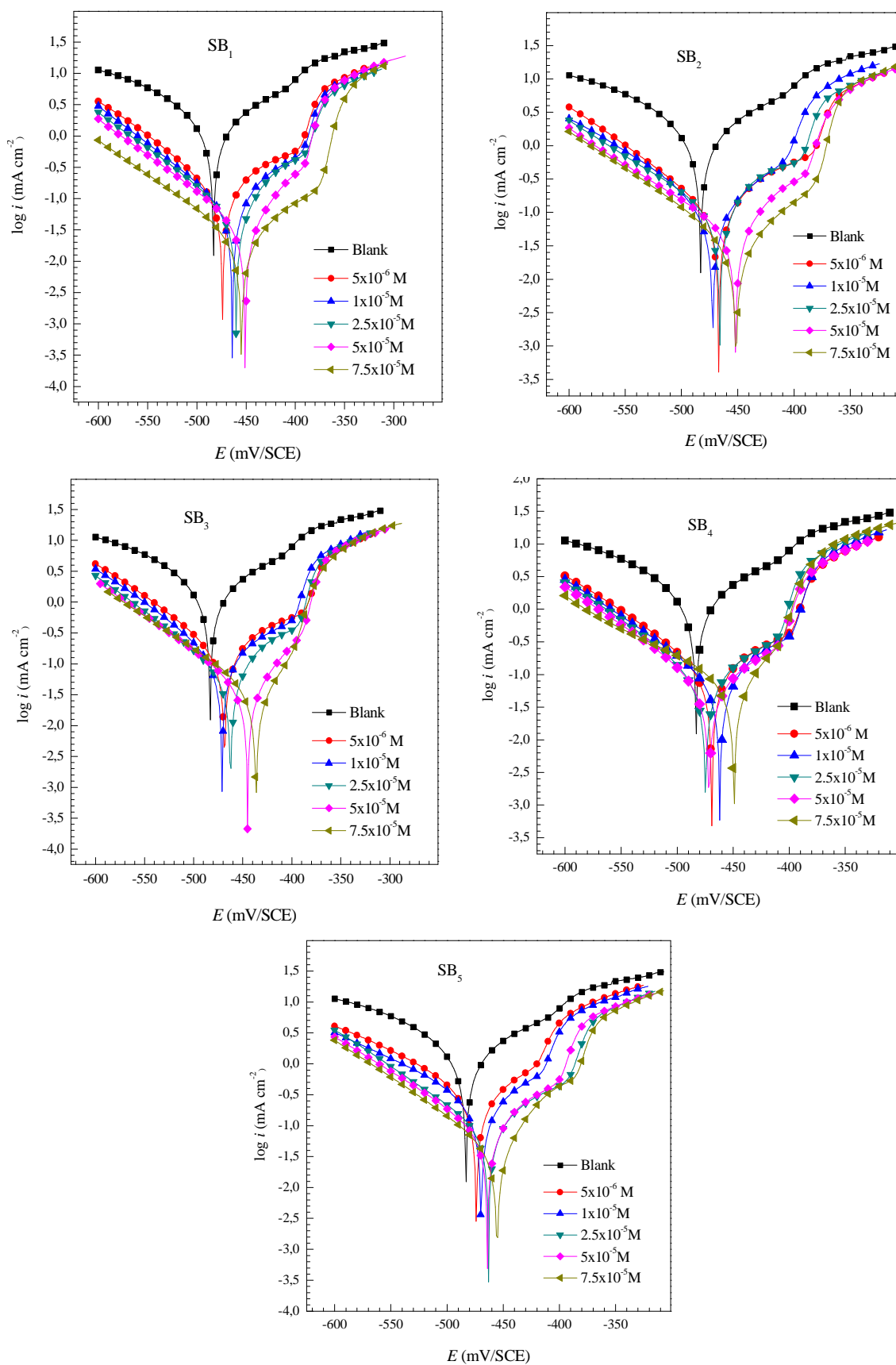




**Figure .III. 29.** La variation de la vitesse de corrosion et l'évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M à 25°C.

### III.2.2. Les courbes de polarisations

La figure. III. 30 rassemble les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M à 25 °C avant et après addition des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à des concentrations différentes. L'ajout des composés organiques SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> au milieu corrosif induit une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes, l'efficacité inhibitrice  $EI_p$  (%) et le taux de recouvrement ( $\theta$ ) sont données dans le tableau. III. 20.



**Figure. III.30.** Courbes de polarisation de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M contenant différentes concentrations des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25°C.

**Tableau .III.20 .** Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M avant et après addition de différentes concentrations des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25°C.

Composés	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV/SCE )	-B <sub>c</sub> (mV/dec)	B <sub>a</sub> (mV/dec)	i <sub>corr</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	EI <sub>P</sub> (%)	θ
	Blanc	472,1	110,4	109,5	0,5880	-	-
SB <sub>1</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	473,8	79,7	52,1	0,1641	72,09	0,72
	1x 10 <sup>-5</sup>	466,2	94,2	81,0	0,0952	83,80	0,83
	2,5x10 <sup>-5</sup>	463,9	78,8	48,1	0,0726	87,65	0,87
	5x10 <sup>-5</sup>	460,2	83,1	48,6	0,0519	90,17	0,90
	7,5x10 <sup>-5</sup>	451,0	87,2	35,7	0,0360	93,87	0,93
SB <sub>2</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	467,1	84,1	61,9	0,1755	70,15	0,70
	1x 10 <sup>-5</sup>	472,3	88,2	44,8	0,1302	77,85	0,77
	2,5x10 <sup>-5</sup>	466,2	93,7	51,9	0,1150	80,44	0,80
	5x10 <sup>-5</sup>	452,2	93,4	42,4	0,0900	84,69	0,84
	7,5x10 <sup>-5</sup>	451,5	88,4	35,3	0,0551	90,62	0,90
SB <sub>3</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	468,8	85,9	54,6	0,1820	69,04	0,69
	1x 10 <sup>-5</sup>	471,1	76,1	49,2	0,1365	76,78	0,76
	2,5x10 <sup>-5</sup>	462,4	79,7	44,2	0,1233	79,03	0,79
	5x10 <sup>-5</sup>	444,8	88,0	35,0	0,0958	83,70	0,83
	7,5x10 <sup>-5</sup>	436,4	96,0	35,2	0,0585	90,05	0,90
SB <sub>4</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	468,9	78,7	49,1	0,2205	62,50	0,62
	1x 10 <sup>-5</sup>	461,9	82,7	43,1	0,1584	73,06	0,73
	2,5x10 <sup>-5</sup>	474,7	86,1	53,4	0,1312	77,68	0,77
	5x10 <sup>-5</sup>	471,6	86,5	53,6	0,0921	84,33	0,84
	7,5x10 <sup>-5</sup>	449,2	112,9	36,6	0,0657	88,82	0,88
SB <sub>5</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	473,8	85,4	53,0	0,2976	49,38	0,49
	1x 10 <sup>-5</sup>	463,0	80,1	47,8	0,2580	56,12	0,56
	2,5x10 <sup>-5</sup>	469,7	96,4	48,8	0,2029	65,49	0,65
	5x10 <sup>-5</sup>	464,1	84,8	45,7	0,1211	79,40	0,79
	7,5x10 <sup>-5</sup>	455,5	80,2	44,1	0,0875	85,11	0,85

D'après la figure.III.30 et le tableau.III.20, Nous remarquons qu'en présence d'inhibiteurs :

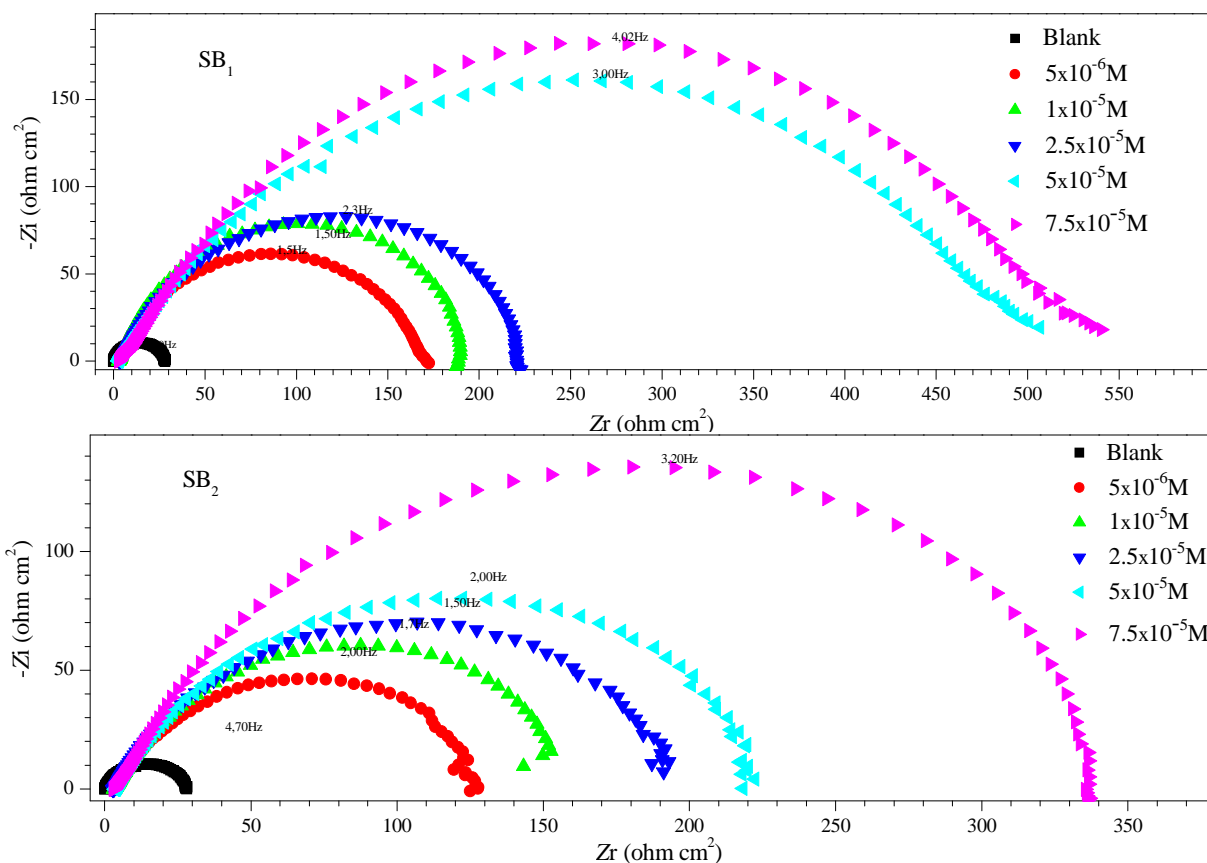
- Les courbes dans la partie cathodique se présentent sous formes de droites de Tafel parallèles, indiquant que la réduction des protons H<sup>+</sup> à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.
- Dans le domaine anodique, l'addition des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> se traduit par une diminution importante des densités de courant anodique. Toutefois, on constate que

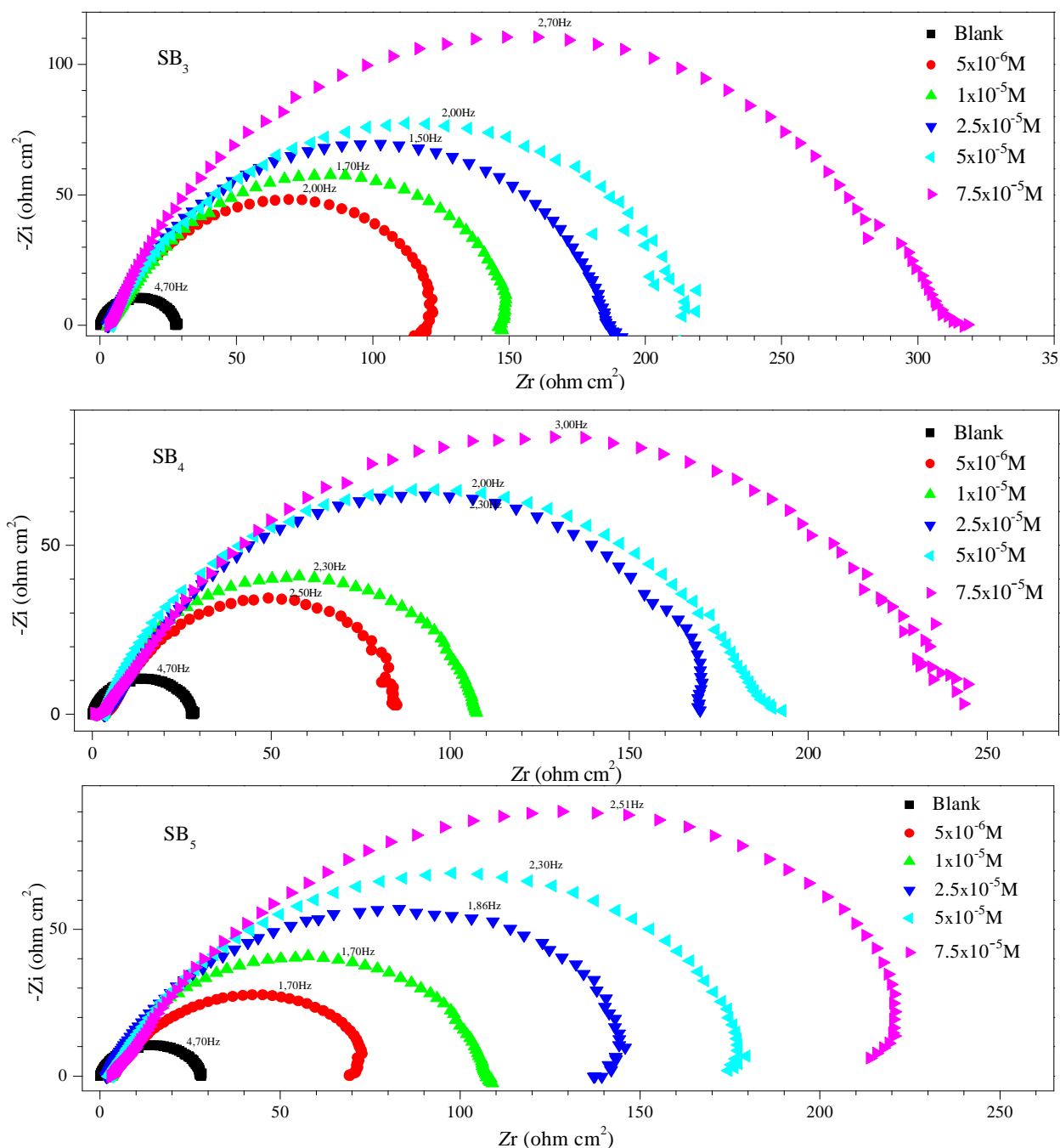
quelque soit le milieu, le mode d'inhibition du film des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> dépend du potentiel d'électrode.

- Les densités des deux courants partiels anodique et cathodique sont diminuées et les valeurs du potentiel de corrosion sont légèrement modifiées. Ces observations confirment le caractère mixte des l'inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>.
- L'efficacité inhibitrice (E<sub>IP</sub> (%)) augmente avec la concentration. Le SB<sub>1</sub> est plus efficace que SB<sub>2</sub>, SB<sub>3</sub>, SB<sub>4</sub> et SB<sub>5</sub> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.

### III.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M sont représentés sous forme des diagrammes de Nyquist (figure.III.31). A titre d'exemple, on donne sur la figure.III.32 la représentation de Bode pour une seule concentration.





**Figure.III.31.** Diagrammes de Nyquist de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M contenant différentes concentrations des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25°C.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice ( $EI_{SIE}$  (%)) pour différentes concentrations des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> pour la corrosion de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M obtenus par S.I.E sont réunies dans le tableau.III.21.

**Tableau.III.21.** Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M avant et après addition de différentes concentrations des inhibiteurs SB<sub>1</sub>- SB<sub>5</sub> à 25 °C.

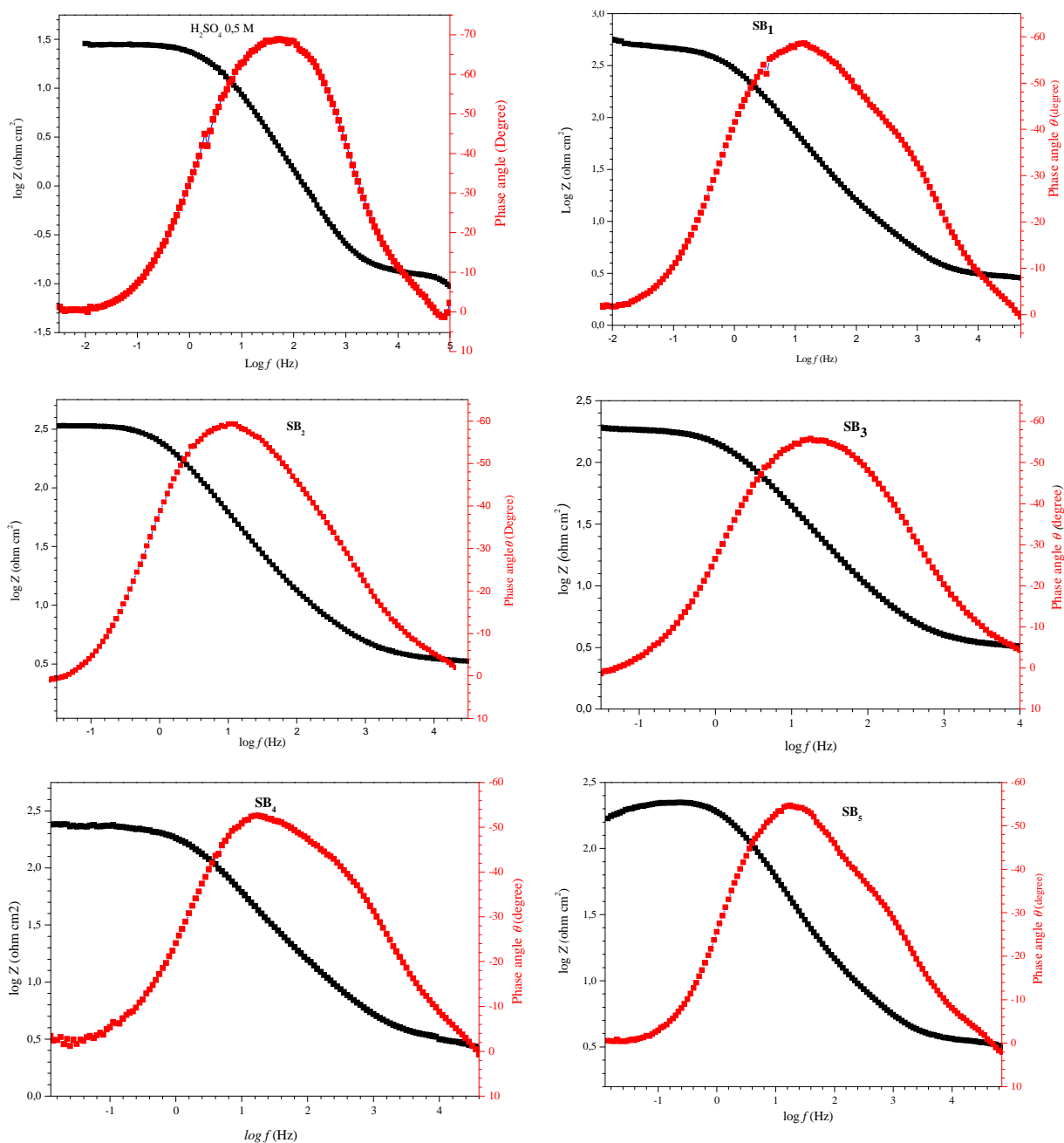
Inhibiteurs	C (M)	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	CPE		C <sub>dl</sub> (μF.cm <sup>-2</sup> )	EI <sub>SIE</sub> (%)
				n	Q (μ.S <sup>n</sup> .Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )		
	Blanc	28,1	0,100	0,839	2059,6	1194,28	-
SB <sub>1</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	168,4	3,379	0,752	1097,9	630,38	83,31
	1x10 <sup>-5</sup>	192,5	3,680	0,822	820,96	551,46	85,40
	2,5x10 <sup>-5</sup>	219,6	4,734	0,801	535,54	315,26	87,20
	5x10 <sup>-5</sup>	480,2	4,104	0,776	212,78	110,53	94,14
	7,5x10 <sup>-5</sup>	514,8	4,516	0,828	133,93	76,944	94,54
SB <sub>2</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	124,0	4,028	0,786	1101,04	642,07	77,33
	1x10 <sup>-5</sup>	155,6	4,246	0,766	1046,04	601,97	81,94
	2,5x10 <sup>-5</sup>	193,1	3,598	0,762	928,68	549,75	85,44
	5x10 <sup>-5</sup>	220,9	4,695	0,758	664,54	360,42	87,27
	7,5x10 <sup>-5</sup>	351,9	4,699	0,804	258,87	144,80	92,01
SB <sub>3</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	104,8	3,759	0,706	1598,24	759,71	73,18
	1x10 <sup>-5</sup>	146,3	4,168	0,724	1229,98	640,24	80,79
	2,5x10 <sup>-5</sup>	184,3	3,779	0,746	1017,33	576,00	84,75
	5x10 <sup>-5</sup>	213,0	4,430	0,760	686,06	373,79	86,80
	7,5x10 <sup>-5</sup>	316,4	3,445	0,784	343,099	186,39	91,11
SB <sub>4</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	80,60	4,757	0,736	1631,76	790,25	65,13
	1x10 <sup>-5</sup>	110,3	4,203	0,739	1259,59	627,67	74,52
	2,5x10 <sup>-5</sup>	169,8	4,448	0,747	1058,56	592,41	83,45
	5x10 <sup>-5</sup>	194,7	4,018	0,718	833,467	408,92	85,56
	7,5x10 <sup>-5</sup>	266,4	3,851	0,794	364,74	199,24	89,45
SB <sub>5</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	69,30	3,847	0,755	1801,89	919,10	59,45
	1x10 <sup>-5</sup>	102,1	3,242	0,752	1314,53	678,08	72,47
	2,5x10 <sup>-5</sup>	137,2	7,720	0,718	1245,75	623,98	79,51
	5x10 <sup>-5</sup>	174,5	3,762	0,748	973,13	536,77	83,89
	7,5x10 <sup>-5</sup>	213,9	4,056	0,797	449,58	248,14	86,86

L'analyse de ces résultats révèle que:

- Les diamètres des demi-boucles capacitatives augmentent avec la concentration croissante en inhibiteurs (SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>), indiquant que l'efficacité d'inhibition est fonction de la concentration de ce dernier.
- La présence d'une seule boucle capacitive est généralement interprétée comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface hétérogène et irrégulière. En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (figure.III.32) (ce même

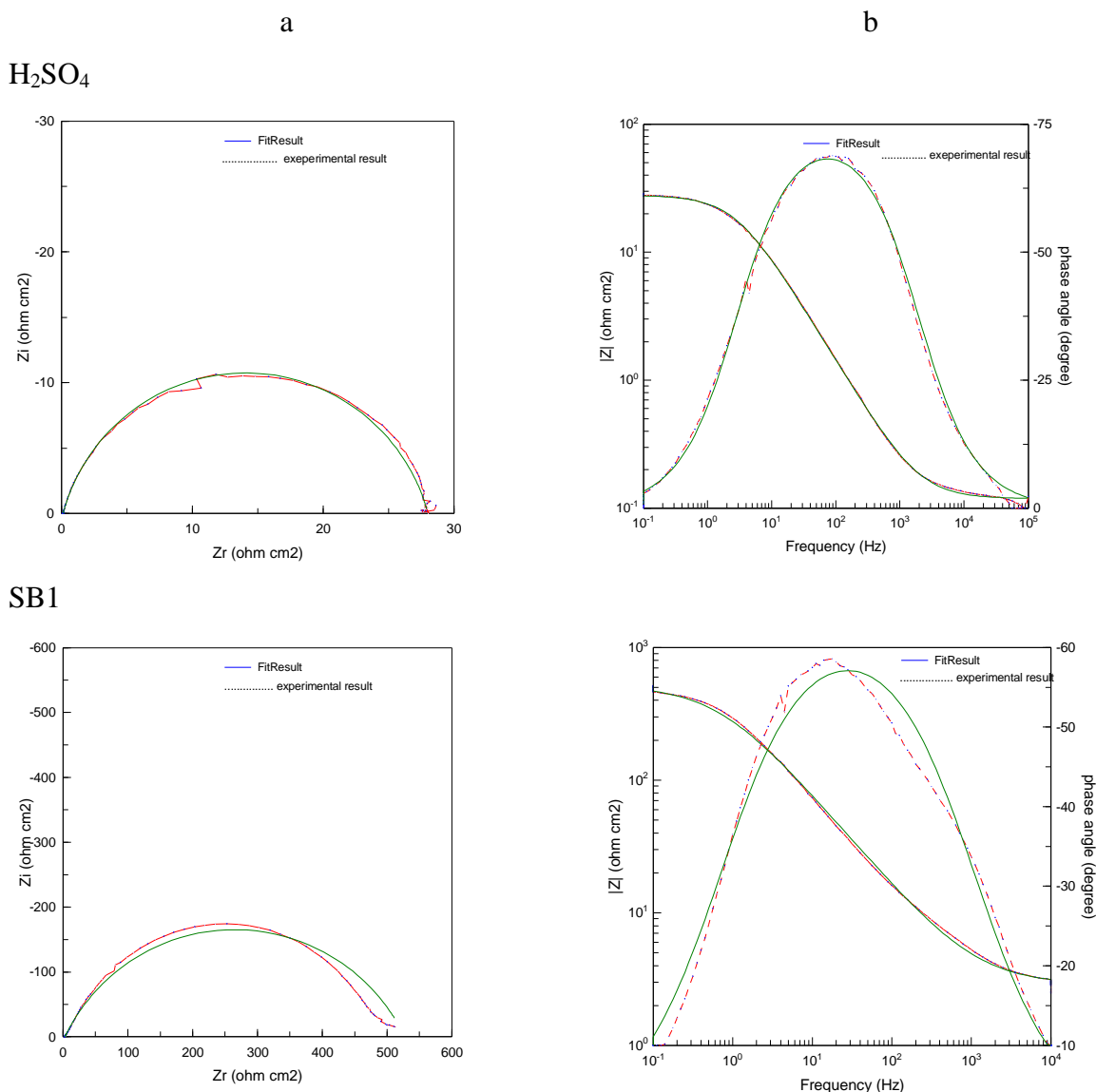
comportement est observé pour toutes les concentrations). Le circuit électrique équivalent utilisé pour traduire l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier est représenté sur la figure.III.7. Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour toutes les concentrations a été remarqué (figure.III.33).

- L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de la résistance de transfert de charges ( $R_{tc}$ ) et une diminution de la capacité de la double couche ( $C_{dl}$ ) et du coefficient  $Q$ . Cette diminution est associée à l'adsorption des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sur la surface de l'acier.
- L'efficacité inhibitrice ( $EI_{SIE}$  (%)), augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint une valeur de 96,7% pour la concentration de  $7,5 \times 10^{-5}M$  dans le cas du SB<sub>1</sub>. Les valeurs obtenues sont proches de celles déterminées par la gravimétrie et les courbes de polarisation.



**Figure.III.32.**Exemples de diagrammes de Bode pour l'acier X38 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M obtenus pour les inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> 7,5× 10<sup>-5</sup>M.





**Figure.III.33.** Diagrammes d'impédance pour l'interface de l'acier X38 dans une solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en présence d'inhibiteur SB<sub>1</sub> 7,5×10<sup>-5</sup>M (a) diagramme de Nyquist et (b) diagramme de Bode, (.....) courbe expérimental, (—) courbe ajustée.

D'après les résultats obtenus par la gravimétrie et à travers les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique dans les deux milieux, nous pouvons conclure que les inhibiteurs SB<sub>1</sub>, SB<sub>2</sub>, SB<sub>3</sub>, SB<sub>4</sub> et SB<sub>5</sub> sont légèrement plus performants en milieu HCl 1M qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M. Cela est dû probablement à l'adsorption importante des ions SO<sub>4</sub><sup>-</sup> plus volumineux que les ions Cl<sup>-</sup> sur les sites actifs de la surface de l'acier au détriment des molécules organiques [153], ceci explique le pouvoir inhibiteur important des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> en milieu acide chlorhydrique. Et nous pouvons aussi conclure que le SB<sub>1</sub> est l'inhibiteur de corrosion le plus efficace dans les deux milieux (HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M).

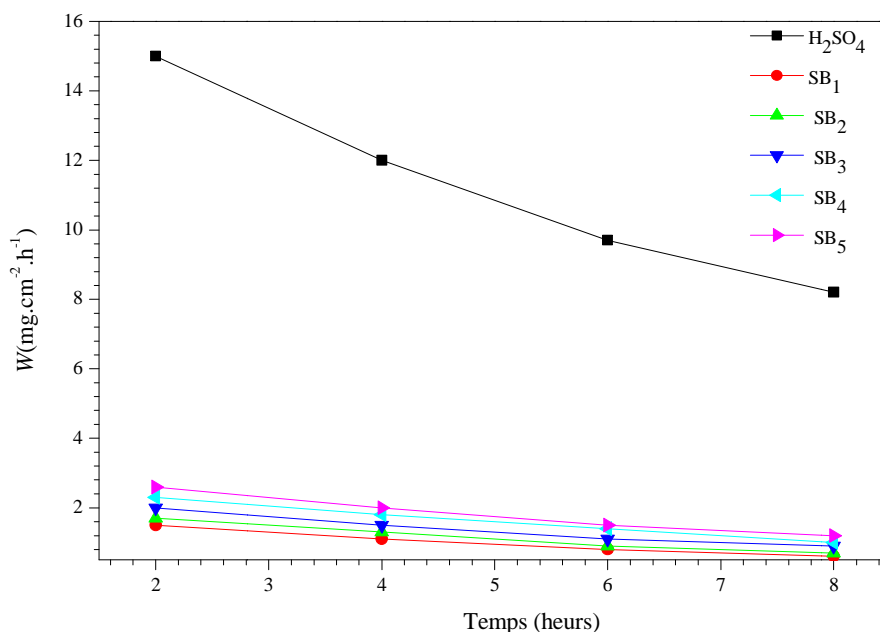
### III.2.4. L'effet du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion

Le tableau.III.22 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M à 25 °C ainsi que celles des taux d'inhibition déterminées en l'absence et en présence des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 7,5×10<sup>-5</sup> M à différents temps d'immersion.

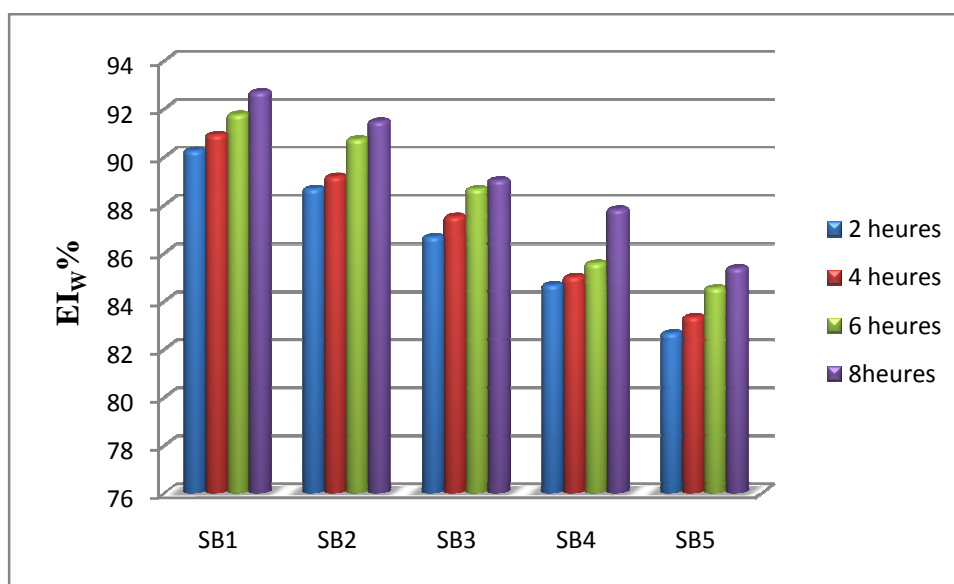
**Tableau.III.22.** Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> 7,5×10<sup>-5</sup>M de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M à 25°C.

Inhibiteurs	Temps d'immersion (h)	W (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	El <sub>W</sub> (%)
blanc	2	15,00	-
	4	12,00	-
	6	9,70	-
	8	8,20	-
SB <sub>1</sub>	2	1,50	90,25
	4	1,10	90,90
	6	0,80	91,75
	8	0,60	92,68
SB <sub>2</sub>	2	1,70	88,66
	4	1,30	89,16
	6	0,90	90,72
	8	0,70	91,46
SB <sub>3</sub>	2	2,00	86,66
	4	1,50	87,50
	6	1,10	88,65
	8	0,90	89,02
SB <sub>4</sub>	2	2,30	84,66
	4	1,80	85,00
	6	1,40	85,56
	8	1,00	87,80
SB <sub>5</sub>	2	2,60	82,66
	4	2,00	83,33
	6	1,50	84,53
	8	1,20	85,36

Les figures.III.34 et III.35 présentent respectivement, la variation de la vitesse de corrosion de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M et l'efficacité inhibitrice avant et après addition des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> 7,5×10<sup>-5</sup>M à 25 ° à différentes temps d'immersion.



**Figure. III. 34.** Variation de la vitesse de corrosion de l'acier X38 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M à  $25^\circ\text{C}$  pour différents temps d'immersion des inhibiteurs  $\text{SB}_1$ - $\text{SB}_5$ ,  $5 \times 10^{-5}\text{M}$ .

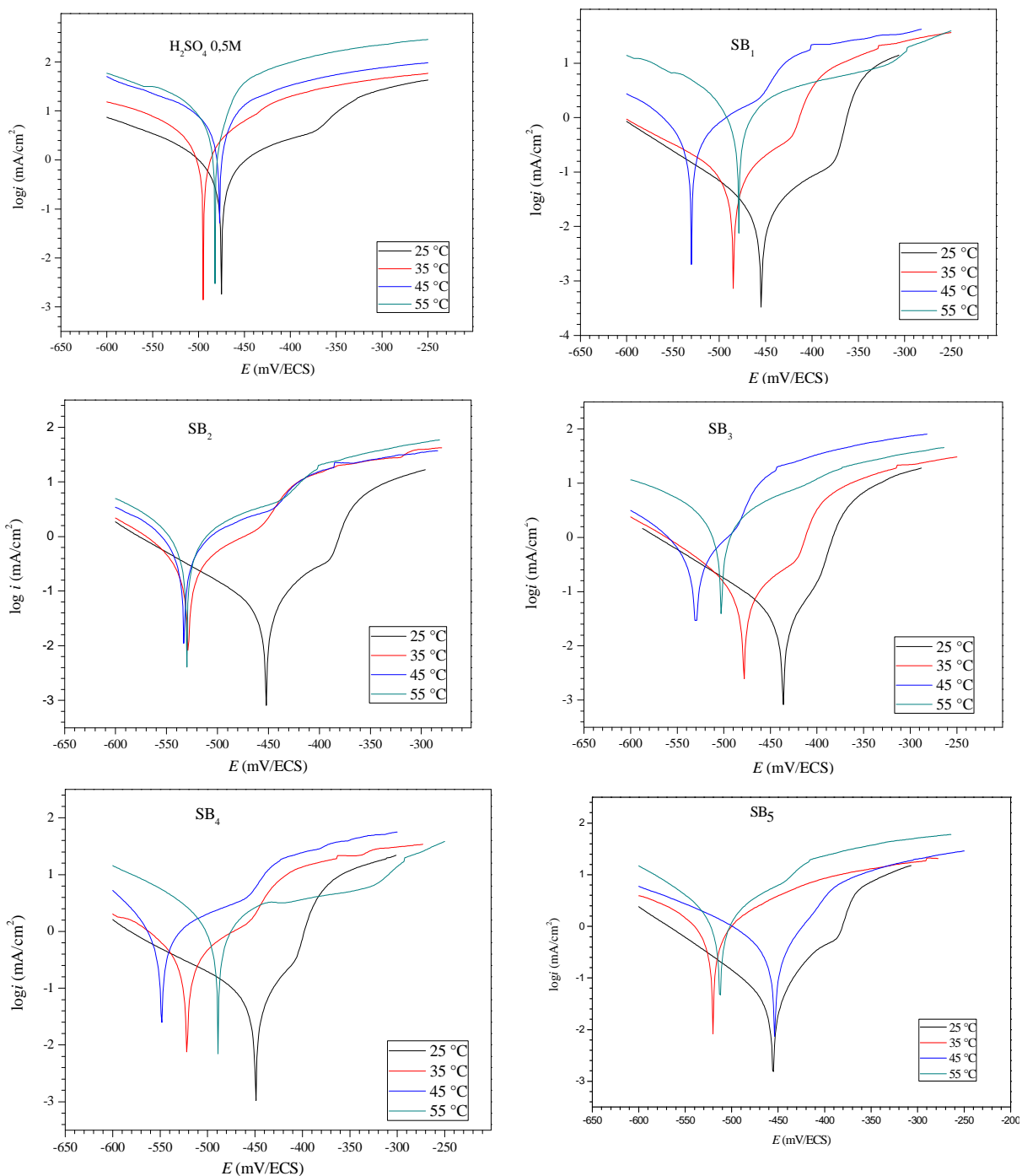


**Figure. III.35.** Evolution de l'efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion de l'acier X38 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en présence des inhibiteurs  $\text{SB}_1$ - $\text{SB}_5$   $7,5 \times 10^{-5}\text{M}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Les résultats obtenus (tableau.III.22) montrent que la vitesse de corrosion de l'acier X38 diminue et l'efficacité inhibitrice ( $EI_w$  (%)) augmente avec le temps d'immersion. On remarque aussi, qu'à tout moment d'immersion, l'ordre décroissant de l'efficacité inhibitrice est le suivant :  $\text{SB}_1 > \text{SB}_2 > \text{SB}_3 > \text{SB}_4 > \text{SB}_5$ .

### III.2.5. L'effet de la température

Les courbes de polarisation obtenues dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M avant et après addition de la concentration optimale de  $7,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  d'inhibiteurs dans la gamme de température (25-55 °C) sont présentées dans la figure III.36. Pour les autres concentrations, les courbes de polarisation ont les mêmes allures.



**Figure.III.36.** Courbes de polarisation obtenues pour l'acier X38 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en présence des inhibiteurs  $\text{SB}_1$ - $\text{SB}_5$   $7,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  à différentes températures.

Les valeurs des densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), des potentiels de corrosion de l'acier ( $E_{corr}$ ), et des efficacités inhibitrices ( $EI_p$  (%)) en fonction de la température sont données dans les tableaux. III.23, III.24, III.25, III.26 et III.27.

**Tableau. III. 23.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans H2SO4 0,5 M avant et après addition de SB<sub>1</sub> à différentes températures.

Températures (°C)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV/SCE)	-B <sub>c</sub> (mV/dec)	B <sub>a</sub> (mV/dec)	i <sub>corr</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )	EI <sub>p</sub> (%)	θ
25	Blanc	472,1	110,4	109,5	0,5880	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	473,8	79,7	52,1	0,1641	72,09	0,72
	1x 10 <sup>-5</sup>	466,2	94,2	81,0	0,0952	83,80	0,83
	2,5x10 <sup>-5</sup>	463,9	78,8	48,1	0,0726	87,65	0,87
	5x10 <sup>-5</sup>	460,2	83,1	48,6	0,0519	90,17	0,90
	7,5x10 <sup>-5</sup>	451,0	87,2	35,7	0,0360	93,87	0,93
35	Blanc	494,6	60,6	63,10	1,2832	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	505,6	74,9	76,2	0,4233	67,01	0,67
	1x 10 <sup>-5</sup>	492,8	84,7	97,9	0,2329	81,85	0,81
	2,5x10 <sup>-5</sup>	515,7	71,7	70,2	0,2145	83,28	0,83
	5x10 <sup>-5</sup>	504,0	85,7	90,0	0,1457	88,64	0,88
	7,5x10 <sup>-5</sup>	484,9	119,2	97,3	0,0932	92,73	0,92
45	Blanc	477,2	88,2	60,6	2,2619	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	526,3	79,8	90,5	0,7840	65,33	0,65
	1x10 <sup>-5</sup>	529,6	78,9	96,3	0,4412	80,49	0,80
	2,5x10 <sup>-5</sup>	515,7	53,5	70,2	0,4261	81,16	0,81
	5x10 <sup>-5</sup>	486,2	78,4	124,7	0,2860	87,35	0,87
	7,5x10 <sup>-5</sup>	530,8	62,7	68,5	0,2032	91,01	0,91
55	Blanc	482,0	136,7	49,6	3,9194	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	454,4	87,3	82,1	1,4014	64,24	0,64
	1x 10 <sup>-5</sup>	459,9	70,9	73,0	0,8256	78,93	0,78
	2,5x10 <sup>-5</sup>	464,2	67,6	90,6	0,7729	80,28	0,80
	5x10 <sup>-5</sup>	455,3	66,9	59,8	0,5625	85,64	0,85
	7,5x10 <sup>-5</sup>	470,0	68,9	113,2	0,3926	89,98	0,89

**Tableau.III.24.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M avant et après addition de SB<sub>2</sub> à différentes températures.

Températures (°C)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV/SCE)	-B <sub>c</sub> (mV/dec)	B <sub>a</sub> (mV/dec)	i <sub>corr</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )	El <sub>P</sub> (%)	θ
25	Blanc	472,1	110,4	109,5	0,5880	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	467,1	84,1	61,9	0,1755	70,15	0,70
	1x 10 <sup>-5</sup>	472,3	88,2	44,8	0,1302	77,85	0,77
	2,5x10 <sup>-5</sup>	466,2	93,7	51,9	0,1150	80,44	0,80
	5x10 <sup>-5</sup>	452,2	93,4	42,4	0,0900	84,69	0,84
	7,5x10 <sup>-5</sup>	451,5	88,4	35,3	0,0551	90,62	0,90
35	Blanc	494,6	60,6	63,10	1,2832	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	475,0	83,6	93,1	0,4522	64,75	0,64
	1x 10 <sup>-5</sup>	474,6	77,6	105,6	0,3190	75,14	0,75
	2,5x10 <sup>-5</sup>	469,4	81,9	93,2	0,2747	78,59	0,78
	5x10 <sup>-5</sup>	501,9	68,7	92,8	0,2218	82,71	0,82
	7,5x10 <sup>-5</sup>	478,4	83,8	108,3	0,1458	88,63	0,88
45	Blanc	477,2	88,2	60,6	2,2619	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	523,3	79,5	101,8	0,8403	62,84	0,62
	1x 10 <sup>-5</sup>	530,1	69,0	84,2	0,5854	74,11	0,74
	2,5x10 <sup>-5</sup>	507,6	110,7	57,3	0,5357	76,31	0,76
	5x10 <sup>-5</sup>	535,5	60,4	76,2	0,4315	80,92	0,80
	7,5x10 <sup>-5</sup>	530,1	65,3	79,4	0,2940	87,00	0,87
55	Blanc	482,0	136,7	49,6	3,9194	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	462,8	52,6	47,7	1,5237	61,12	0,61
	1x 10 <sup>-5</sup>	448,4	68,8	64,4	1,0615	72,91	0,72
	2,5x10 <sup>-5</sup>	479,2	85,7	126,3	0,9580	75,55	0,75
	5x10 <sup>-5</sup>	467,1	48,4	63,2	0,8204	79,08	0,79
	7,5x10 <sup>-5</sup>	504,0	66,7	96,6	0,5566	85,79	0,85

**Tableau.III.25.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M avant et après addition de SB<sub>3</sub> à différentes températures.

Températures C (°C)	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV/SCE)	-B <sub>c</sub> (mV/dec)	B <sub>a</sub> (mV/dec)	i <sub>corr</sub> (mAcm <sup>-2</sup> )	E <sub>IP</sub> (%)	θ
25	Blanc	472,1	110,4	109,5	0,5880	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	468,8	85,9	54,6	0,1820	69,04	0,69
	1x10 <sup>-5</sup>	471,1	76,1	49,2	0,1365	76,78	0,76
	2,5x10 <sup>-5</sup>	462,4	79,7	44,2	0,1233	79,03	0,79
	5x10 <sup>-5</sup>	444,8	88,0	35,0	0,0958	83,70	0,83
	7,5x10 <sup>-5</sup>	436,4	96,0	35,2	0,0585	90,05	0,90
35	Blanc	494,6	60,6	63,10	1,2832	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	518,9	65,0	68,60	0,4856	62,15	0,62
	1x10 <sup>-5</sup>	523,6	65,2	81,3	0,3296	74,31	0,74
	2,5x10 <sup>-5</sup>	532,7	49,4	58,3	0,2843	77,84	0,77
	5x10 <sup>-5</sup>	528,9	55,0	66,2	0,2297	82,09	0,82
	7,5x10 <sup>-5</sup>	527,6	54,4	64,7	0,1533	88,05	0,88
45	Blanc	477,2	88,2	60,6	2,2619	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	505,7	81,2	70,7	0,8939	60,48	0,60
	1x10 <sup>-5</sup>	519,8	83,3	120,7	0,6153	72,79	0,72
	2,5x10 <sup>-5</sup>	526,1	70,8	102,2	0,5527	75,56	0,75
	5x10 <sup>-5</sup>	533,3	68,3	73,9	0,4479	80,19	0,80
	7,5x10 <sup>-5</sup>	530,0	63,6	72,3	0,3096	86,31	0,86
55	Blanc	482,0	136,7	49,6	3,9194	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	471,4	77,9	56,0	1,5965	59,26	0,59
	1x10 <sup>-5</sup>	483,5	69,3	82,9	1,1406	70,89	0,70
	2,5x10 <sup>-5</sup>	508,8	71,8	70,6	0,9967	74,57	0,74
	5x10 <sup>-5</sup>	498,0	83,6	102,2	0,8437	78,47	0,78
	7,5x10 <sup>-5</sup>	502,6	89,3	100,5	0,5905	84,93	0,84

**Tableau.III.26.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M avant et après addition de SB<sub>4</sub> à différentes températures.

Températures C		$-E_{\text{corr}}$	$-B_c$	$B_a$	$i_{\text{corr}}$	Elp	$\theta$
(°C)	(M)	(mV/SCE)	(mV/dec)	(mV/dec)	(mAcm <sup>-2</sup> )	(%)	
25	Blanc	472,1	110,4	109,5	0,5880	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	468,9	78,7	49,1	0,2205	62,5	0,62
	1x 10 <sup>-5</sup>	461,9	82,7	43,1	0,1584	73,06	0,73
	2,5x10 <sup>-5</sup>	474,7	86,1	53,4	0,1312	77,68	0,77
	5x10 <sup>-5</sup>	471,6	86,5	53,6	0,0921	84,33	0,84
	7,5x10 <sup>-5</sup>	449,2	112,9	36,6	0,0657	88,82	0,88
35	Blanc	494,6	60,6	63,10	1,2832	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	512,2	79,1	121,9	0,5220	59,32	0,59
	1x 10 <sup>-5</sup>	507,4	68,9	91,9	0,4252	66,86	0,66
	2,5x10 <sup>-5</sup>	520,0	70,8	87,8	0,3352	73,87	0,73
	5x10 <sup>-5</sup>	528,2	55,8	66,5	0,2587	79,83	0,79
	7,5x10 <sup>-5</sup>	521,6	67,4	76,6	0,1901	85,18	0,85
45	Blanc	477,2	88,2	60,6	2,2619	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	521,5	80,7	114,8	0,9526	57,88	0,57
	1x 10 <sup>-5</sup>	530,9	70,6	76,0	0,7745	65,75	0,65
	2,5x10 <sup>-5</sup>	513,2	89,0	149,3	0,6370	71,83	0,71
	5x10 <sup>-5</sup>	548,4	63,4	121,1	0,4848	78,56	0,78
	7,5x10 <sup>-5</sup>	551,3	74,6	100,7	0,3495	84,54	0,84
55	Blanc	482,0	136,7	49,6	3,9194	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	485,7	64,9	58,1	1,7040	56,52	0,56
	1x 10 <sup>-5</sup>	471,3	86,8	133,8	1,3932	64,45	0,64
	2,5x10 <sup>-5</sup>	468,5	46,9	55,0	1,2013	69,34	0,69
	5x10 <sup>-5</sup>	477,5	71,2	97,8	0,9268	76,35	0,76
	7,5x10 <sup>-5</sup>	488,9	56,0	63,4	0,6845	82,53	0,82



**Tableau.III.27.** Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M avant et après addition de SB<sub>5</sub> à différentes températures.

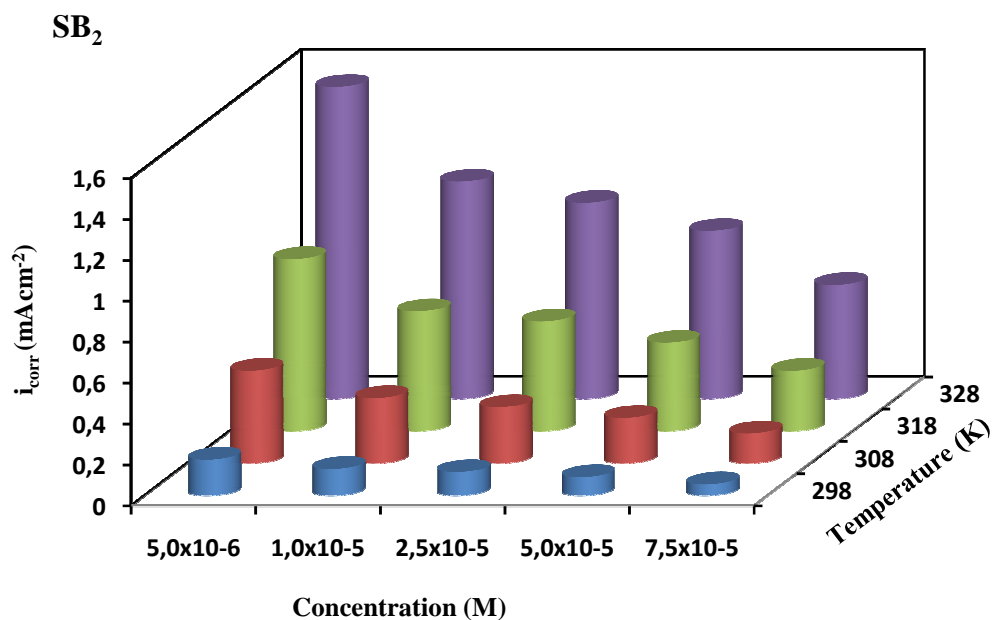
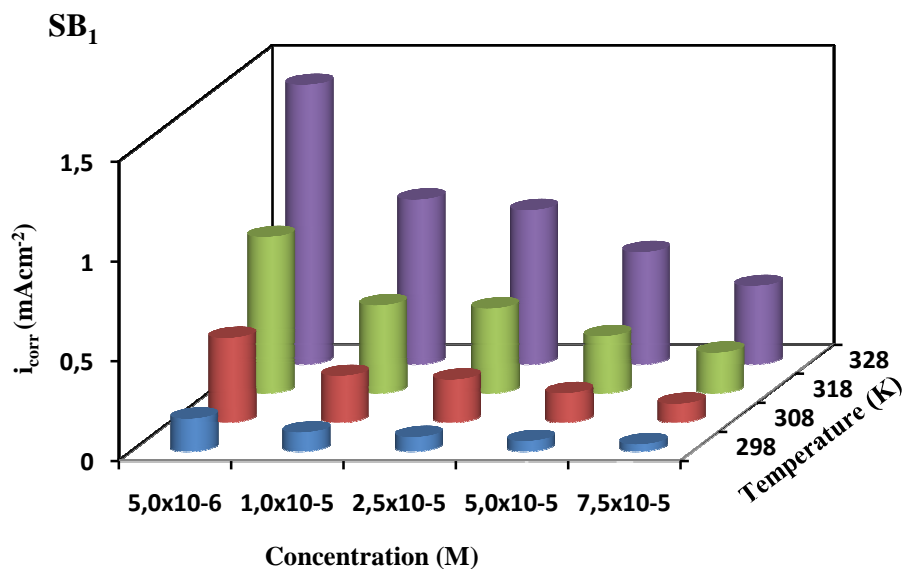
Températures C		-E <sub>corr</sub>	-B <sub>c</sub>	B <sub>a</sub>	i <sub>corr</sub>	E <sub>IP</sub>	θ
(°C)	(M)	(mV/SCE)	(mV/dec)	(mV/dec)	(mAcm <sup>-2</sup> )	(%)	
25	Blanc	472,1	110,4	109,5	0,5880	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	473,8	85,4	53,0	0,2976	49,38	0,49
	1x 10 <sup>-5</sup>	463,0	80,1	47,8	0,2580	56,12	0,56
	2,5x10 <sup>-5</sup>	469,7	96,4	48,8	0,2029	65,49	0,65
	5x10 <sup>-5</sup>	464,1	84,8	45,7	0,1211	79,40	0,79
	7,5x10 <sup>-5</sup>	455,5	80,2	44,1	0,0875	85,11	0,85
35	Blanc	494,6	60,6	63,10	1,2832	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	500,7	60,1	63,9	0,6823	46,82	0,46
	1x 10 <sup>-5</sup>	502,7	58,7	61,7	0,5982	53,38	0,53
	2,5x10 <sup>-5</sup>	492,0	86,1	91,2	0,4725	63,17	0,63
	5x10 <sup>-5</sup>	505,9	70,3	70,6	0,3159	75,38	0,75
	7,5x10 <sup>-5</sup>	520,2	101,9	99,9	0,2162	83,15	0,83
45	Blanc	477,2	88,2	60,6	2,2619	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	481,2	77,4	48,6	1,2562	44,46	0,44
	1x 10 <sup>-5</sup>	508,8	76,0	76,4	1,1035	51,21	0,51
	2,5x10 <sup>-5</sup>	499,7	84,6	82,5	0,8588	62,03	0,62
	5x10 <sup>-5</sup>	483,2	77,8	88,8	0,5973	73,59	0,73
	7,5x10 <sup>-5</sup>	453,7	130,8	60,9	0,4125	81,76	0,81
55	Blanc	482,0	136,7	49,6	3,9194	-	-
	5x10 <sup>-6</sup>	472,6	93,7	99,1	2,2474	42,65	0,42
	1x 10 <sup>-5</sup>	496,4	87,0	82,8	1,9766	49,56	0,49
	2,5x10 <sup>-5</sup>	500,5	77,3	107,3	1,5430	60,63	0,60
	5x10 <sup>-5</sup>	513,2	60,9	76,6	1,0964	72,02	0,72
	7,5x10 <sup>-5</sup>	512,5	60,5	66,7	0,7932	79,76	0,79

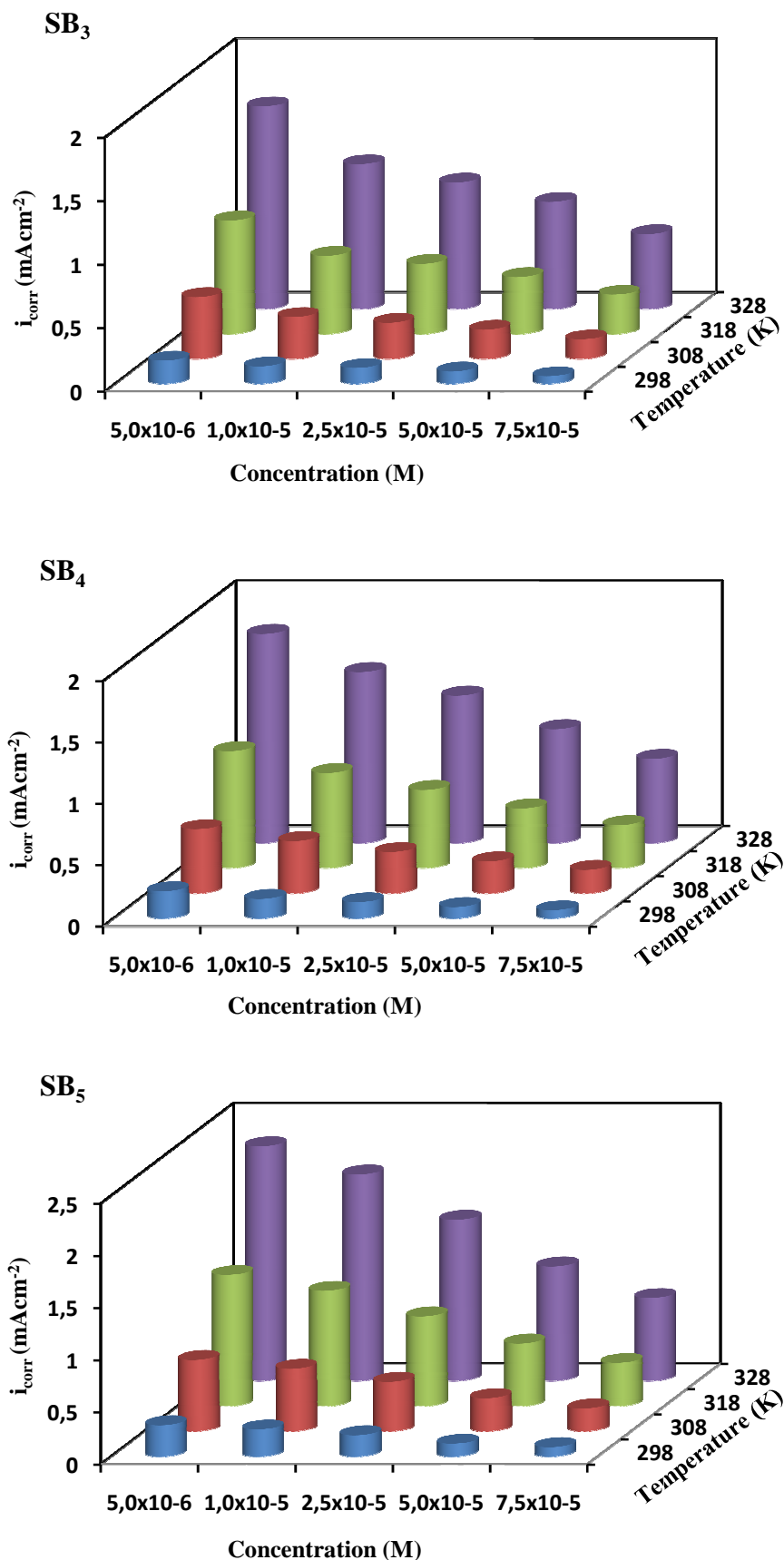
D'après les résultats obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes:

- L'augmentation des densités de courants anodique et cathodique en fonction de la température confirme l'augmentation des cinétiques de corrosion de l'acier.
- Le potentiel de corrosion de l'acier ( $E_{corr}$ ) est peu modifié par l'accroissement de la température de 25 à 55°C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M en absence et en présence inhibiteur.
- Les densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température de 25 à 55°C (figure.III.37), les courbes dans la partie cathodique sont parallèles,

indiquant que la réduction des ions  $H^+$  à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température.

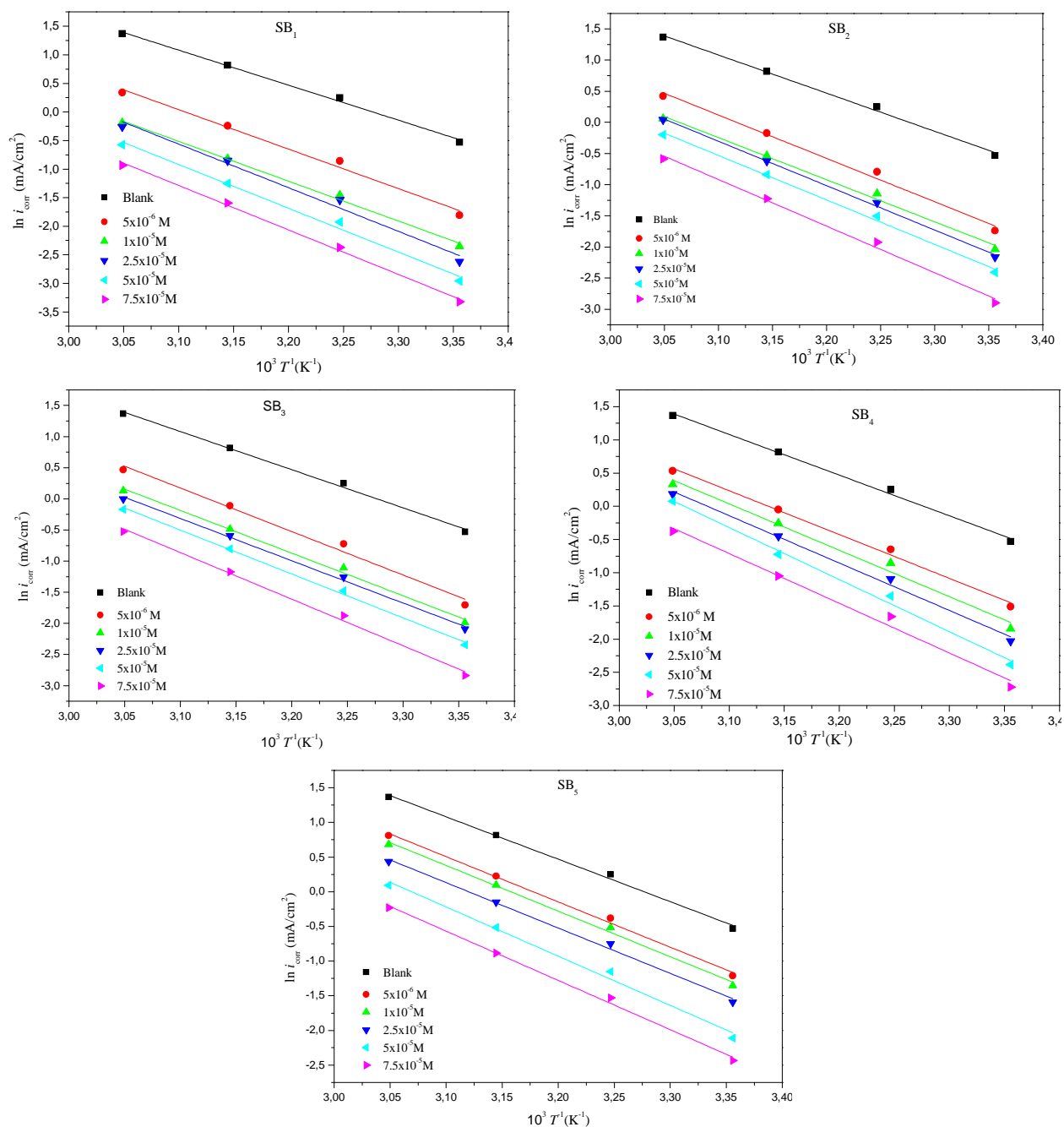
- L'efficacité inhibitrice ( $EI_P$  (%)) diminue lorsque la température augmente.



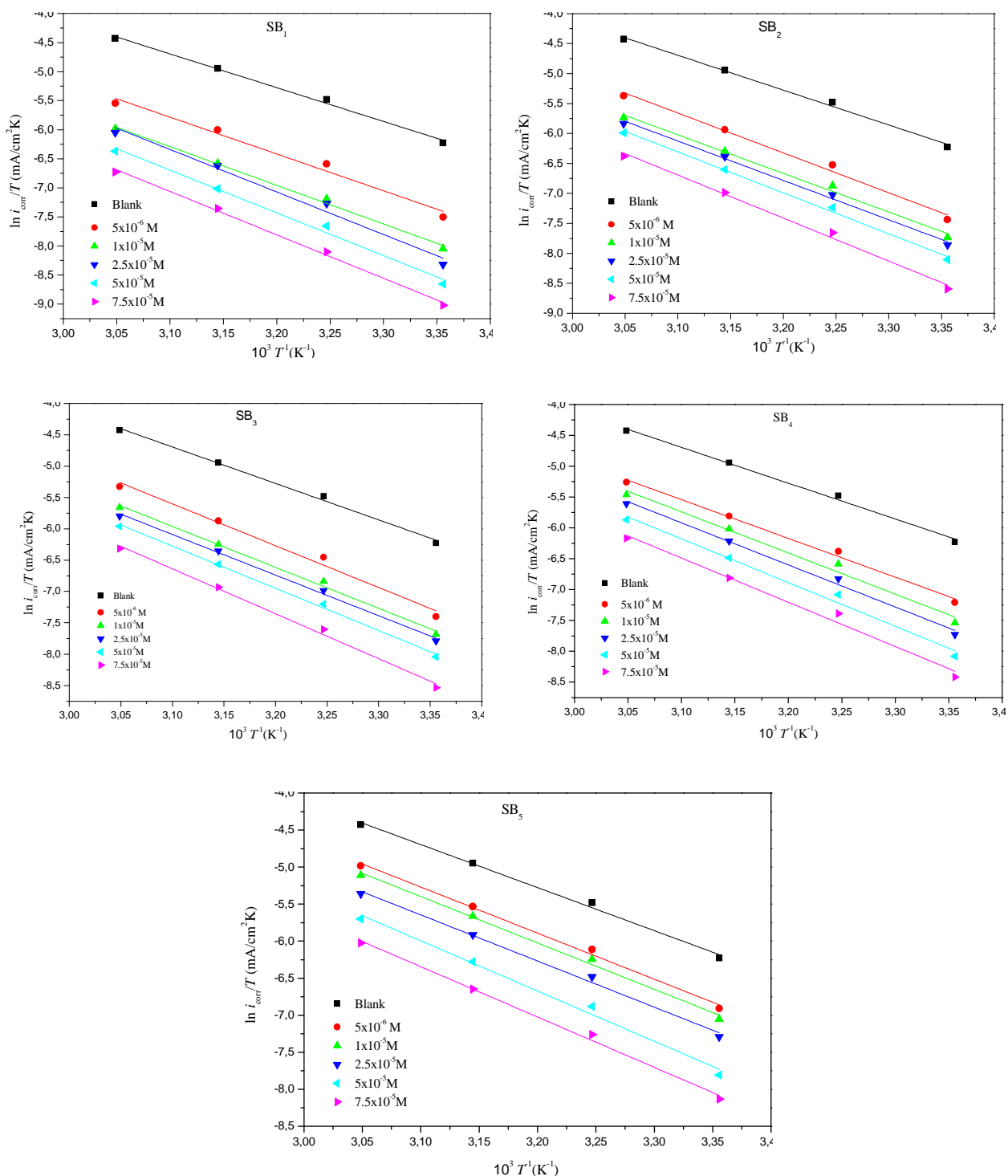


**Figure.III.37.** Variation de la densité de courant de corrosion de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M en présence des différentes concentrations des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à différentes températures.

Les figures .III.38 et .III.39 montrent respectivement la variation du logarithme de la densité du courant de corrosion  $\ln(i_{\text{corr}})$  et  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  de l'acier dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M seul et en présence des inhibiteurs  $\text{SB}_1$ - $\text{SB}_5$  à différentes concentrations, en fonction de l'inverse de la température absolue ( $1/T$ ). Nous remarquons que les variations  $\ln(i_{\text{corr}})$  et  $\ln(i_{\text{corr}}/T)$  en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ) sont linéaires dont le coefficient de régression est de l'ordre de 0.999 et qu'elles obéissent à la loi d'Arrhenius aussi bien en absence qu'en présence des inhibiteurs  $\text{SB}_1$ - $\text{SB}_5$ .



**Figure .III.38 .** Diagramme d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion de d'acier X38 dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.



**Figure.III.39.** Variation de  $\ln i_{\text{corr}}/T$  en fonction de l'inverse de la température des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>.

Ces résultats nous a permis de calculer les énergies d'activation apparentes, les enthalpies et les entropies d'activation de l'acier en absence et en présence des inhibiteurs.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques relatives à ces inhibiteurs tirées a partir des figures.III.38 et III.39 sont données dans le tableau.III. 28.

**Tableau.III.28.** L'énergie d'activation  $E_a$ ,  $\Delta H_a^\circ$  et  $\Delta S_a^\circ$  pour l'acier X38 en  $H_2SO_4$  0,5M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>

Inhibiteurs	C (M)	$E_a$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )
	Blanc	50,932	48,337	- 86,744
SB <sub>1</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	58,063	54,618	- 68,410
	1x 10 <sup>-5</sup>	62,190	59,595	- 66,257
	2,5x10 <sup>-5</sup>	62,758	60,837	- 63,746
	5x10 <sup>-5</sup>	64,685	61,118	- 63,146
	7,5x10 <sup>-5</sup>	65,168	62,106	- 61,667
SB <sub>2</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	56,199	53,594	-73,294
	1x 10 <sup>-5</sup>	59,076	55,347	-72,243
	2,5x10 <sup>-5</sup>	59,375	56,804	-70,896
	5x10 <sup>-5</sup>	63,440	57,618	- 68,410
	7,5x10 <sup>-5</sup>	63,714	59,626	- 66,257
SB <sub>3</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	54,962	52,701	-74,906
	1x 10 <sup>-5</sup>	57,863	53,841	- 73,416
	2,5x10 <sup>-5</sup>	58,590	54,322	- 72,128
	5x10 <sup>-5</sup>	61,571	55,957	-70,270
	7,5x10 <sup>-5</sup>	62,240	58,595	- 68,410
SB <sub>4</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	54,703	52,227	-76,288
	1x 10 <sup>-5</sup>	56,434	52,941	-75,178
	2,5x10 <sup>-5</sup>	57,349	53,444	-73,867
	5x10 <sup>-5</sup>	58,046	55,023	-72,418
	7,5x10 <sup>-5</sup>	59,261	56,730	-70,210
SB <sub>5</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	53,127	51,748	- 78,729
	1x 10 <sup>-5</sup>	54,309	52,102	- 76,267
	2,5x10 <sup>-5</sup>	56,211	52,811	- 74,257
	5x10 <sup>-5</sup>	56,921	54,491	- 73,867
	7,5x10 <sup>-5</sup>	57,863	56,491	-70,940

L'étude des résultats obtenus, nous permet de conclure que:

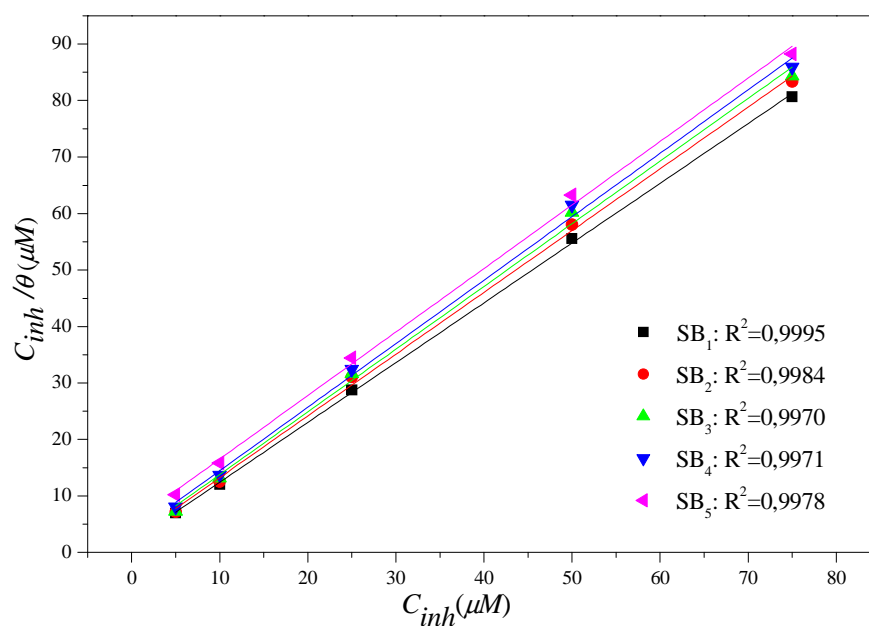
- L'augmentation de l'énergie d'activation  $E_a$  en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> peut être attribuée au phénomène de physisorption par des interactions électrostatiques entre les hétéroatomes d'azométhines et la surface de l'acier.
- Les signes positifs des enthalpies  $\Delta H_a^\circ$  reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal.

- Les valeurs élevées et négatives de l'entropie  $\Delta S_a^0$  signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution.

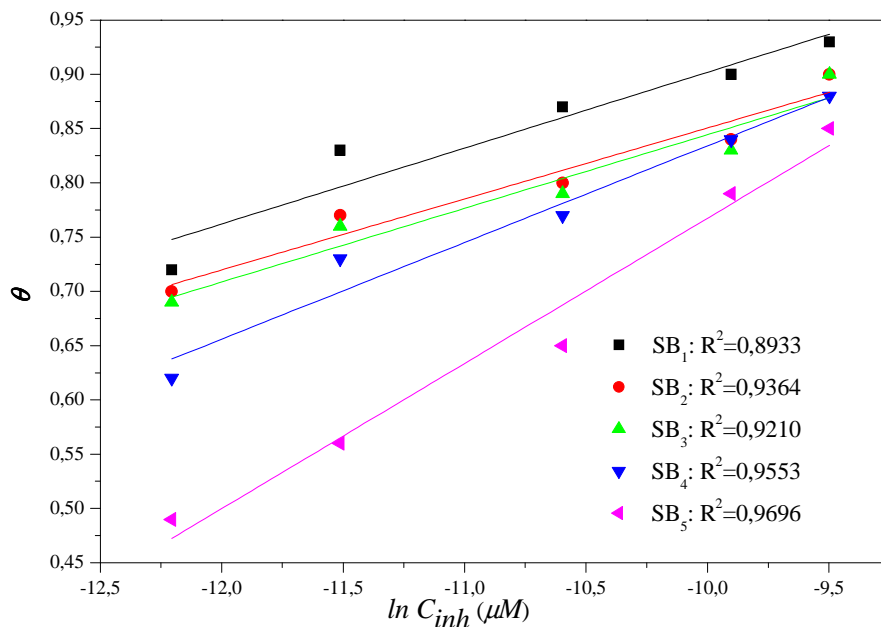
### III.2.6 .Isothermes d'adsorptions

Les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> obtenues par les courbes de polarisations en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M à 25°C ont été utilisées pour tester différentes isothermes telles que l'isotherme d'adsorption de Langmuir, Frumkin ou Temkin pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption des composés étudiés (figure.III.40, III.41 et III.42).

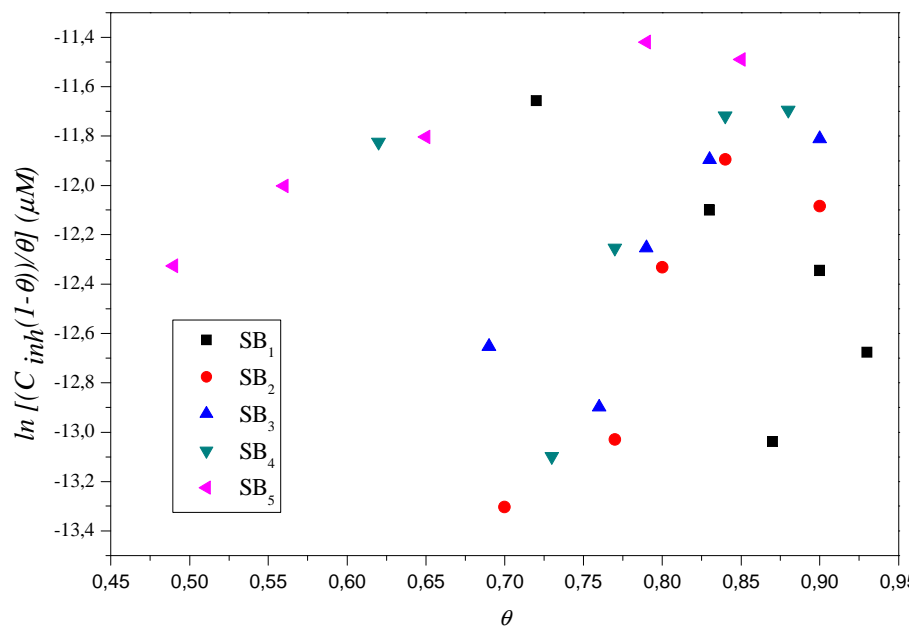
La représentation graphique de l'isotherme d'adsorption de Langmuir présente une variation linéaire avec une valeur du coefficient de régression très proche de l'unité. Ceci montre que l'adsorption des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25°C sur la surface de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (figure.III. 40).



**Figure.III.40.** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25 °C.



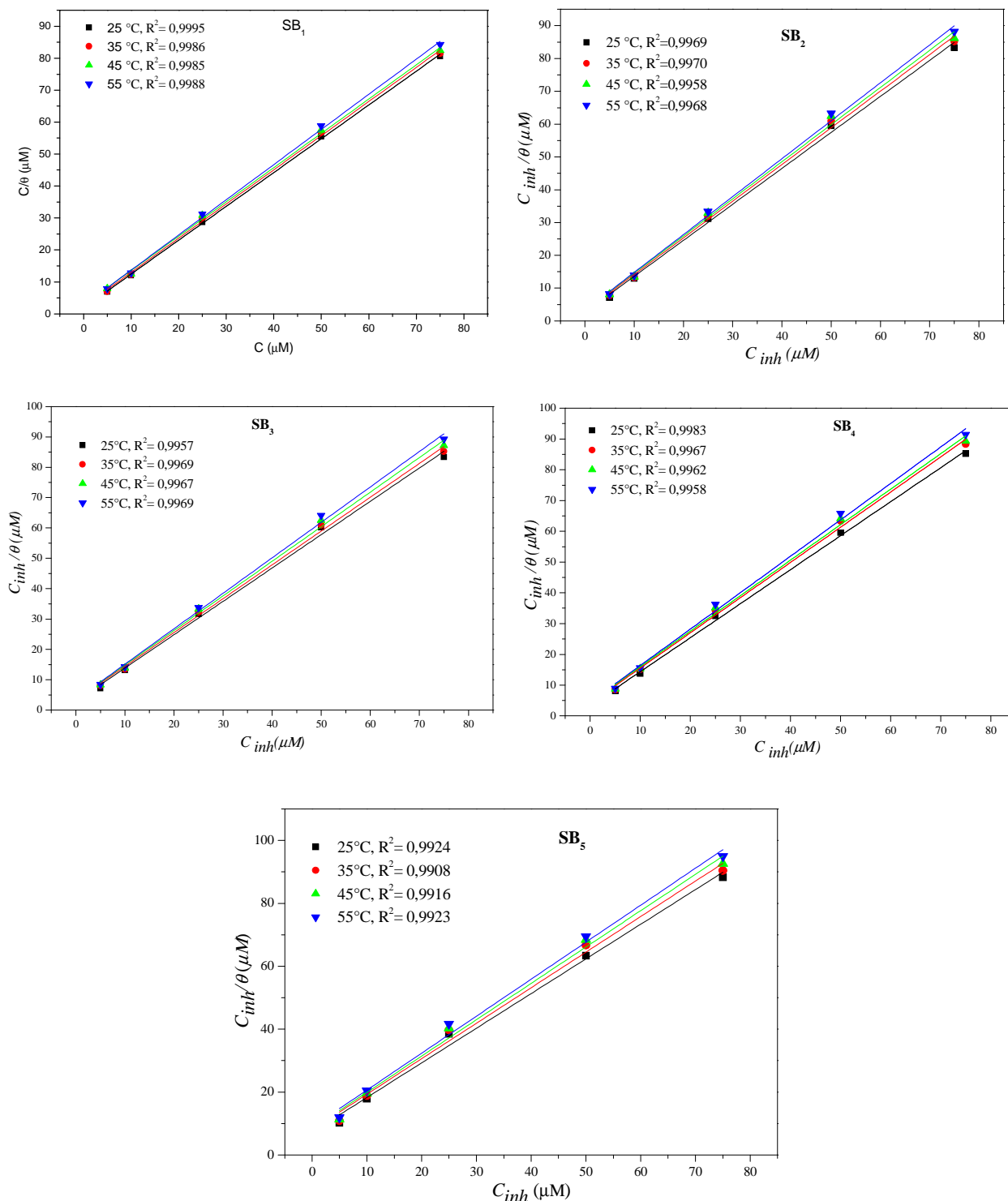
**Figure.III.41.** Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25 °C.



**Figure. III.42.** Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à 25 °C.

L'étude est détaillée pour les composés SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> dans un domaine de température (25-55°C) en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir (figure.III. 43), afin de déterminer les paramètres thermodynamiques d'adsorption.





**Figure.III.43.** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à différentes températures.

La constante d'équilibre d'adsorption ( $K_{ads}$ ) est calculée à partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe linéaire  $C_{inh}/\theta$  (figure.III.43). Les valeurs de l'enthalpie standard d'adsorption ( $\Delta H_{ads}^0$ ) et l'entropie standard d'adsorption ( $\Delta S_{ads}^0$ ) sont calculées soit à partir de la variation de

l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) en fonction de la température (figure III.44) ou à partir de l'équation de Van'tHoff (figure. III.45).

Le tableau.III.29 regroupe les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M à différentes températures.

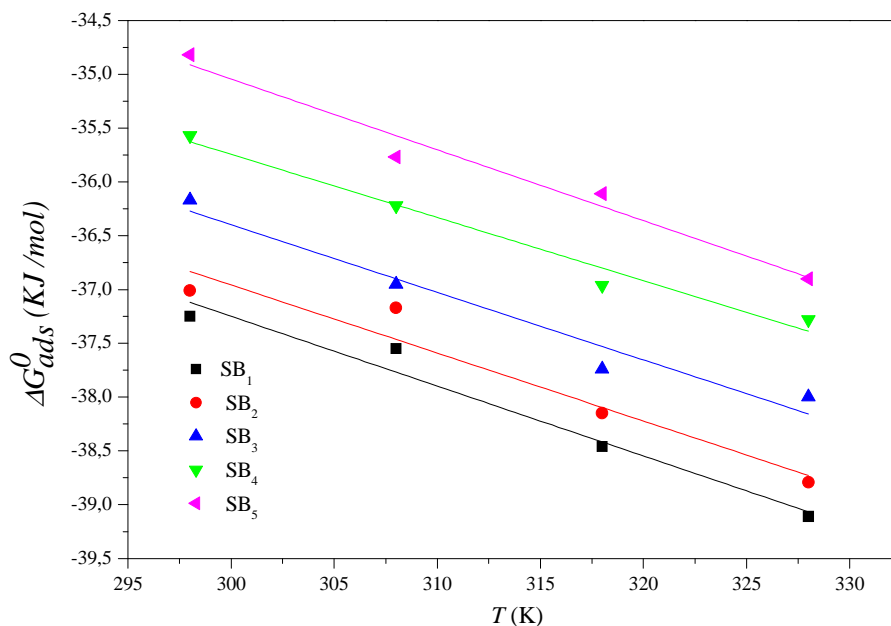


Figure .III. 44. Variation de  $\Delta G_{ads}^0$  en fonction de la temperature.

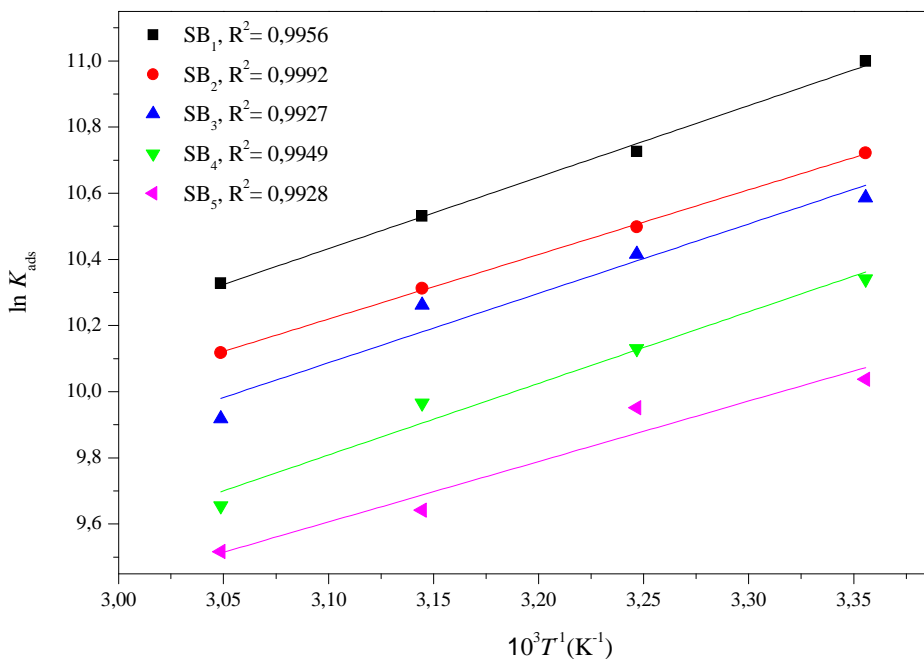


Figure .III. 45. Courbe de Vant'Hoff pour le système acier X38 /SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M.

**Tableau .III. 29.** Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sur l'acier X38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M à différentes températures.

Inhibiteurs	Temperature (°C)	$10^5 \times K_{ads}$ (M <sup>-1</sup> )	$-\Delta G_{ads}^0$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$-\Delta H_{ads}^0$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{ads}^0$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
SB <sub>1</sub>	25	0,662	37,45	36,00	91,00
	35	0,412	37,55		
	45	0,375	38,46		
	55	0,306	39,11		
SB <sub>2</sub>	25	0,554	37,01	32,26	69,30
	35	0,363	37,17		
	45	0,333	38,15		
	55	0,303	39,09		
SB <sub>3</sub>	25	0,396	36,17	29,73	61,00
	35	0,334	36,95		
	45	0,286	37,74		
	55	0,203	38,00		
SB <sub>4</sub>	25	0,310	35,57	26,96	57,00
	35	0,251	36,22		
	45	0,213	36,96		
	55	0,156	37,28		
SB <sub>5</sub>	25	0,229	34,82	25,24	34,00
	35	0,210	35,77		
	45	0,154	36,11		
	55	0,136	36,90		

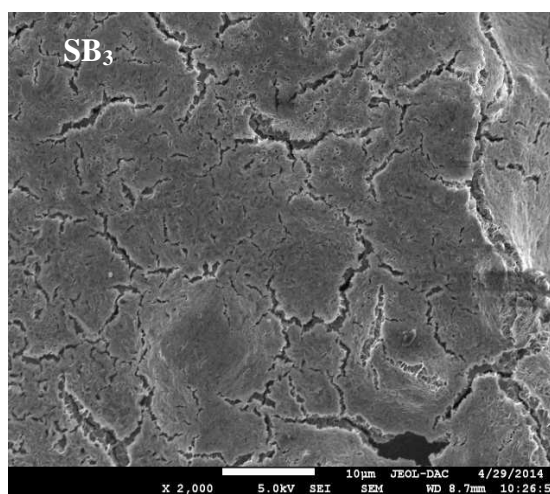
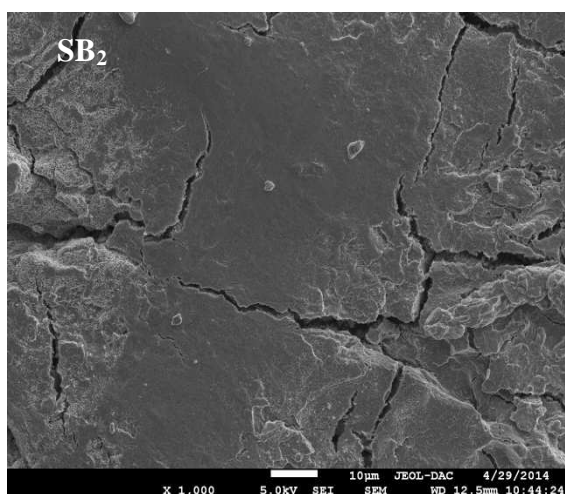
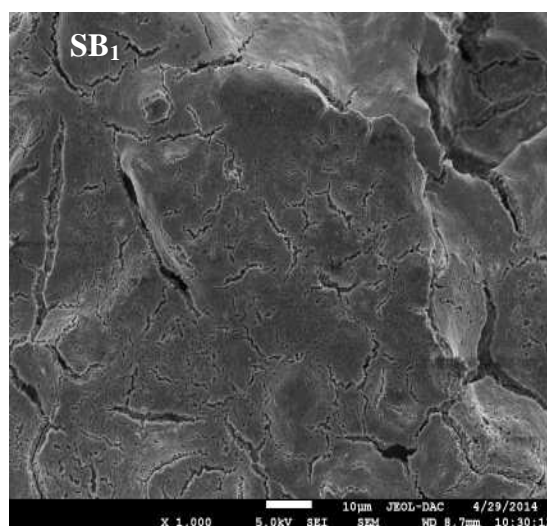
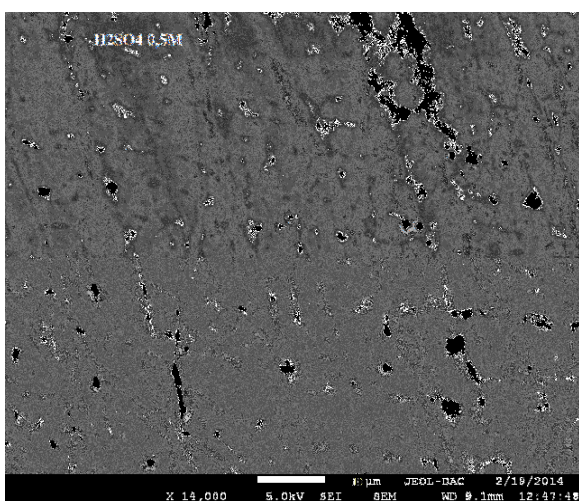
D'après ces résultats, nous pouvons conclure que:

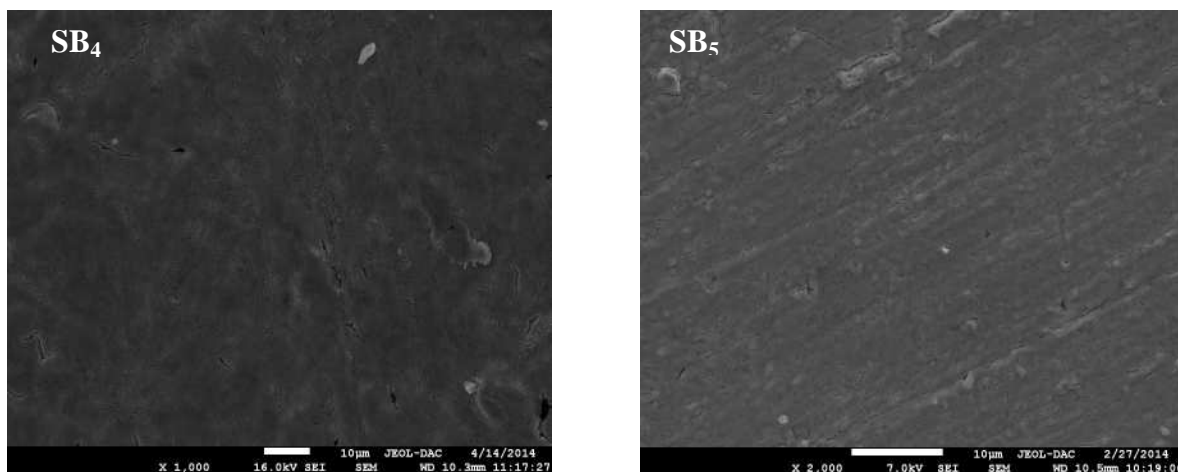
- Les valeurs négatives de  $\Delta G_{ads}^0$  et les valeurs élevées de  $K_{ads}$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.
- La variation de l'énergie libre standard d'adsorption en fonction de la température est linéaire indiquant la bonne corrélation entre les différents paramètres thermodynamiques.
- La faible diminution de la valeur absolue de  $\Delta G_{ads}^0$  lorsque la température croît, indique que l'adsorption est un peu défavorable avec l'augmentation de la température expérimentale, ce qui indique que la physisorption a la contribution majeure alors que la chimisorption a contribution mineure dans le mécanisme d'adsorption. On peut conclure que les deux modes d'adsorption sont possibles, l'adsorption physique et la chimisorption.

- Les valeurs de  $\Delta H_{ads}^0$  pour les inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sont négatives, indiquant que ces inhibiteurs sont physisorbés et chimisorbés sur la surface métallique.
- La valeur de  $\Delta S_{ads}^0$  en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> est élevée et positive, traduisant une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal /espèces adsorbées.

### III.2.7. Etude de la surface du métal par microscopie électronique à balayage (MEB)

La détermination de la morphologie du film ainsi formé sur la surface de l'acier X38 a été réalisée par microscopie électronique à balayage. La figure .III.45 présente les images prise sur les échantillons après 24 h d'immersion à 25°C dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en absence et en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> 7,5×10<sup>-5</sup> M. Ces images montrent clairement que l'inhibition est due à la formation, par adsorption de molécules organiques, d'un dépôt protecteur stable et insoluble sur la surface de l'acier qui ralentit le processus de corrosion de l'acier dans la solution corrosive.

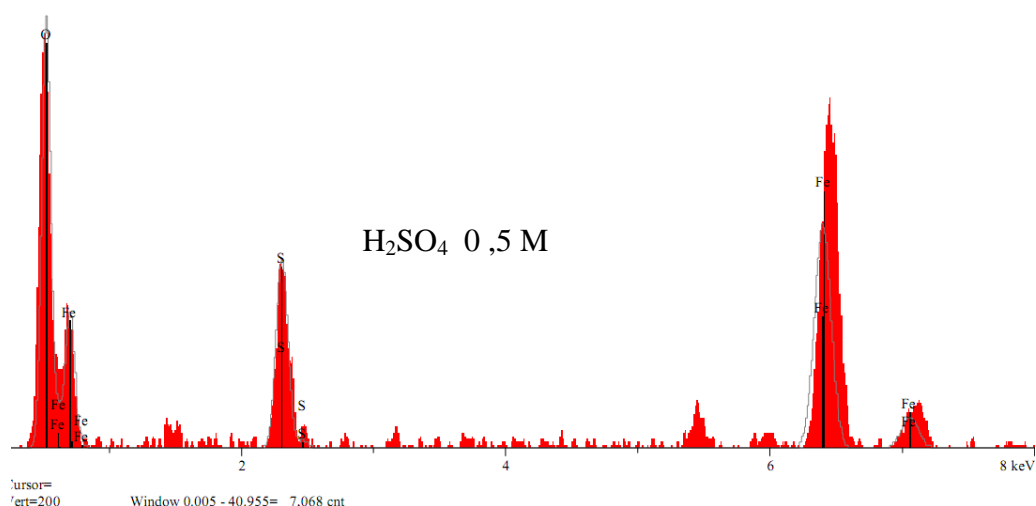


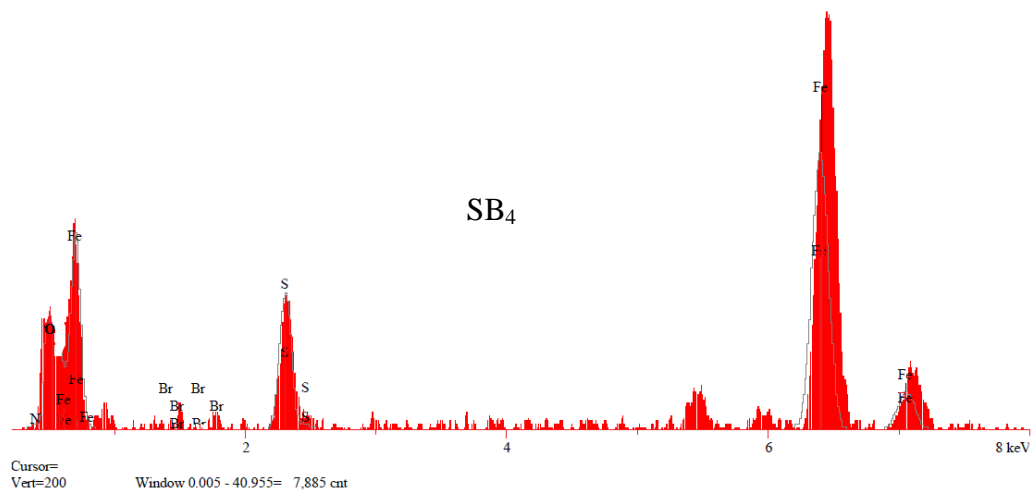
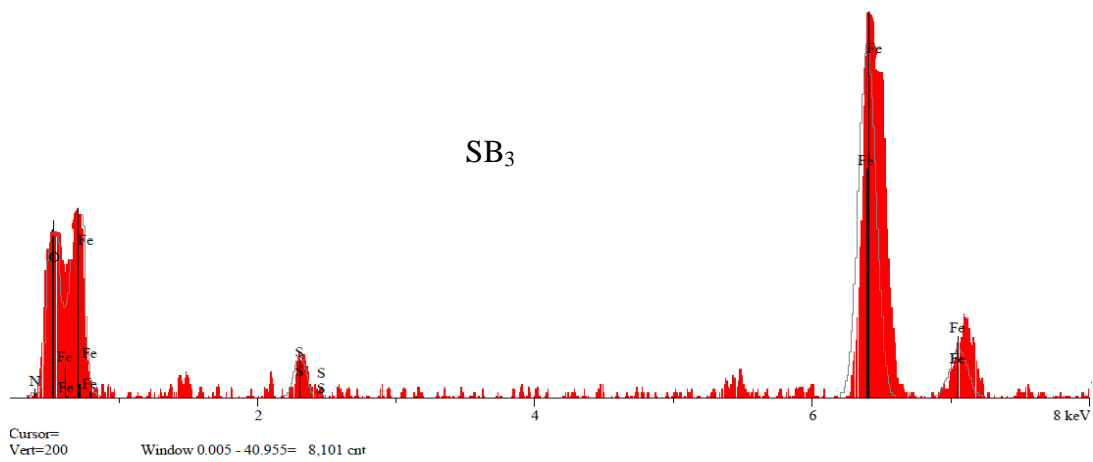
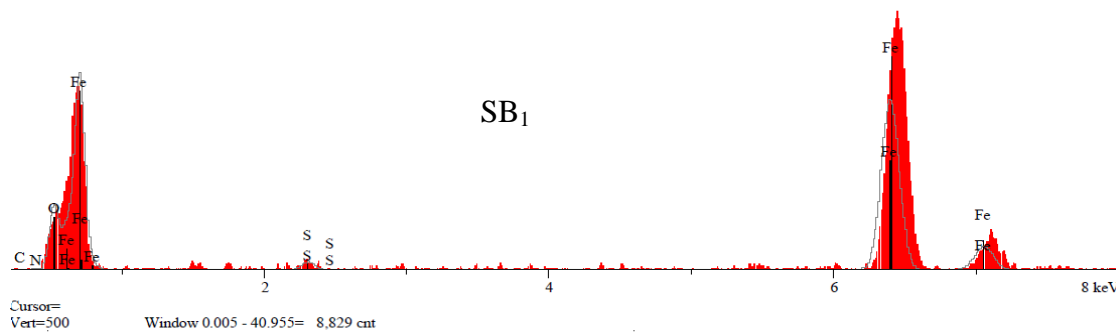


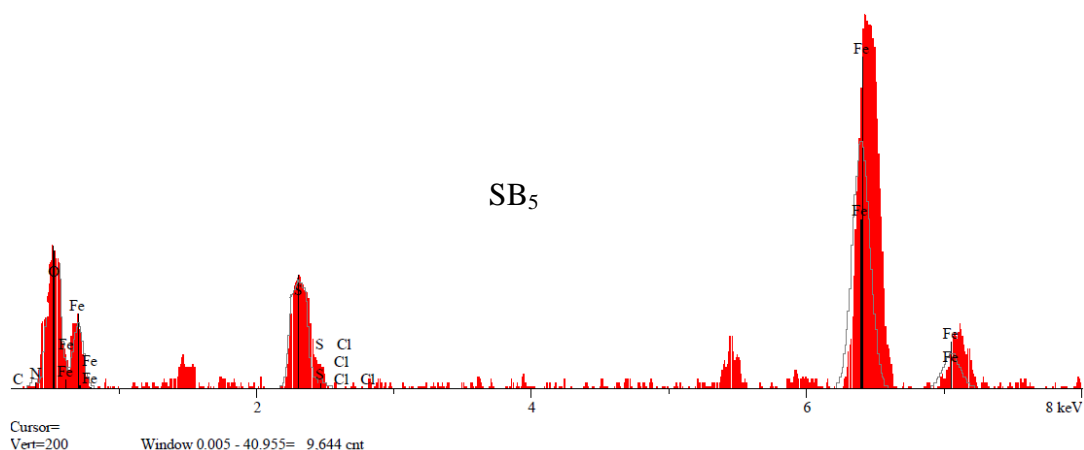
**Figure.III. 46.** Micrographie (MEB) de la surface de l'acier X38 après 24 h d'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M en absence et en présence des inhibiteurs (SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>) 7,5.10<sup>-5</sup> M à 25°C.

L'analyse EDX réalisée sur la surface de l'acier (figure.III.47 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M)) après 24 heures d'immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M à 25 °C révèle la présence d'oxygène et de fer et un pic de sulfure issu de la corrosion de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M.

L'analyse EDX du spectre (figure. III.47 (SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>)) confirme le caractère anti- corrosif des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>2</sub> se traduit par la diminution des pics relatifs aux produits de la corrosion (O, Fe) en comparant avec celui du témoin. Cependant, ces spectres indiquent la présence des pics relatifs au carbone, l'azote, le chlore et le brome. Ceci peut être dû à l'adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface métallique (tableau.III.30).







**Figure.III. 47.** Spectre EDX de la surface d'acier après immersion dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M en absence et en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> 7,5×10<sup>-5</sup> M à 25 °C.

**Tableau.III.30.** Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier X38 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0, 5M en présence et en absence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> 7,5×10<sup>-5</sup>M à 25°C.

Eléments	% massique de l'acier X38 seul	% massique de l'acier en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0, 5M	% massique en présence SB <sub>1</sub>	% massique en présence SB <sub>2</sub>	% massique en présence SB <sub>3</sub>	% massique en présence SB <sub>4</sub>	% massique en présence SB <sub>5</sub>
C	1,201	-	0,326	1,968	-	-	-
O	4,479	32,946	9,852	32,401	17,833	26,601	35,037
N	-	-	-	-	0,890	1,026	2,820
CU	0,590	-	-	-	-	-	-
Ni	2,315	-	-	-	-	-	-
Fe	91.415	57,12	88,906	57,679	79,263	63,698	49,261
Cl	-	-	-	-	-	-	1,601
Br	-	-	-	-	-	2,102	-
S	-	9,934	0,916	7,952	2,014	6,573	11,281
Total	100	100	100	100	100	100	100

### III. 3. Conclusion

- Les composés azométhine sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier X38 en milieu acide, même à très faibles concentrations. Ces inhibiteurs sont plus efficaces en milieu HCl 1M qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M et le SB<sub>1</sub> est plus efficace que le SB<sub>2</sub>, SB<sub>3</sub>, SB<sub>4</sub> et SB<sub>5</sub> dans les deux acides.
- Les courbes de polarisation montrent que les azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sont des inhibiteurs mixtes dans les deux milieux étudiés.
- L'adsorption des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sur la surface de l'acier X38 suit l'isotherme de Langmuir dans les deux acides.
- L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température ce qui confirme que l'adsorption des composés SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> à la surface se fait par une adsorption intermédiaire entre la physisorption et la chimisorption.
- L'étude de la morphologie de la surface de l'acier X38 par MEB couplée à l'EDX montre l'existence d'un dépôt adhérent stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal.
- Les calculs théoriques montrent l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés (SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>) et leur pouvoir inhibiteur.



### III.4. Références bibliographiques

- [1] M. Al-Noaimi, H. Saadeh, F. Haddad, I. El-Barghouthi, M. El-khateeb, J. Crutchley, J. Polyhedron. 26 (2007) 3675–3685.
- [2] A. El-Etre, Journal of Colloid and Interface Sci. 314 (2007) 578–583.
- [3] A. El-Etre, Mater. Chem. Phys. 108 (2008) 278–282.
- [4] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, Matériaux et Techniques, 76 (1988) 36.
- [5] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, J. Jama, F. Bentiss, Corros. Sci. 75 (2013) 123–133.
- [6] F. Xu, J. Duan, S. Zhang, B. Hou, Mater. Lett. 62 (2008) 4072–4074.
- [7] A. Silva, E. D'Elia, Corros. Sci. 52 (2010) 788–793.
- [8] R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, M. Erbil, Colloid. Surf. A 312 (2008) 7-17.
- [9] H. Hassan, E. Abdelghani, M. Amina, Electroch. Acta, 52 (2007) 6359–6366.
- [10] H. Sorkhabi, D. Seifzadeh, M. Hosseini, Corros. Sci. 50 (2008) 3363–3370.
- [11] G. Avci, Colloid. Surface. A.317, (2008) 730–736.
- [12] F. Bentiss, M. Bouaniss, B. Mernari, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 671–678.
- [13] K. Heusler, G. Cartledge, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 732–740.
- [14] M. Bartos, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 3428–3433.
- [15] J. Kuo, K. Nobe, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 853.
- [16] D. Mac Farlane, S. Smedley, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 2240-2244.
- [17] Y. Feng, K. Siow, W. Teo, A. Hsieh, Corros. Sci. 41 (1999) 829-852.
- [18] Q. Qu, Z. Hao, L. Li, W. Bai, Y. Liu, Z. Ding, Corros. Sci. 51 (2009) 569–574.
- [19] W. Lorentz, F. Mansfeld, Corros. Sci. 31 (1986) 467-476.
- [20] M. Hosseini, S. Mertens, M. Ghorbani, M. Arshadi, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 800–808.
- [21] L. Xianghong, X. Xiaoguang, D. Shuduan, D. Guanben, Corros. Sci. 87 (2014) 27–39.
- [22] M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Corros. Sci. 49 (2007) 2254–2269.
- [23] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, Mater. Chem. Phys. 119 (2010) 330–336.

- [24] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, *Corros. Sci.* 61 (2012) 1–9.
- [25] N. Negma, N. Kandile, E. Badr, M. Mohammed, *Corros. Sci.* 65 (2012) 94–103.
- [26] Q. Zhang, Y. Hua, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1881–1887.
- [27] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, *Corros. Sci.* 42 (2000) 929–940.
- [28] M. El Achouri, S. Kertit, H. Goultaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M. Infante, K. Elkacemi, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 267–273.
- [29] M. Hegazy, A. Badawi, S. Abd El Rehim, W. Kamel, *Corros. Sci.* 69 (2013) 110–122.
- [30] M. Motamedi, A. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian, *Corros. Sci.* 70 (2013) 46–54.
- [31] P. Mourya, S. Banerjee, M. Singh, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352–363.
- [32] K. Benchekroun, F. Dalard, J. Rameau, *New J. Chem.* 26 (2002) 946–952.
- [33] M. Moradi, J. Duan, X. Du, *Corros. Sci.* 69 (2013) 338–345.
- [34] S. Deng, X. Li, X. Xie, *Corros. Sci.* 80 (2014) 276–289.
- [35] E. Cafferty, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 146–154.
- [36] W. Li, Q. He, C. Pei, B. Hou, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6386–6394.
- [37] F. Nada, A. Atta, M. Fekry, M. Hamdi, M. Hassaneen, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 6462–6471.
- [38] A. Fekry, M. Ameer, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 7641–7651.
- [39] S. Abd El-Meksoud, A. El-Desoky, A. El-Sonbati, A. Belal, R. El-Boz, *Int. J. Sci. Eng. Res.* 4 (2013) 1986–1994.
- [40] V. Torres, V. Rayol, M. Magalhães, G. Viana, L. Aguiar, S. Machado, H. Orofino, E. D'Elia, *Corros. Sci.* 79 (2014) 108–118.
- [41] A. Fouda, A. Eldesoky, A. El-Sonbati, S. Salam, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 1867–1891.
- [42] A. Fouda, F. El-Taib Heakal, M. Radwan, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 391–402.
- [43] K. Emregu, M. Hayvali, *Corros. Sci.* 48 (2006) 797–812.
- [44] A. Kokalj, *Electrochim. Acta.* 56 (2010) 745–755.
- [45] A. Musa, R. Jalgham, A. Mohamad, *Corros. Sci.* 56 (2012) 176–183.
- [46] A. Singh, M. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 152–160.

- [47] A. Singh, M. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1373–1385.
- [48] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1472–1481.
- [49] A. Singh, M. Quraishi, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1293–1306.
- [50] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros Met Mat.* 52 (2005) 280–285.
- [51] O. Benali, O. Mokhtar, *Arab. J. Chem.* 4 (2011) 443–448.
- [52] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 42 (2002) 127–146.
- [53] D. Özkır, K. Kayakırlmaz, E. Bayol, A. Gürten, F. Kandemirli, *Corros. Sci.* 56 (2012) 143–152.
- [54] G. Moretti, F. Guidi, *Corros. Sci.* 44 (2002) 1995–2011.
- [55] G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, *Corros. Sci.* 46 (2004) 387–403.
- [56] M. Migahed, H. Mohamed, A. Al-Sabagh, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 169–175.
- [57] G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris, *Corros. Sci.* 76 (2013) 206–218.
- [58] X. Xie, E. Lin, Z. Tang, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 1018–1025.
- [59] M. Morad, *Corros. Sci.* 50 (2008) 436–448.
- [60] A. Khamis, M. Saleh, M. Awad, *Corros. Sci.* 66 (2013) 343–349.
- [61] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y. Chen, *Corros. Sci.* 78 (2014) 260–268.
- [62] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, P. Crousier, *Mater. Chem. Phys.* 7 (1982) 587.
- [63] K. Mallaiya, R. Subramaniam, S. Srikanthan, S. Gowri, N. Rajasekaran, A. Selvaraj, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 3857–3863.
- [64] P. Mourya, S. Banerjee, M. Singh, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352–363.
- [65] G. Golestani, M. Shahidi, D. Ghazanfari, *App. Surf. Sci.* 308 (2014) 347–362.
- [66] E. Noor, *Corros. Sci.* 47 (2005) 33–55.
- [67] G. Achary, H. Sachin, Y. Arthoba, T. Venkatesha, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 44–50.
- [68] A. Anejjar, A. Zarrouk, R. Salghi, H. Zarrok, D. Ben Hmamou, B. Hammouti, B. Elmahi, S. Al-Deyab, *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2013) 583–592.
- [69] B. Xu, Y. Liu, X. Yin, W. Yang, Y. Chen, *Corros. Sci.* 74 (2013) 206–213.
- [70] R. Yıldız, *Corros. Sci.* 90 (2015) 544–553.
- [71] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 47 (2005) 485–505

- [72] P. Bommersbach, C. Dumont-Aleman, J. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 1076-1084.
- [73] L. Vracar, D. Drazic, *Corros. Sci.* 44 (2002) 1669–1680.
- [74] A. Yuce, G. Kardas, *Corros. Sci.* 58 (2012) 86–94.
- [75] N. Guan, L. Xueming, L. Fei, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 59–68.
- [76] I. Obot, N. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 198–204.
- [77] R. Villamil, P. Corio, J. Rubim, S. Agostinho, *J. Electroanal. Chem.* 535 (2002) 75-83.
- [78] R. Liu, Y. Qiao, M. Yan, Y. Fu, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 1046-1052.
- [79] Z. Tianpei, M. Guannan, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1937-1944.
- [80] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. Rashvand, *J. Mater. Sci. Technol.* 30 (2014) 239-252.
- [81] W. Durnie, R. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1751-1756.
- [82] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corros. Sci.* 53 (2011) 302–309.
- [83] R. Solmaz, G. Kardas, M. Culha, B. Yazıcı, M. Erbil, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5941-5952.
- [84] S. Deng, X. Li, H. Fu, *Corros. Sci.* 53 (2011) 822–828.
- [85] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 1060-1069.
- [86] A. Ali, G. Saeed, U. Rahman, *Corros. Sci.* 45 (2003) 253–266.
- [87] J. Aljourani, K. Raeissi, M. Golozar, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836-1843.
- [88] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915–2931.
- [89] A. Noor, H. Al-Moubaraki, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 145–154.
- [90] S. Safak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoğlu, *Corros. Sci.* 54 (2012) 251–259.
- [91] R. Fuchs-Godec, V. Doleček, *Colloids Surf. A* .244 (2004) 73–76.
- [92] L. Xianghong, S. Deng, F. Hui, M. Guannan, *Corros. Sci.* 51 (2009) 620–634.
- [93] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3033–3041.
- [94] L. Tang, M. Guannan, L. Guangheng, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2251-2262.
- [95] T. Zhao, G. Mu, *Corros. Sci.* 41 (1999) 1937-1944.

- [96] A. Flores, O. Olivares, V. Likhanova, A. Dominguez-Aguilar, N. Nava, D. Guzman-Lucero, M. Corrales, *Corros. Sci.* 53 (2011) 3899–3913.
- [97] M. Migahed, M. Hegazy, A. Al-Sabagh, *Corros. Sci.* 61 (2012) 10–18.
- [98] S. Pournazari, M. Moayed, M. Rahimizadeh, *Corros. Sci.* 71 (2013) 20–31.
- [99] X. Li, G. Mu, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1254–1265.
- [100] L. Larabi, O. Benali, S. Mekelleche, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1371–1378.
- [101] I. Obot, N. Obi-Egbedi, S. Umoren, *Corros. Sci.* 51 (2009) 276–282.
- [102] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3446–3452.
- [103] K. Khaled, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2905–2916.
- [104] G. Gece, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981–2992.
- [105] R. Fuchs-Godec, V. Doleček, *Colloids Surf. A* 244 (2004) 73–76.
- [106] K. Khaled, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6523–6532.
- [107] T. Libin, M. Guannan, L. Guangheng, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2251–2262.
- [108] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, N. Al Himidi, H. Hannache, *Mater. Chem. Phys.* 105 (2007) 1–5.
- [109] S. Alaa, *Spectrochim. Acta* 58 (2002) 1831–1837.
- [110] J. Anaconda, T. Martell, I. Sanchez, *J. Chin. Chem. Soc.* 50 (2005) 375–378.
- [111] S. İlhan, H. Temel, M. Şekerci, *Synt. React. Inorg. Met-Org. Chem.* 32 (2002) 1625–1634.
- [112] H. Temel, B. Ziyadanoğullari, H. Alp, I. Aydın, F. Aydın, S. İlhan, *Russ. J. Coord. Chem.* 32 (2006) 282–286.
- [113] M. Quraishi, R. Sardar, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 425–431.
- [114] A. Stoyanova, G. Petkova, S. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* 279 (2002) 1–6.
- [115] N. Obi-Egbedi, K. Essien, I. Obot, E. Ebenso, *Int. J. Electrochem. Sc.* 6 (2011) 913–930.
- [116] M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 155–164.
- [117] M. Amin, M. Ahmed, H. Arida, F. Kandemirli, M. Saracoglu, T. Arslan, M. Basaran, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1895–1909.
- [118] A. Ezeoke, O. Adeyemi, O. Akerele, N. Obi-Egbedi, *Int. J. Electrochem. Sc.* 7 (2012) 534–553.

- [119] Gaussian 03, Revision B.03, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M
- [120] C. g̃retir, G. Bereket, J. Mol. Struct.488 (1999) 223-231.
- [121] S. Zhang, W. Lei, M. Xia, F. Wang, J. Mol. Struct.732 (2005)175-182.
- [122] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, J. Chem. Phys. 20 (1952) 722-725.
- [123] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, Corros. Sci. 73 (2013) 281–291.
- [124] W. Li, L. Hu, S. Zhang, B. Hou, Corros. Sci. 53 (2011) 735–745.
- [125] N. Khalil, Electrochim. Acta 48 (2003) 2635-2640.
- [126] K. Sayın, D. Karakas\_, Corros. Sci. 77 (2013) 37–45.
- [127] S. Martinez, I. Stagljar, J. Mol. Struct. 640 (2003) 167–174.
- [128] M. Sudheer, A. Quraishi, Corros. Sci. 70 (2013) 161–169.
- [129] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, Corros. Sci. 57 (2001) 3-8.
- [130] D. Yadav, B. Maiti, M. Quraishi, Corros. Sci. 52 (2010) 3586–3598.
- [131] S. Martinez, Mater. Chem. Phys. 77 (2002) 97–102.
- [132] F. Zhang, Y. Tang , Z. Cao, W. Jing, Z.Wu, Y. Chen ,Corros. Sci . 61 (2012) 1–9.
- [133] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Tourir, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, Corros. Sci. 80 (2014) 442–452.
- [134] J. Hong, K. Zhen-Peng, L. Yan, Corros. Sci. 50 (2008) 865–871.
- [135] G. Gao, C. Liang, Electrochim. Acta, 52 (2007) 4554-4559.
- [136] D. Zhang, L. Gao, G. Zhou, Corros. Sci. 46 (2004) 3031-3040.

- [137] Y. Feng, S.Chen, Q .Guo, Y . Zhang, J. Electroanal. Chem. 602 (2007) 115-122.
- [138] F. Bentiss, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee, Corros. Sci. 44 (2002) 2271–2289.
- [139] M. Masoud, M. Awad, M. Shaker, M. El-Tahawy, Corros. Sci. 52 (2010) 2387–2396.
- [140] M. Quraishi, R. Sardar, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 425–431.
- [141] M. Ozcan, F. Karadag, I. Dehri, Acta Physico-Chimica Sinica 24 (8) (2008) 1387-1392.
- [142] M. Sahin, G. Gece, E. Karei, S. Bilgic, J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 809-815.
- [143] R. Parr, P. Chattaraj, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1854–1855.
- [144] I.B. Obot, Z. Gasem, Corros. Sci. 83 (2014) 359–366.
- [145] K. Ramya, R. Mohan, A. Joseph, J. Taiwan. Inst. Chem. 45 (2014) 3021–3032.
- [146] H. Zhao, X. Zhang, J.Lin, H. Hud, L.Qianshu, Corros. Sci. 83 (2014) 261–271.
- [147] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A. Benjelloun, M. Ebn Touhami, Corros. Sci. 68 (2013) 223–230.
- [148] I. Obot , N. Obi-Egbedi, Corros. Sci. 52 (2010) 657–660.
- [149] V. Sastri, J. Perumareddi, Corros. Sci. 53 (1997) 671–678.
- [150] K. Zhang, B. Xu, W. Yang, X. Yin, Y. Liu, Y. Chen, Corros. Sci. 90 (2015) 284–295.
- [151] H. Ju, Z. Kai, Y. Li, Corros. Sci. 50 (2008) 865–871.
- [152] C. Shuangkou, H. Bai, L.Yuanzhi, Y. Wang, Z. Jianfang, Int. J. Electrochem. Sci. 9 (2014) 5400 – 5408.
- [153] I. Ahamad, M. Quraishi , Corros. Sci. 51 (2009) 2006–2013.

***CHAPITRE IV***  
***ETUDE DE L'INFLUENCE DE***  
***L'HYDRODYNAMIQUE***



## IV. Etude de l'influence de l'hydrodynamique

Vu l'application des inhibiteurs dans divers domaines, l'étude de l'influence de l'hydrodynamique sur la formation et la tenue du film est incontournable. En effet, ce paramètre conditionne considérablement le transport de masse à l'interface, et il est responsable des contraintes de cisaillement, plus ou moins importantes, suivant l'écoulement au niveau de la surface active.

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier les cinétiques des réactions électrochimiques en changeant les concentrations des espèces et donc les potentiels d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réaction en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst [1].

### IV.1. Les inhibiteurs et l'hydrodynamique

En général, l'effet de la vitesse est défavorable aux performances d'un inhibiteur de corrosion, et particulièrement lorsque des régimes turbulents sont atteints. Cependant, dans certains environnements, il arrive que de faibles vitesses soient favorables à l'efficacité de l'inhibiteur [2-4].

En 1942, Levich est le premier à développer la théorie décrivant le transport de masse vers une électrode à disque tournant (EDT) [5, 6]. L'hypothèse de Levich repose sur un état de surface du disque uniformément accessible, c'est-à-dire que tous les sites du disque décrivent une activité équivalente. Le critère de Levich est donné par la relation (1) :

$$i_L = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot S \cdot C \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \Omega^{-1/2} \quad (1)$$

$i_L$  : Densité de courant limite théorique ( $A \cdot cm^{-2}$ ).

S : Surface de l'électrode ( $cm^2$ ).

n : Nombre d'électrons échangés.

F : Constante de Faraday ( $69\,500\ C\ mol^{-1}$ ).

C : Concentration de l'espèce électroactive au sein de l'électrolyte ( $mol \cdot cm^{-3}$ ).

D : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ).

$\nu$  : Viscosité cinématique de la solution ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ).

$\Omega$  : Vitesse de rotation de l'électrode de travail ( $rad \cdot s^{-1}$ )

Le critère de Levich peut également s'exprimer sous forme adimensionnelle, en fonction de nombre de Reynolds  $R_e$  [7,8].

$$R_e = \frac{r^2 \Omega}{\nu} \quad (2)$$

L'estimation du nombre de Reynolds critique  $R_e^{crit}$  permet de prévoir le régime d'écoulement. Pour beaucoup d'auteurs, dans la configuration de l'EDT,  $R_e^{crit} \approx 10^5$  [7,8].

$R_e < R_e^{crit}$  : Régime laminaire

$R_e > R_e^{crit}$  : Régime turbulent

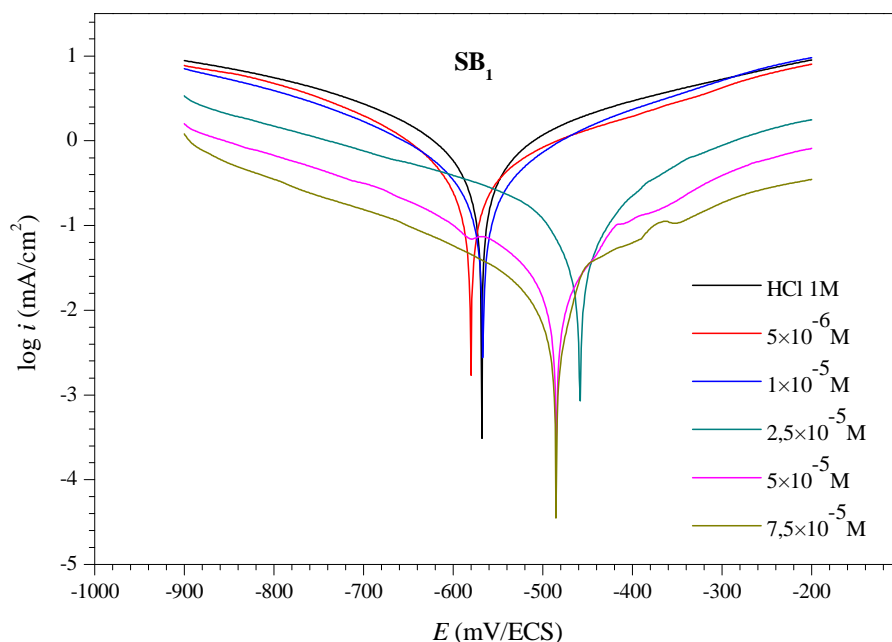
Tous les tests sont effectués sur une électrode de travail de diamètre égal à 0,5 cm. Pour un tel diamètre d'électrode et pour des vitesses de rotation d'électrode entre 500 et 2000 tr/mn, le nombre de Reynolds a été calculé (tableau. IV.1) indiquant que le type d'écoulement est laminaire.

Pour évaluer l'influence des conditions hydrodynamiques sur l'efficacité inhibitrice des azométhines testés SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>, des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier X38 dans HCl 1M à  $7,5 \cdot 10^{-5}$  M ont été effectués à différentes vitesses de rotation de 500 à 2000 tours par minute (tr/mn) de l'électrode après 30 minutes d'immersion à 25 °C.

#### IV.1.1. Etude électrochimique

##### IV.1.1.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence d'azométhine SB<sub>1</sub>, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à une vitesse de rotation de 500 tr/mn sont présentées sur la figure. IV. 1. On observe que les densités de courant cathodique et anodique diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur SB<sub>1</sub>.



**Figure IV.1.** Courbes de polarisation obtenues pour l'acier X38 après 30 minutes d'immersion dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur  $SB_1$ ,  $\Omega = 500$  tr/mn,  $25^\circ\text{C}$ .

Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel cathodique et anodique ( $B_c$  et  $B_a$ ), l'efficacité d'inhibition  $EI_p$  (%) et le taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations de  $SB_1$  en milieu HCl 1M à une vitesse de rotation  $\Omega = 500$  tr/mn sont données dans le tableau. IV.1.

**Tableau. IV.1.** Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbe de polarisation pour différentes concentrations et à une vitesse de rotation  $\Omega = 500$  tr/mn d'azomethine  $SB_1$  pour la corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M à  $25^\circ\text{C}$ .

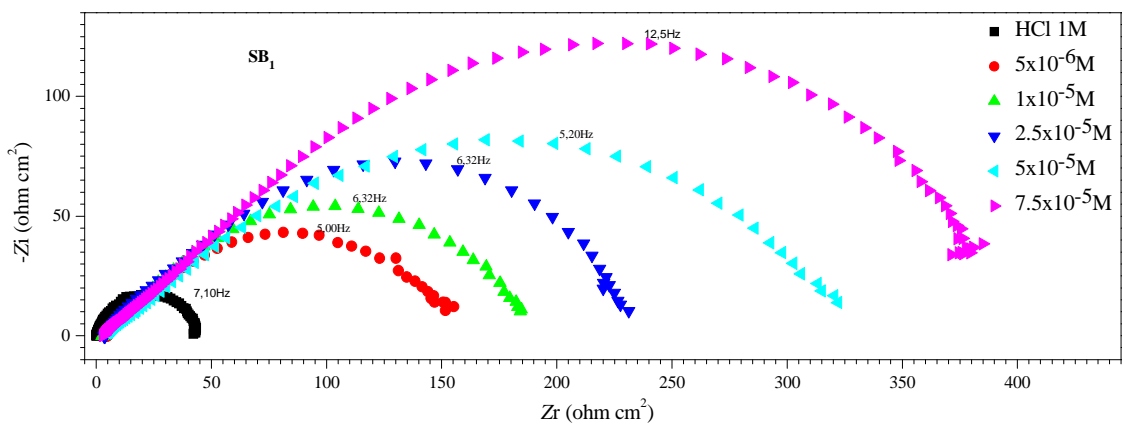
Inhibiteur	$C$ (M)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$B_a$ (mV/dec)	$-B_c$ (mV/dec)	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$EI_p$ (%)	$\theta$
	Blanc	568,0	141,0	130,1	0,3775	-	-
$SB_1$	$5 \times 10^{-6}$ M	582,3	121,3	181,3	0,1077	71,47	0,71
	$1 \times 10^{-5}$ M	561,4	142,5	140,9	0,0952	74,78	0,74
	$2,5 \times 10^{-5}$ M	458,3	150,0	144,4	0,0717	81,00	0,81
	$5 \times 10^{-5}$ M	484,7	190,9	179,8	0,0582	84,58	0,84
	$7,5 \times 10^{-5}$ M	485,0	120,0	128,4	0,0509	86,51	0,86

L'analyse des résultats obtenus révèle que:

- Les valeurs de potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  du  $\text{SB}_1$  deviennent plus anodiques avec une différence de potentiel inférieure à 85 mV ( $\Delta E < 85\text{mV}$ ), ce qui confirme toujours le caractère mixte de l'inhibiteur [9].
- La diminution de la densité des courants des branches anodiques et cathodiques est observée avec l'accroissement de la concentration. Les branches cathodiques présentent un palier de diffusion, quelque soit la concentration d'inhibiteur  $\text{SB}_1$ .
- Le pouvoir inhibiteur augmente avec la concentration en  $\text{SB}_1$ , il atteint une valeur de 86.51 % à  $7,5 \times 10^{-5}\text{M}$ . Cette dernière est inférieure à celle obtenue pour  $\Omega = 0$  tr/mn ( $E_{\text{I}_p} \% = 95,99 \%$  à  $7,5 \times 10^{-5}\text{M}$ ).

#### IV.1.1. 2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédance électrochimique de Nyquist de l'acier X38 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteurs  $\text{SB}_1$  sont représentés sur la figure IV.2 à une vitesse de rotation de  $\Omega = 500$  tr/mn, enregistrés au potentiel de corrosion après 30 minutes d'immersion à 25 °C.



**Figure IV.2.** Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenues pour l'acier X38 dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur  $\text{SB}_1$ ,  $\Omega = 500$  tr/mn à 25 °C.

Les paramètres électrochimiques déduits de la technique des impédances électrochimiques (SIE) sont présentés dans le tableau .IV.2.

**Tableau. IV.2.** Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour différents concentrations et à une vitesse de rotation  $\Omega = 500$  tr/mn d'inhibiteur SB<sub>1</sub> pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 25°C.

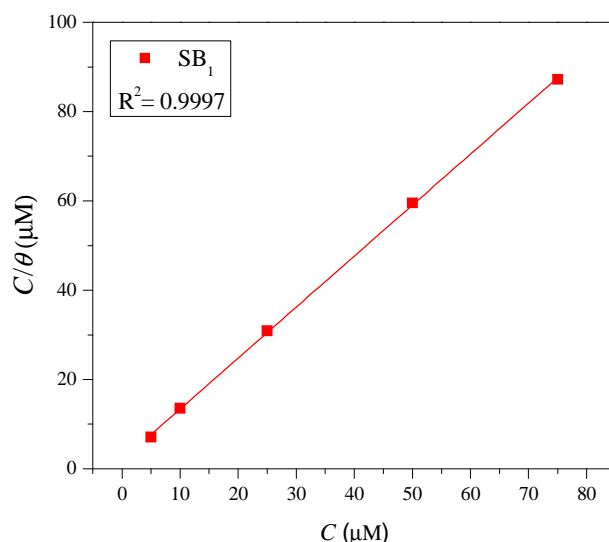
Inhibiteur	C (M)	R <sub>e</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	EI <sub>SIE</sub> (%)
	Blanc	0,190	43,91	510,76	-
SB <sub>1</sub>	5x10 <sup>-6</sup>	4,01	171,68	185,50	74,42
	1x10 <sup>-5</sup>	2,32	196,91	127,95	77,70
	2,5x10 <sup>-5</sup>	3,54	246,45	102,23	82,18
	5x10 <sup>-5</sup>	4,63	345,44	88,64	87,28
	7,5x10 <sup>-5</sup>	8,54	401,20	79,37	89,05

- Selon le tableau IV.2, on peut noter que les valeurs de la résistance de transfert de charge (R<sub>ct</sub>) augmentent en fonction de la concentration alors que les valeurs de la capacité de la double couche (C<sub>dl</sub>) diminuent.
- L'efficacité inhibitrice EI<sub>SIE</sub> (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur SB<sub>1</sub>.

#### IV.1.2. Isotherme d'adsorption

Les valeurs du taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations de SB<sub>1</sub>, obtenues à partir des courbes de polarisation (Tableau. IV.1) ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption de l'inhibiteur SB<sub>1</sub>.

Le tracé de  $C/\theta$  en fonction de la concentration (C) de l'inhibiteur SB<sub>1</sub> est linéaire (figure. IV. 3) indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur SB<sub>1</sub> sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M se fait selon le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>) est proche de 1 (>0.9997), confirmant la validité du modèle choisi.



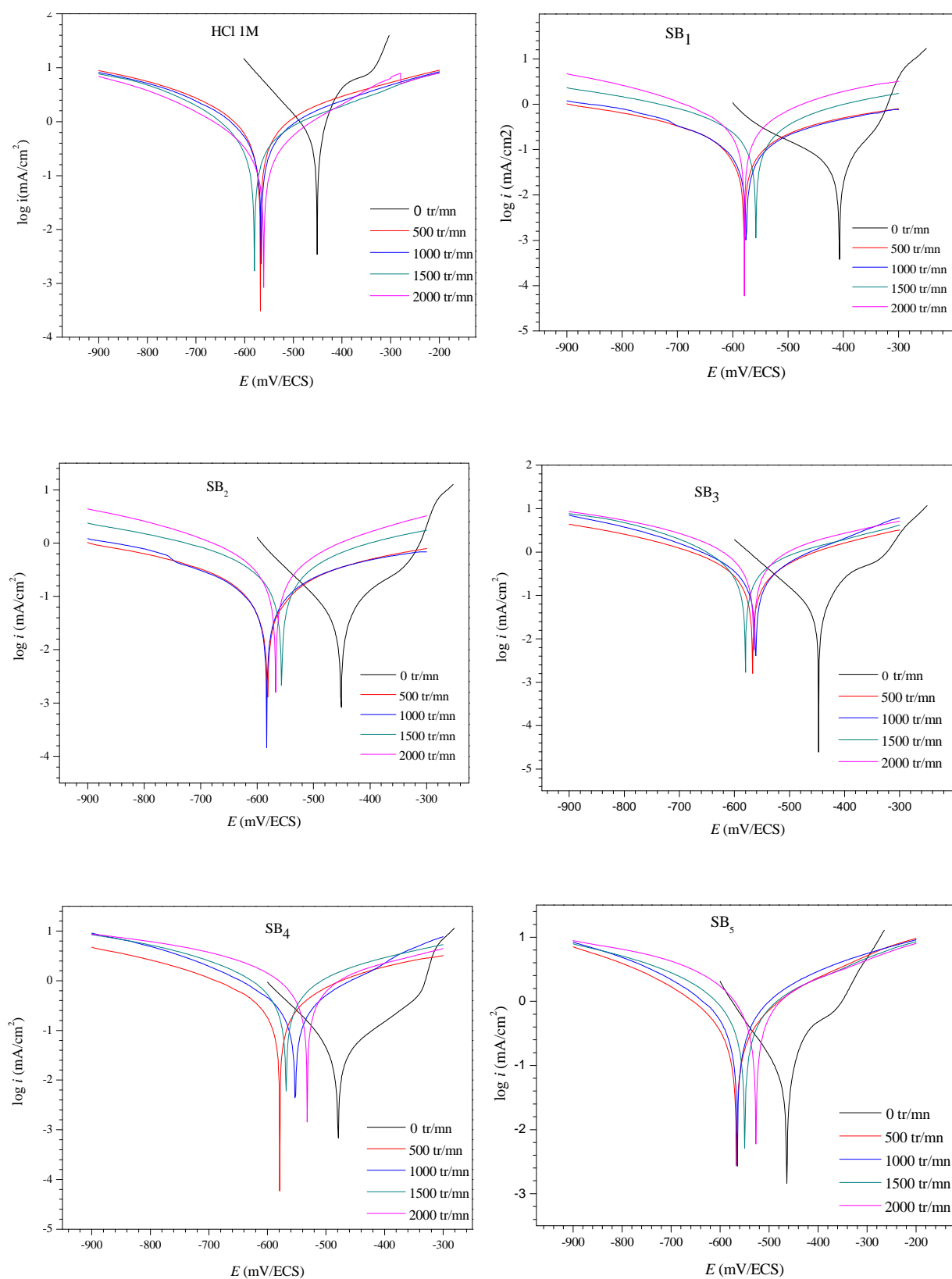
**Figure. IV.3.** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X38 dans HCl 1M en présence de SB<sub>1</sub> à une vitesse de rotation  $\Omega = 500$  tr/mn, à 25°C.

Les valeurs de la constante d'équilibre du processus d'adsorption  $K_{ads}$  et l'énergie libre  $\Delta G_{ads}^0$ , calculées à partir de l'isotherme de Langmuir à 25°C sont respectivement égales à  $0.5222 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}$  et  $-30.487 \text{ kJ/mole}$ . La valeur négative de  $\Delta G_{ads}^0$  et la grande valeur de  $K_{ads}$  indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [9].

## IV.2. L'effet de la vitesse de rotation sur l'efficacité inhibitrice des azométhines SB<sub>1</sub> – SB<sub>5</sub> sur l'acier X38 en milieu HCl 1M

### IV.2.1. Courbes de polarisation

La figure .IV.4 représente les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier X38 dans une solution HCl 1M après 30 minutes d'immersion à différentes vitesses de rotation et en présence des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  à 25 °C. Les paramètres électrochimiques tirés à partir de ces courbes sont donnés dans le tableau .IV.3.



**Figure. IV.4.** Courbes de polarisation de la corrosion d'acier X38 dans HCl 1M en absence et en présence des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>  $7,5 \cdot 10^{-5}$  M à différentes vitesses de rotation.

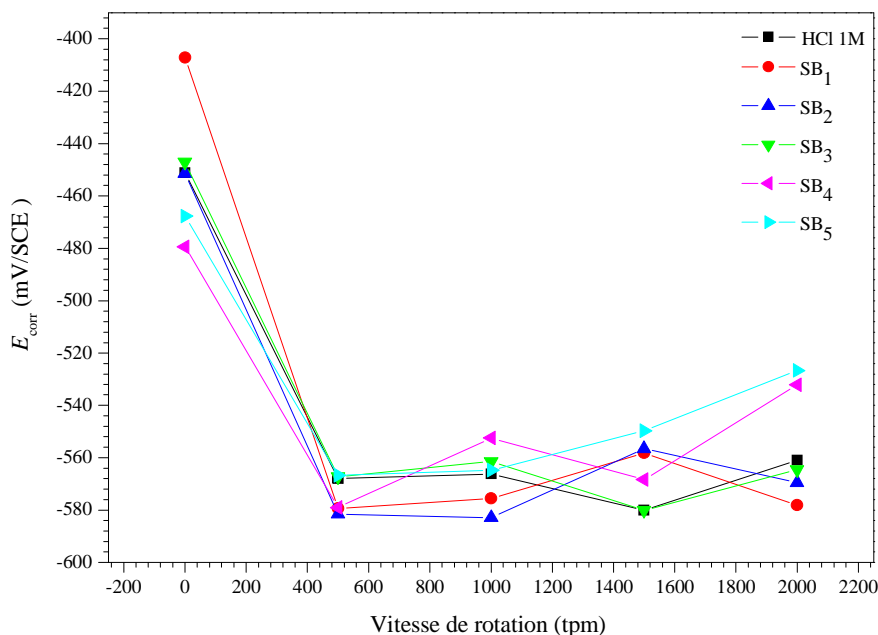
L'examen de cette figure montre un déplacement de potentiel de corrosion vers le sens cathodique en fonction de la vitesse de rotation.

**Tableau .IV.3.** Paramètres électrochimiques obtenu à partir des courbes intensité-potentiel de l'acier X38 dans HCl 1M à différentes vitesse de rotation.

Inhibiteurs	$\Omega$ (tr/mn)	Nombre de Reynolds	$-E_{\text{corr}}$ (mV/SCE )	$i_{\text{corr}}$ (mA .cm <sup>-2</sup> )	EI <sub>p</sub> (%)
Blanc	0	0	451,1	0,4460	-
	500	937	568,0	0,3775	-
	1000	1873	566,2	0,3498	-
	1500	2810	580,1	0,2964	-
	2000	3746	560,9	0,2592	-
SB <sub>1</sub>	0	0	407,2	0,0179	95,99
	500	937	579,4	0,0509	86,51
	1000	1873	575,6	0,0635	81,84
	1500	2810	558,2	0,0699	76,41
	2000	3746	578,1	0,0740	71,45
SB <sub>2</sub>	0	0	451,4	0,0323	92,76
	500	937	581,5	0,0568	84,95
	1000	1873	582,9	0,0721	79,38
	1500	2810	556,6	0,0829	72,03
	2000	3746	569,5	0,0877	66,16
SB <sub>3</sub>	0	0	447,0	0,0397	91,10
	500	937	567,2	0,0645	82,91
	1000	1873	565,7	0,0791	77,38
	1500	2810	580,1	0,0902	69,56
	2000	3746	564,6	0,1188	54,16
SB <sub>4</sub>	0	0	479,4	0,0429	90,38
	500	937	579,0	0,0675	82, 11
	1000	1873	552,5	0,0814	76,72
	1500	2810	568,4	0,0933	68,52
	2000	3746	532,1	0,1365	47,33
SB <sub>5</sub>	0	0	467,7	0,0522	88,30
	500	937	566,7	0,0913	75,81
	1000	1873	564,8	0,1145	67,26
	1500	2810	549,7	0,1337	54,89
	2000	3746	526,7	0,1672	35,49



L'analyse de ces résultats montre un déplacement de potentiel de corrosion vers le sens cathodique en fonction de la vitesse de rotation (figure. IV.5).



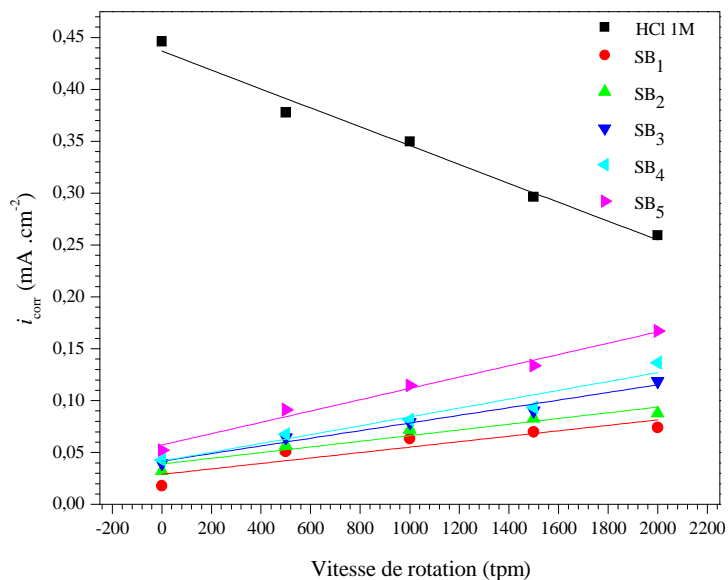
**Figure. IV. 5.** Le potentiel de corrosion de l'acier X38 dans la solution HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>- SB<sub>5</sub>  $5 \times 10^{-5} M$  à différentes vitesses de rotation, 25 °C.

Dans le cas de la solution HCl 1M (figure. IV.4), on constate que la densité de courant anodique et cathodique diminuent avec l'augmentation de la vitesse de rotation.

Dans les milieux acides le dégagement d'hydrogène est la réaction cathodique prédominante [10]. La diminution de la densité de courant des branches anodiques peut être attribuée à la formation des produits de corrosion sous flux hydrodynamique. Il a été rapporté que la présence d'oxygène dissous et d'ions  $H^+$  sur la surface du métal sous flux hydrodynamique entraîne la formation d'oxyde sur la surface, par conséquent, une diminution de la densité de courant anodique est observée [11, 12]. Les données du tableau .IV. 3 révèlent que la vitesse de corrosion diminue lorsque la vitesse de rotation augmente, de sorte qu'elle atteigne  $0,2592 \text{ mA} / \text{cm}^2$  à 2000 tr/mn au lieu de  $0,4460 \text{ mA} / \text{cm}^2$  à 0 tr/mn. Ce comportement a été observé par plusieurs auteurs dans le cas de l'acier dans une solution d'acide [11-13].

En présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>, la figure. IV.4. montre que la rotation de l'électrode a un effet négatif sur les courbes de polarisation. En effet, on observe l'augmentation des densités de courant anodique et cathodique en présence des azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> (figure.

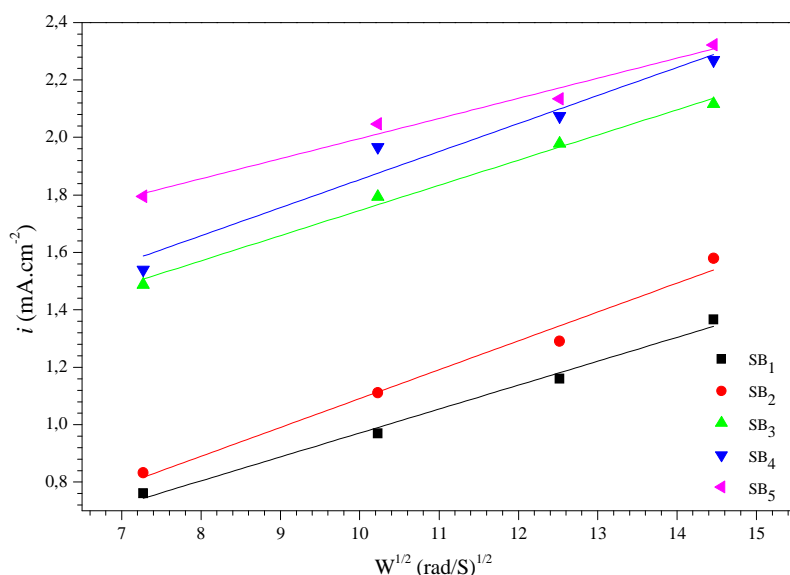
IV.6). Dans le domaine cathodique nous remarquons une augmentation de la hauteur du palier de courant avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. Cette évolution est en accord avec le contrôle diffusionnel de la réduction de l'oxygène dissous [7,8].



**Figure. IV.6.** Evolution de la densité de courant de corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>- SB<sub>5</sub> à différentes vitesses de rotation, à 25 °C.

La rotation de l'électrode a un effet considérable sur la performance des inhibiteurs SB<sub>1</sub>- SB<sub>5</sub> en rapport avec le transport de l'inhibiteur vers la surface. En effet, les conditions hydrodynamiques peuvent, soit augmenter le transport de masse d'ions métalliques (Fe<sup>2+</sup>) produits lors de la dissolution du métal de la surface de l'électrode à la solution et donc conduire à moins de complexe [Fe-Inh]<sup>2+</sup> formés sur l'électrode, soit séparer la couche adsorbée du complexe [Fe-Inh]<sup>2+</sup> formée à la surface métallique (désorption). Il s'agit d'un effet nocif pour les performances d'inhibition. [14-17]

Les tracés de la variation de la densité de courant de corrosion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ( $i = f(\Omega^{1/2})$ ) à E= -800 mV/ECS sont représentés sur la figure. IV.7.

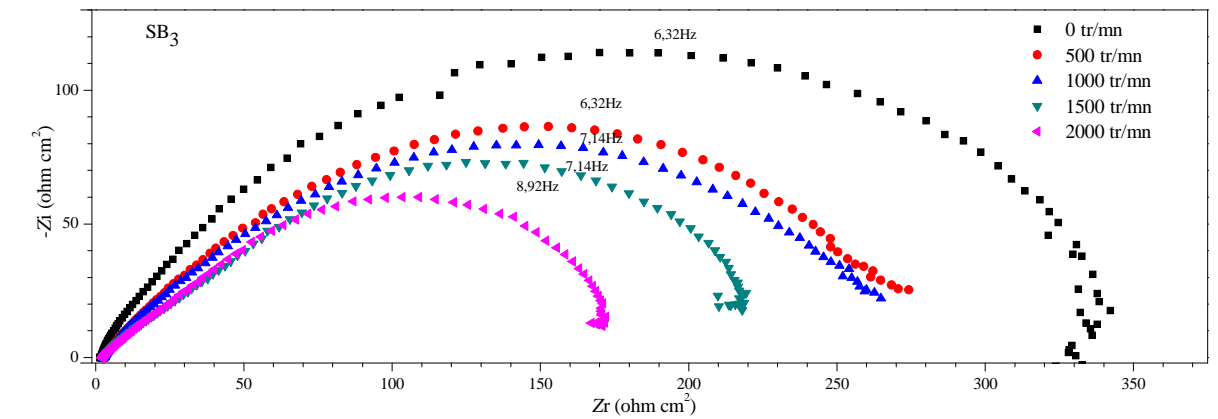
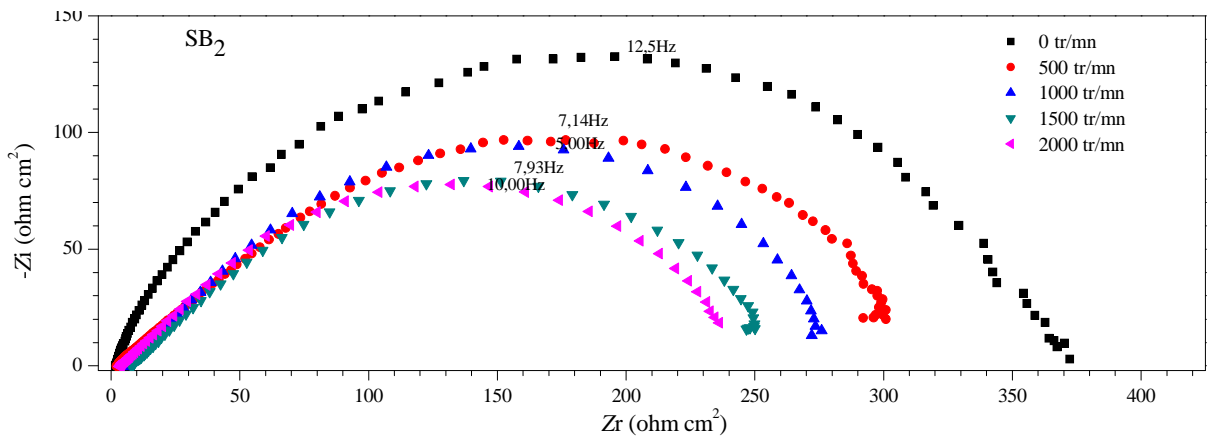
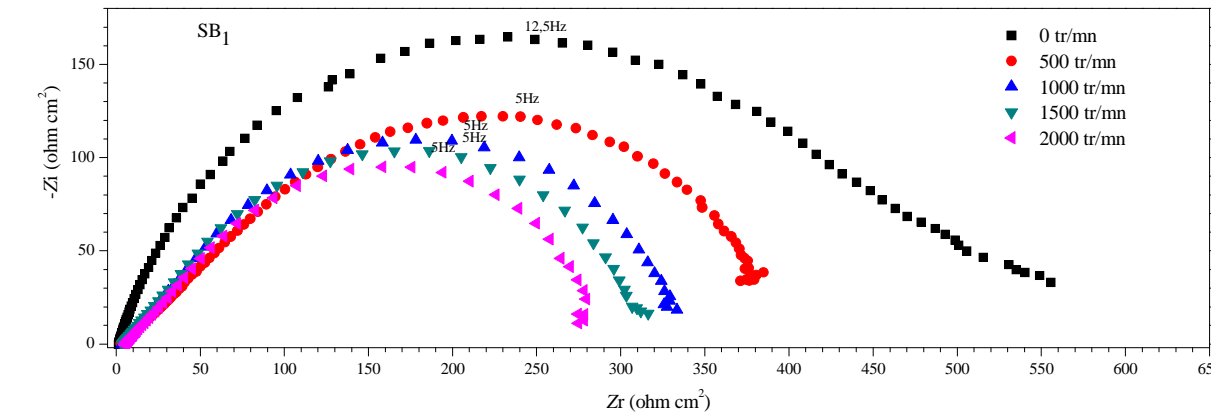
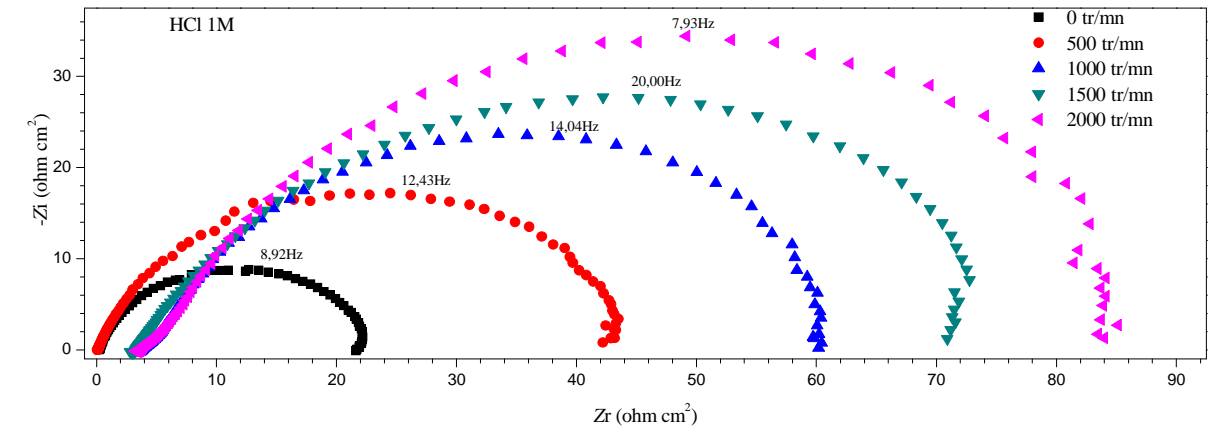


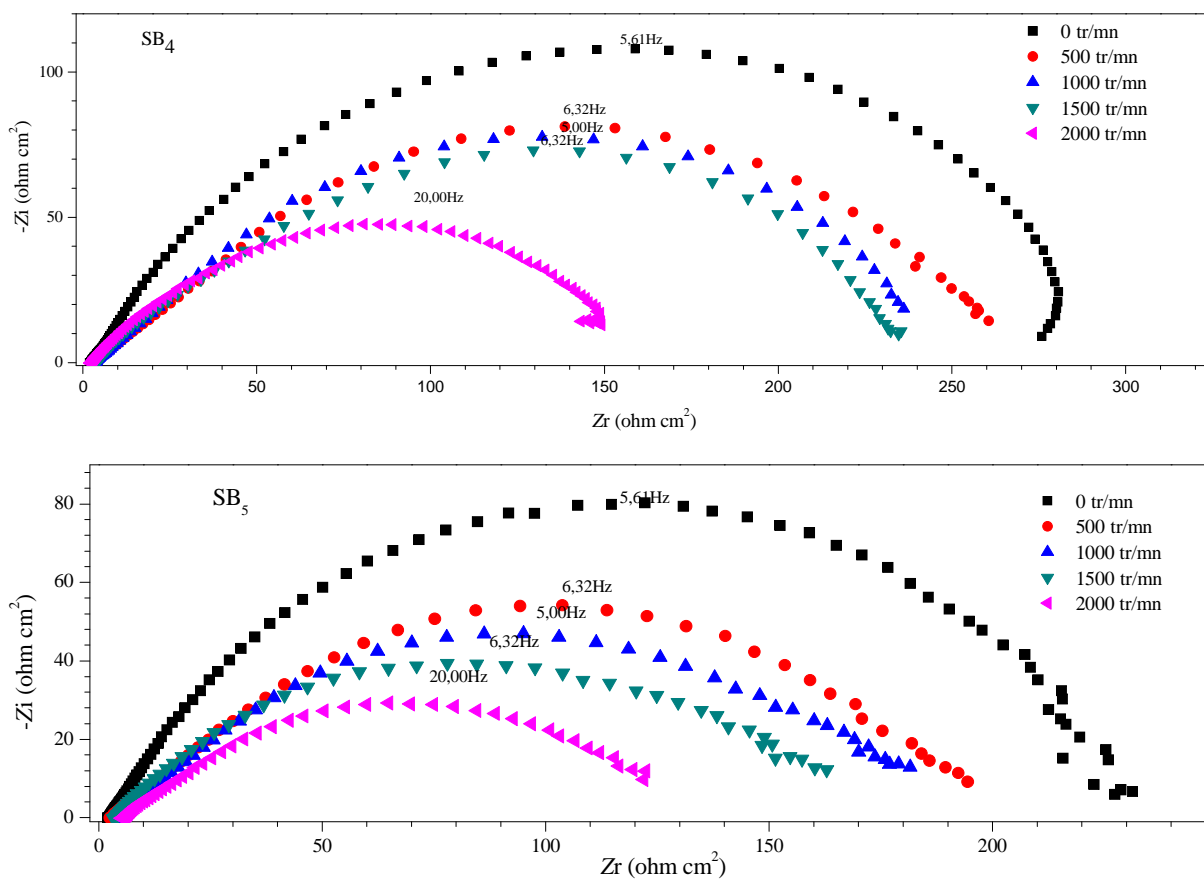
**Figure. IV.7.** Evolution de la densité du courant cathodique à  $E = -800 \text{ mV/ECS}$  en fonction de la vitesse de rotation.

Cette figure montre une variation linéaire, croissante qui peut être expliquée par une augmentation de l'offre de l'oxygène sur la surface métallique d'où le courant de réduction d'oxygène obéit à la loi de Levich [5, 6, 18].

#### IV.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance de l'acier représentés dans le plan de Nyquist, dans une solution HCl 1 M après 30 minutes d'immersion au potentiel libre de corrosion en absence et en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  à différentes vitesses de rotation et à 25°C sont illustrés dans la figure .IV.8.





**Figure .IV.8.** Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier X38 dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>  $7,5 \cdot 10^{-5}$  M à différentes vitesses de rotation et à 25°C.

Les paramètres électrochimiques et les valeurs de l'efficacité inhibitrice des composés azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> correspondant aux différentes vitesses de rotation sont rapportées dans le tableau .IV.4.

**Tableau .IV.4.** Paramètres d'impédance électrochimique à différentes vitesses de rotation pour l'acier X38 en absence et en présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>- SB<sub>5</sub> 7,5x10<sup>-5</sup>M dans HCl 1 M à 25°C.

Inhibiteurs	$\Omega$ (tr/mn)	$R_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ ( $\mu$ F cm <sup>-2</sup> )	$EI_{SIE}$ (%)
Blanc	0	0,13	20,05	890,350	-
	500	0,19	43,91	1057,26	-
	1000	5,02	55,25	1067,44	-
	1500	4,24	68,49	1162,47	-
	2000	4,75	80,66	1316,11	-
SB <sub>1</sub>	0	3,20	525,7	24,23	96,18
	500	8,54	401,2	79,37	89,05
	1000	7,03	330,0	120,63	83,25
	1500	6,84	315,9	252,03	78,31
	2000	8,76	292,1	363,42	72,38
SB <sub>2</sub>	0	2,24	375,1	53,52	94,65
	500	7,28	305,8	84,80	85,64
	1000	8,55	278,5	142,94	80,16
	1500	5,86	251,9	301,01	72,81
	2000	10,63	245,3	432,76	67,11
SB <sub>3</sub>	0	3,40	350,1	71,96	94,27
	500	4,01	282,2	94,04	84,44
	1000	3,49	275,8	183,87	79,96
	1500	5,89	229,9	346,31	70,20
	2000	5,21	176,7	497,88	54,35
SB <sub>4</sub>	0	3,32	295,1	96,18	93,20
	500	12,31	278,8	132,59	84,25
	1000	6,20	263,0	201,81	78,99
	1500	5,77	236,6	395,89	71,05
	2000	3,16	156,5	598,51	48,46
SB <sub>5</sub>	0	3,03	230,5	123,14	91,30
	500	4,48	188,8	200,81	76,71
	1000	5,31	182,1	323,86	69,65
	1500	5,60	155,1	442,52	55,84
	2000	5,96	126,7	661,46	36,33

Dans la solution agressive HCl 1M (figure. IV.8), le mouvement hydrodynamique modifie la taille des boucles capacitives de Nyquist. On observe que le diamètre des demi-cercles croît en augmentant la vitesse de rotation. Les valeurs de la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  et de la capacité de la double couche augmentent avec l'augmentation de la

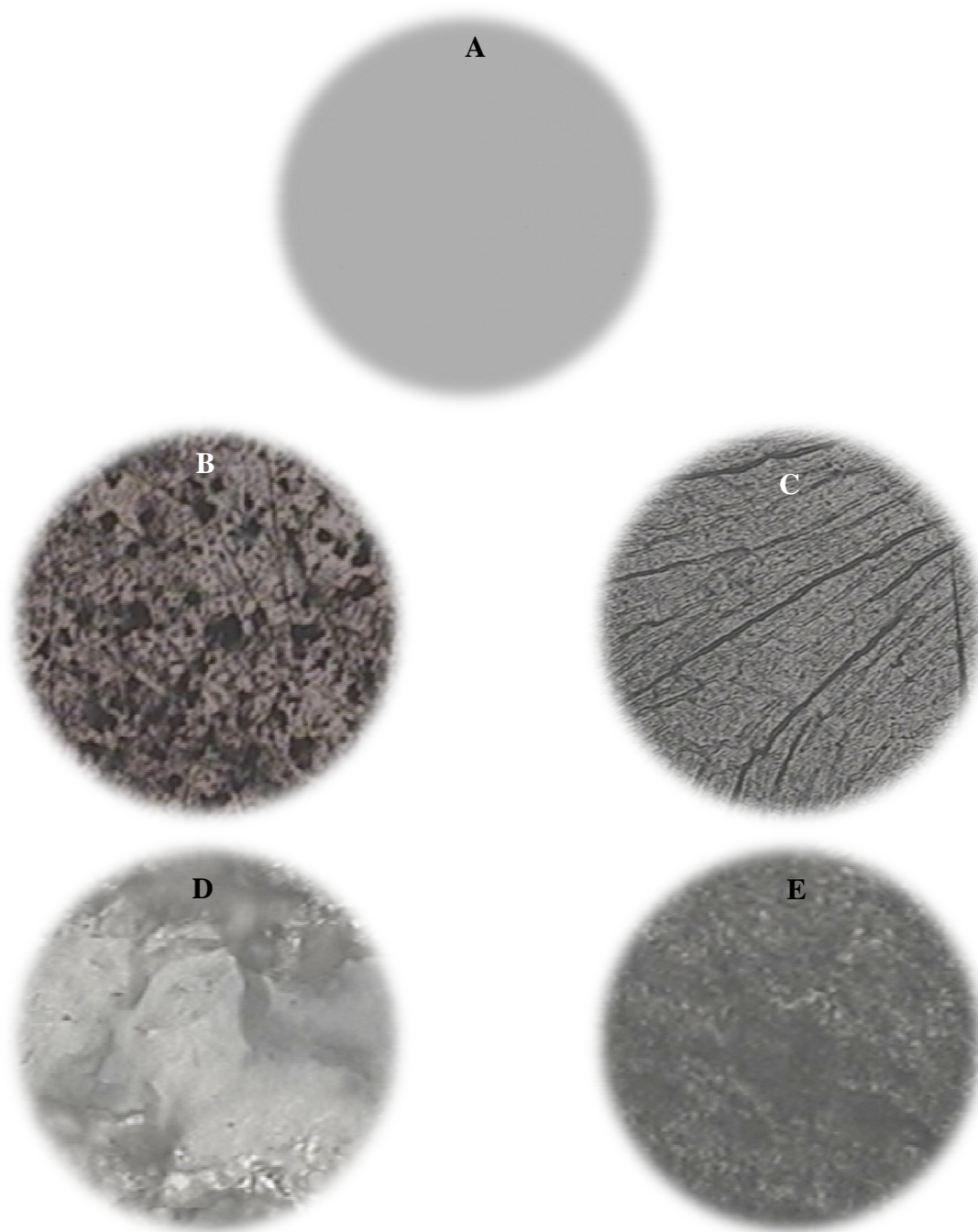
vitesse de rotation. Une augmentation de la vitesse de rotation donne lieu à la formation d'oxyde qui va encore augmenter la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  en réduisant la surface active totale. Selon le modèle de Helmholtz, une augmentation de la capacité de double couche est attribuée à la diminution de l'épaisseur de la couche diffuse [12, 14, 19].

En présence des inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>, les valeurs de la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  présentés dans le tableau .IV.4 montre que la contrainte de cisaillement peut désorber de manière significative les inhibiteurs SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> de la surface métallique. Une diminution de  $R_{ct}$  avec une augmentation de la vitesse de rotation de 0 à 2000 tr/min confirme ce phénomène. En outre, l'augmentation de la capacité de la double couche peut être une indication de la désorption de l'inhibiteur de la surface sous l'écoulement hydrodynamique [12,14, 20].

### IV.3. Observation de la surface par microscopie optique

Les surfaces des électrodes ont été observées macroscopiquement après 4 heures d'immersion dans la solution agressive HCl 1M en l'absence et en présence d'inhibiteur SB<sub>1</sub> à la concentration optimale  $7,5 \times 10^{-5} M$  aux vitesses de rotation 0 et 500 tr/mn (figure .IV.9).

Dans le cas de la solution désinhibée dans un état stagnant, on constate que la surface d'échantillon a été gravement corrodé (figure. IV. 9. (B)) par rapport à l'état initial (figure. IV. 9. (A)). Par contre, dans le cas de la rotation de l'électrode, la surface de l'acier est moins corrodée que celle en solution stagnante (l'effet de la corrosion sur la surface de l'électrode apparaît sous forme de traits liés à l'hydrodynamique) (figure. IV. 9. (C)). Alors que dans le cas de la solution inhibé (figure. IV. 9. (D et E)), la couche protectrice de l'acier est meilleure dans le cas de la solution stagnant.



**Figure. IV.9.** Photographies de la surface d'électrode après 4 heures d'immersion à 25°C: (A) l'acier avant immersion, (B) en l'absence d'inhibiteur dans la solution de HCl 1M, (C) en l'absence d'inhibiteur dans la solution de HCl 1M et à 500 tr/mn (D) en présence de  $7,5 \times 10^{-5}$  M d'inhibiteurs  $SB_1$  dans HCl 1 M, (E) en présence de  $7,5 \times 10^{-5}$  M d'inhibiteurs  $SB_1$  dans HCl 1 M et à 500 tr/mn. Avec un agrandissement 100.



**IV.4. Conclusion**

- La vitesse de corrosion de l'acier X38 en milieu agressif HCl 1M diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation. De plus, la contrainte de cisaillement induit par l'écoulement hydrodynamique entraîne la désorption de molécules inhibitrices de la surface de l'acier X38. La vitesse de rotation est défavorable à l'efficacité des inhibiteurs.
- Les courbes de polarisation montrent que les azométhines SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub> sont des inhibiteurs mixtes et qu'ils s'adsorbent sur la surface de l'acier X38 selon l'isotherme de Langmuir dans le milieu étudié.
- les observations par microscopie optique révèlent que la surface de l'acier X38 se corrode moins en solution corrosif HCl 1M sous l'écoulement hydrodynamique en absence d'inhibiteurs.

**IV.5. Références bibliographiques**

- [1] J. Bard, L. Faulkner, *Electrochimie – Principes, méthodes et applications*, Ed. Masson, Paris, (1983).
- [2] E. Hamner, Scope and importance of inhibitor technology, In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of Corrosion Engineers, pp.28-41, (1973).
- [3] M. Doubi, A. Dermaj, H. Ramli, D. chebabe, N. Hajaji , A. Srhiri, *Sci. Lib* , 5 (2013) 2111-4706.
- [4] A. Ettaqi, A. Irhzo, R. Daoudi, M. Zertoubi, *Afrique. Sci.* 1 (2005) 31– 53.
- [5] B. Levich, L. Landau. *Acta Physicochimica. URSS*, 17(1942) 42-54.
- [6] B. Levich. *Acta Physicochimica .URSS*, 19 (1944) 133-138.
- [7] G. Kear, B. Barker, K. Stokes, F. Walsh, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 1889–1898.
- [8] N. Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 2004.
- [9] M. Azghandi, A. Davoodi, G. Farzi, A. Kosari, *Corros. Sci.* 64 (2012) 44–54.
- [10] N. Ochoa, F. Moran, N. Pebere, B. Tribollet, *Corros. Sci.* 47 (2005) 593–604.
- [11] H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari, *Electrochim. Acta.* 54 (2008) 162–167.
- [12] A. Kosari, M. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, H. Moradi, *Corros. Sci.* 78 (2014) 138–150.
- [13] R. Lopes, G. Dominguez, J. Gonzalez, J. Uruchurtu, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 477 – 489.
- [14] X. Jiang, Y. Zheng, W. Ke, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2636–2658.
- [15] E. Oguzie, Y. Li, F. Wang, *J. Coll. Interf. Sci.* 310 (2007) 90-98.
- [16] P. Bommersbach, C. Alemany, M. Jean-Pierre, B. Normand, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 4011–4018.
- [17] R. Lopez-Sesenes, J. Rodriguez, G. Dominguez-Patiño, A. Martinez-Villafañe, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2 (2012) 77-85.
- [18] N. Ochoa, F. Moran, N. Pebere, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 487-493.
- [19] Y. Chen, W. Jepsen, *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 4453–4464.
- [20] A. Singh, M. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 152–160.

***CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES***

### Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a pour objectif l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier X38 par les composés organiques azométhines suivants: 1-(4-Méthoxyphénylimino) -1-(phénylhydrazono) - propan-2-one (**SB<sub>1</sub>**), 1-(4-Méthylphénylimino)-1-(phénylhydrazono) - propan-2-one (**SB<sub>2</sub>**), 1-(phénylimino)-1 (phénylhydrazono) -propan-2-one (**SB<sub>3</sub>**), 1-(4-Bromo phénylimino)-1 (phénylhydrazono) -propan-2-one (**SB<sub>4</sub>**) et 1-(4-Chlorophénylimino)-1 (phénylhydrazono) -propan-2-one (**SB<sub>5</sub>**) en milieux agressifs d'acide chlorhydrique 1M et d'acide sulfurique 0,5 M par différentes méthodes : la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et le traitement de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et optique. Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés a été établie. La géométrie des molécules d'inhibiteurs a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory). Les indices chimiques quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée ( $E_{\text{HOMO}}$ ), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée ( $E_{\text{LUMO}}$ ), le gap ( $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ), le moment dipolaire ( $\mu$ ), la dureté ( $\eta$ ), la mollesse ( $\sigma$ ) et la fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) de la molécule d'inhibiteur sont calculées. Cette étude a conduit aux résultats suivants :

- Les azométhines sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier X38 en milieux acides, même à très faible concentration. Ces inhibiteurs sont plus efficaces en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique, cela est dû probablement au fait que les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  s'adsorbent plus que les ions  $\text{Cl}^-$  sur la surface métallique. D'autre part, l'anion  $\text{Cl}^-$  facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. L'action inhibitrice de ces inhibiteurs dépend de leur concentration et de la substitution sur le cycle aromatique. L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que le **SB<sub>1</sub>** est l'inhibiteur le plus efficace, une efficacité inhibitrice de l'ordre de 97,5 % pour la concentration  $7,5 \times 10^{-5}$  M de **SB<sub>1</sub>** dans HCl 1M a été obtenue et elle évolue dans le sens suivant : **SB<sub>1</sub> > SB<sub>2</sub> > SB<sub>3</sub> > SB<sub>4</sub> > SB<sub>5</sub>**. Cette évolution est due à l'effet de la nature des substituant dans chaque composé : **-OCH<sub>3</sub> > -CH<sub>3</sub> > -H > -Br > -Cl**.
- Les courbes de polarisation montrent que les composés azométhines **SB<sub>1</sub>-SB<sub>5</sub>** sont des inhibiteurs mixtes dans les deux milieux étudiés.
- Le pouvoir inhibiteur des azométhines décroît avec la température dans la gamme de température étudiée 25°C – 55°C.

- L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier X38 en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir, les données thermodynamiques du processus d'adsorption ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) qui ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption montrent une adsorption physique et chimique sur la surface métallique dans les deux acides.
  - L'observation de la surface de l'acier X38 par MEB et microscope optique ont montré que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable qui limite la corrosion.
  - Une bonne corrélation entre les valeurs des indices  $\Delta E$ ,  $\mu$ ,  $\eta$  et  $\sigma$  et le pouvoir inhibiteur des composés étudiés a été observée. En effet la molécule SB<sub>1</sub> a la plus faible valeur du gap ( $\Delta E$ ) et présente une valeur élevée du moment dipolaire ( $\mu$ ) et la mollesse ( $\sigma$ ) la plus élevée (la dureté la plus faible), par conséquent cet inhibiteur (SB<sub>1</sub>) a une plus grande aptitude à s'adsorber à la surface métallique ce qui augmente donc son efficacité inhibitrice par rapport aux autres inhibiteurs étudiés.
  - Les conditions hydrodynamiques (induite par la rotation de l'électrode  $\Omega = 500-2000$  tr/min) diminuent l'efficacité inhibitrice par rapport à celle déterminée avec une électrode immobile (l'électrode fixe  $\Omega = 0$  tr/min).
- Comme perspective, nous envisagerons de faire les travaux suivants:
- L'étude du pouvoir inhibiteur de cette famille de produits dans d'autres milieux agressifs, alcalins et neutres ainsi que sur d'autres métaux tels que le cuivre, l'aluminium ...
  - La caractérisation de la surface des métaux par d'autres méthodes comme la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

## Résumé

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M par les composés organiques azométhines de type PhN=N-C (COCH<sub>3</sub>)=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Y {Y = OCH<sub>3</sub> (SB<sub>1</sub>), CH<sub>3</sub> (SB<sub>2</sub>), H (SB<sub>3</sub>), Br. (SB<sub>4</sub>) et Y = Cl (SB<sub>5</sub>)} a été effectuée en utilisant différentes techniques : la gravimétrie, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX. L'influence de la concentration du temps d'immersion et de la température ont été examinées et le mode d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface du métal a été mis en évidence en lui assignant l'isotherme appropriée et en déterminant les grandeurs thermodynamiques correspondantes. Le MEB a permis la visualisation d'une couche adhérente et stable à la surface de l'acier. En outre, les propriétés électroniques des molécules sont en bonne corrélation avec l'efficacité inhibitrice. L'influence de l'hydrodynamique sur les performances des inhibiteurs azométhines de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1M a été étudiée par des techniques électrochimiques et la microscopie optique.

**Mots clés :** Inhibiteur de corrosion, acier, azométhines, hydrodynamique.

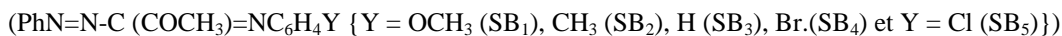
## Summary

The study of the corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl and 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acid medium by azomethine compounds PhN=N-C (COCH<sub>3</sub>)=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Y {Y = OCH<sub>3</sub> (SB<sub>1</sub>), CH<sub>3</sub> (SB<sub>2</sub>), H (SB<sub>3</sub>), Br. (SB<sub>4</sub>) et Y = Cl (SB<sub>5</sub>)} was carried out using different techniques : gravimetry, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (SIE) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with the EDX. The influence of concentration, immersion time and temperature were examined and the mode of adsorption of these inhibitors on the metal surface was highlighted by assigning appropriate isotherm and determining the inherent thermodynamic parameters. The SEM allowed the visualization of an adherent and stable layer on the surface of the steel. Furthermore, the electronic properties of the molecules have been correlated with their experimental inhibition efficiencies. The influence of the hydrodynamic performance of corrosion inhibitors azomethines for mild steel in 1M HCl were investigated by electrochemical and optical microscopy.

**Keywords:** Inhibitor of corrosion, steel, azomethine, hydrodynamic.

## المخلص

تحت دراسة فعالية تثبيط تآكل الفولاذ في وسط من حمض كلور الماء HCl (1 مول/ل) ووسط من حمض الكبريت H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5 مول/ل) بواسطة سلسلة من المركبات العضوية الأزوميتينية من النموذج :



وذلك بتطبيق التقنيات المختلفة الطريقة الوزنية (نقصان الكتلة) ومنحنيات الاستقطاب، مطياف الممانعة الكهروكيميائية (SIE) ومطياف المسح الإلكتروني (MEB) المزود بمحلل عنصري (EDX)، تم تبيان تأثير تركيز المثبط و المدة الزمنية لغطس الفولاذ ودرجة الحرارة كما تم توضيح ادمصاص المثبطات المدروسة على سطح المعدن مع ربطها بالمنحنيات المتساوية. الحرارة المعينة مع حساب المقادير الحرارية الديناميكية الموافقة.

مطياف المسح الإلكتروني أظهر طبقة لاصقة مستقرة على أسطح الفولاذ. إضافة إلى ذلك وجدان الخصائص الالكترونية للجزيئات في توافق جيد مع فعالية التثبيط. في النهاية درس تأثير العوامل الهيدروديناميكية على أداء المثبطات الأزوميتينية على تآكل الفولاذ في وسط من حمض كلور الماء HCl (1 مول/ل) باستعمال التقنيات الكهروكيميائية والطيفية الضوئية .

**كلمات مفتاحية :** مثبط التآكل ، فولاذ، مركبات أزوميتينية ، هيدروديناميك.