

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

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

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

OPTION : Génie Electrochimique

Par

Mme : BOUCHERIT LAMIA

Epouse

BEZZANE

Thème

**EFFET ANTI CORROSIF D'UNE DIAMINE AROMATIQUE ET DE SA BASE DE
SCHIFF SUR L'ACIER X52 EN MILIEU HCl 1M.**

Soutenu le : 08 / 05 / 2012

Devant le Jury

PRESIDENT	Pr. S.CHAFAA	Professeur	UFA. SETIF
RAPORTEUR	Pr. T. DOUADI	Professeur	UFA. SETIF
EXAMINATEUR	Pr. A.KAHOUL	Professeur	UFA. SETIF
EXAMINATEUR	Pr. D. ABDI	Professeur	UFA. SETIF

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier ALLAH qui m'a donné le courage pour réaliser ce modeste travail et le mener jusqu'au bout.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Electrochimie des Matériaux moléculaires et des Complexes (LEMMC) de l'université FERHAT ABBAS de Sétif.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, Mr T.DOUADI, Professeur de l'Université Ferhat ABBAS de Sétif, pour sa maturité scientifique, ses conseils pertinents et son aide précieuse lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie très chaleureusement Monsieur le Professeur S.CHAFAA le directeur du LEMMC. Pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions possibles.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

-Pr. S.CHAFAA Professeur à l'Université de Sétif qui me fait l'honneur de présider le jury de thèse.

- Pr. A. KAHOUL et Pr. D.ABDI Professeurs à l'U.F.A Sétif, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr B.SOUABAA, pour son dévouement et sa contribution à la partie calculs théoriques qui m'ont été les plus bénéfiques.

Mes camarades de laboratoire sont trop nombreux pour que je puisse tous les citer, c'est pourquoi je leur adresse globalement un grand merci pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont fait régner pendant ces années passées parmi eux.

Finalement, je remercie mes parents et mon époux pour leur support et leur présence, dans les brefs moments de découragement.

A

...TOUS

..... CEUX

..... QUI

..... ME

..... SONT

..... CHÈRS.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction generale	1
<u>CHAPITRE I : étude bibliographique.</u>	
I.A.GENERALITES	3
I.A.1.GENERALITES SUR LES AMINES	3
I.A.2.GENERALITES SUR LES LIGANDS BASES DE SCHIFF	3
a.Définition d'un ligand	3
b.Définition d'un ligand base de Schiff	3
c. Classification des ligands bases de Schiff	4
d.Applications des ligands bases de Schiff	5
I.B.NOTIONS THEORIQUE SUR LA CORROSION ET LA PROTECTION	6
I.B.1.LA CORROSION	6
I.B.1.1.Introduction	6
I.B.1.2.Définition de la corrosion	6
I.B.1.3.Différents processus de corrosion	7
a. Corrosion chimique	7
b. Corrosion électrochimique	7
c. Corrosion bactérienne	7
I.B.1.4.Différentes formes de corrosion	8
a. Corrosion généralisée	8
b. Corrosion localisée	8
b.1. Corrosion galvanique	8
b.2. Corrosion par piqûre	9
b.3. Corrosion intergranulaire	9

b.4. Corrosion érosion	9
b.5. Corrosion sous contrainte	10
b.6. Corrosion caverneuse	10
I.C.LA PROTECTION	10
I.C.1. Protection par revêtement	10
I.C.2. Protection par les inhibiteurs	11
a. Définition	11
b. Propriétés	11
c. Classes d'inhibiteurs	11
c.1.Les inhibiteurs organiques	11
c.2.Les inhibiteurs minéraux	12
c.3.Inhibiteurs classés selon le mécanisme d'action électrochimique	12
c.4.Inhibiteurs classés selon mécanisme d'action interfacial	13
a.Adsorption des molécules à la surface métallique	13
b.Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat	14
I.D. ADSORPTION ET CHIMIE DES SURFACES	14
I.D.1. Adsorption/Absorption	14
a. Les types d'adsorption	14
b. Les isothermes d'adsorption	15
b.1. Isotherme de Langmuir	15
a)Hypothèses de base	15
b)Tests de l'équation de Langmuir	16
b.2.Isotherme de Temkin	17
I.E.RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES HETEROCYCLES UTILISES COMME INHIBITEURS DE CORROSION EN MILIEU ACIDE	17

CHAPITRE II :METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.**METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES 28****II.A.METHODES D'ETUDES 28**

II.A.1.Spectroscopie infrarouge 28

II.A.2.Spectroscopie UV-Visible 28

II.A.3.Calorimétrie différentielle(DSC) 29

II.A.4.la chromatographie 29

❖ Chromatographie sur couche mince (C.C.M) 30

II.A.5.La Résonance Magnétique Nucléaire 30

II.B. METHODES D'ETUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION 31

II.B.1.La gravimétrie 31

II.B.2.Méthodes électrochimiques 32

a. Méthode stationnaire: courbes de polarisation 32

b. Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE) 33

b.1.Expression analytique de l'impédance électrochimique complexe 34

b.2.Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique 35

a) Réaction faradique (transfert de charges pur) 35

b)Diffusion 36

c)Adsorption à l'électrode 37

II.B.3.La microscopie à force atomique (AFM) 37

II.C.CONDITIONS OPERATOIRES 39

II.C.1.Spectroscopie UV-visible 39

II.C.2. Spectroscopie infrarouge 39

II.C.3.La résonance magnétique nucléaire RMN¹H 39

II.C.4. Chromatographie sur couche mince (CCM)	39
II.C.5. Point de fusion	39
II.C.6. Méthode des droites de Tafel	39
II.C.7. Méthode d'impédance électrochimique	40
II.C.8. Microscopie à force atomique (AFM)	40
II.D. REACTIFS, SOLVANTS ET ELECTROLYTE	40
II.D.1. Réactifs	40
II.D.2. Solvants	40
II.D.3. Matériel et solution pour la corrosion	41
a. Matériel	41
b. Solution agressive	42
<u>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS</u>	
SYNTHESE ET CARACTERISATION DU LIGAND BASE DE SCHIFF TETRADENTATES	43
III.A. SYNTHESE DU LIGAND (C₂₅H₂₀N₄)	43
❖ Mode opératoire	43
III.B. CARACTERISATION	44
❖ Caractérisation du ligand (C ₂₅ H ₂₀ N ₄)	44
III.C. DISCUSSION DES RESULTATS	48
III.C.1 Spectroscopie infrarouge	48
III.C.2. Spectroscopie ultra violette	48
III.C.3. Spectroscopie RMN ¹ H	48
III.C.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC ou ACD)	48
III.D. ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER X52 EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE 1M PAR LA BASES DE SCHIFF TETRADENDATES ET L'AMINE	49

III.D.1.Introduction	49
III.D.2.Etude comparative entre le ligand et l'amine en milieu HCl 1M	49
a.Influence de la concentration	50
a .1.Mesures chronopotentiométriques	50
a .2. Etude gravimétrique	52
a.3. Etudes électrochimiques	54
❖ Les courbes de polarisation	55
❖ La spectroscopie d'impédance électrochimique	61
a .4.Etude comparative	66
b.InfluenceIn de la température	68
III.D.3.Isotherme d'adsorption	72
III.D.4.Analyse AFM de la surface de la couche des inhibiteurs	76
CONCLUSION GENERALE	79
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	81

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut aussi provoquer des accidents aux conséquences graves et contribuer à la pollution de l'environnement.

Des études sur le coût de la corrosion ont été faites dans 11 pays industrialisés [1] et ont montré que le coût total de la corrosion est compris entre 2 et 4 % du P.N.B (produit national brut). Mais sur le coût total, 20 à 25 % des pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection.

Les conséquences de la corrosion ne se limitent pas à des coûts économiques, mais elles concernent également la santé (corrosion des alliages dentaires et des implants métalliques dans le corps), la sécurité (pannes de véhicules, rupture de structures, contamination des canettes de produits alimentaires), l'environnement (pollution des ports par les biocides, utilisation de peintures qui seront interdites par les nouvelles normes), ...etc.

Les recherches effectuées sur la protection des aciers contre la corrosion ont montré qu'un grand nombre d'inhibiteurs efficaces sont des espèces organiques contenant dans leurs structures des éléments tels que l'azote, l'oxygène et le soufre. Les bases de Schiff et les amines dont les domaines d'application sont très variés ont donné satisfaction en milieu acides. Vu leurs propriétés chimiques (pouvoir complexant et adsorbant élevé), ces types de composés sont étudiés et examinés. La structure notamment la nature des substituants (présence de groupements électrodonneurs) et la longueur de chaîne carbonée affectent l'efficacité inhibitrice des composés cités dans les milieux acides chlorurés.

Le projet de ce mémoire repose sur l'étude de l'effet anti corrosif d'une diamine aromatique et sa base de SCHIFF et comporte trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à des rappels bibliographiques sur la corrosion, protection et lutte contre la corrosion, notions théoriques sur les inhibiteurs de corrosion, et l'utilisation des bases de SCHIFF comme inhibiteurs.

Le second chapitre présente les méthodes d'analyses spectroscopiques utilisées ainsi que la description des conditions expérimentales de l'étude.

Enfin le dernier chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation du ligand base de Schiff tétradentates par les méthodes physico-chimiques usuelles(RMN,IR,UV-Vis) suivies de l'étude de l'activité inhibitrice de l'amine et sa base de SCHIFF sur la corrosion de l'acier X52 en milieu chlorhydrique 1M explicite l'analyse des résultats expérimentaux obtenus. Ce mémoire se termine par une conclusion générale.

CHAPITRE I

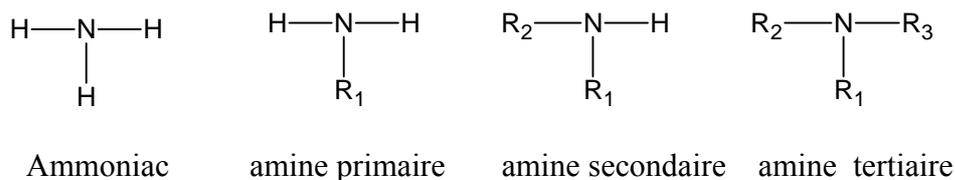
ETUDES

BIBLIOGRAPHIQUES

I.A.GENERALITES:

I.A.1.GENERALITES SUR LES AMINES :

Les amines sont des composés azotés dérivés de l'ammoniac qui portent des substituants alkyles au lieu de substitution hydrogènes. Les amines sont divisées en amine primaires, secondaires et tertiaires selon que l'atome d'azote est lié à un, deux ou trois atomes de carbone :



R_1 , R_2 et R_3 peuvent être identiques ou différents ; si l'un deux au moins est un groupe aryle il s'agit d'une amine benzénique « on dit aussi aromatique » chacune de ces catégories possède ses propres propriétés ; ainsi il sera facile de déprotoner ou protoner les amines primaires ou secondaires, de façon générale, on peut dire que les amines sont des bases fortes [2,3].

I.A.2.GENERALITES SUR LES LIGANDS BASES DE SCHIFF :

a. Définition d'un ligand :

Les molécules ou atomes qui entourent l'atome central sont appelés des ligands (aussi appelés coordinats). Ces derniers connectés au centre métallique par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands peuvent être des ions constitués d'un seul atome (comme les ions halogénures : Cl^- , Br^- , I^-), des molécules neutres (comme l'eau H_2O ou l'ammoniac NH_3) ou des ions moléculaires (organiques : comme l'acétate CH_3COO^- ou minéraux comme l'ion phosphate PO_4^{3-}) [4].

b. Définition d'un ligand base de Schiff :

Un ligand base de Schiff est généralement obtenu par condensation d'une amine primaire sur des composés carbonyles comme les aldéhydes ou les cétones. Ainsi, la fonction résultante est appelée imine ou azométhine, caractérisant les bases de Schiff.

Notons que le mécanisme générant ces composés est donné sur la figure(I.1), le doublet libre porté par l'atome d'azote lui confère un caractère nucléophile très fort qui lui permet d'attaquer facilement les centres de faibles densité électronique tels que l'atome de carbone du groupement carbonyle et les ions des métaux de transition tels que

Zn (II),Cu(II),Cd (II), Ni(II),Co(II)... Il est à préciser que ces composés ont été synthétisés pour la première fois par H. Schiff en 1864 [5].

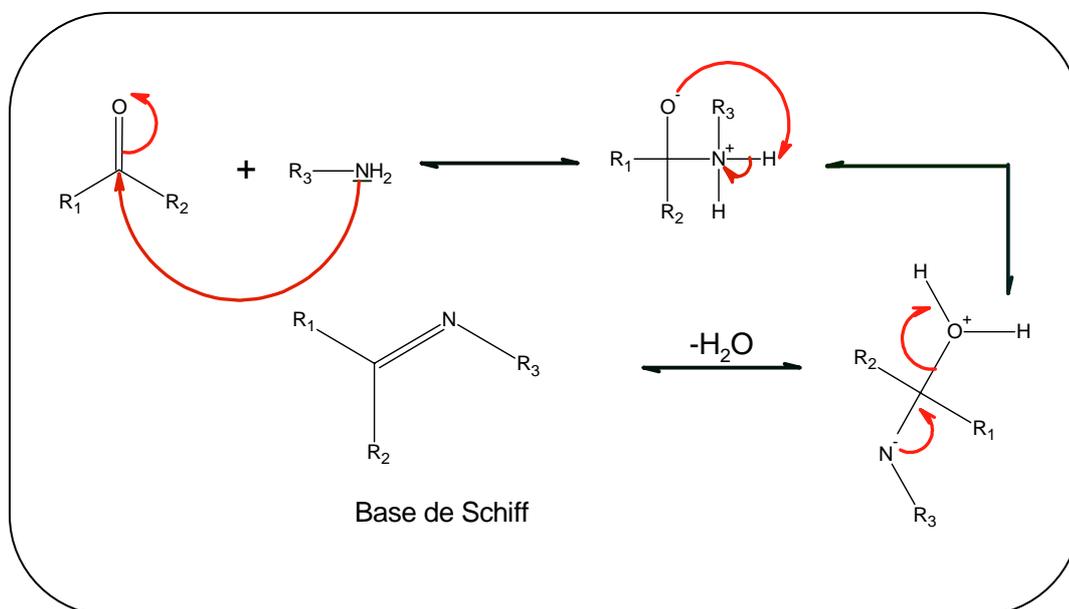


Fig.I.1: Mécanisme réactionnel de préparation d'une imine.

c. Classification des ligands bases de Schiff :

Les bases de Schiff sont classées suivant le nombre des dents qui les portent, pour cela on a les mono, bi, tri, tétra, pentadentates et polydentates.

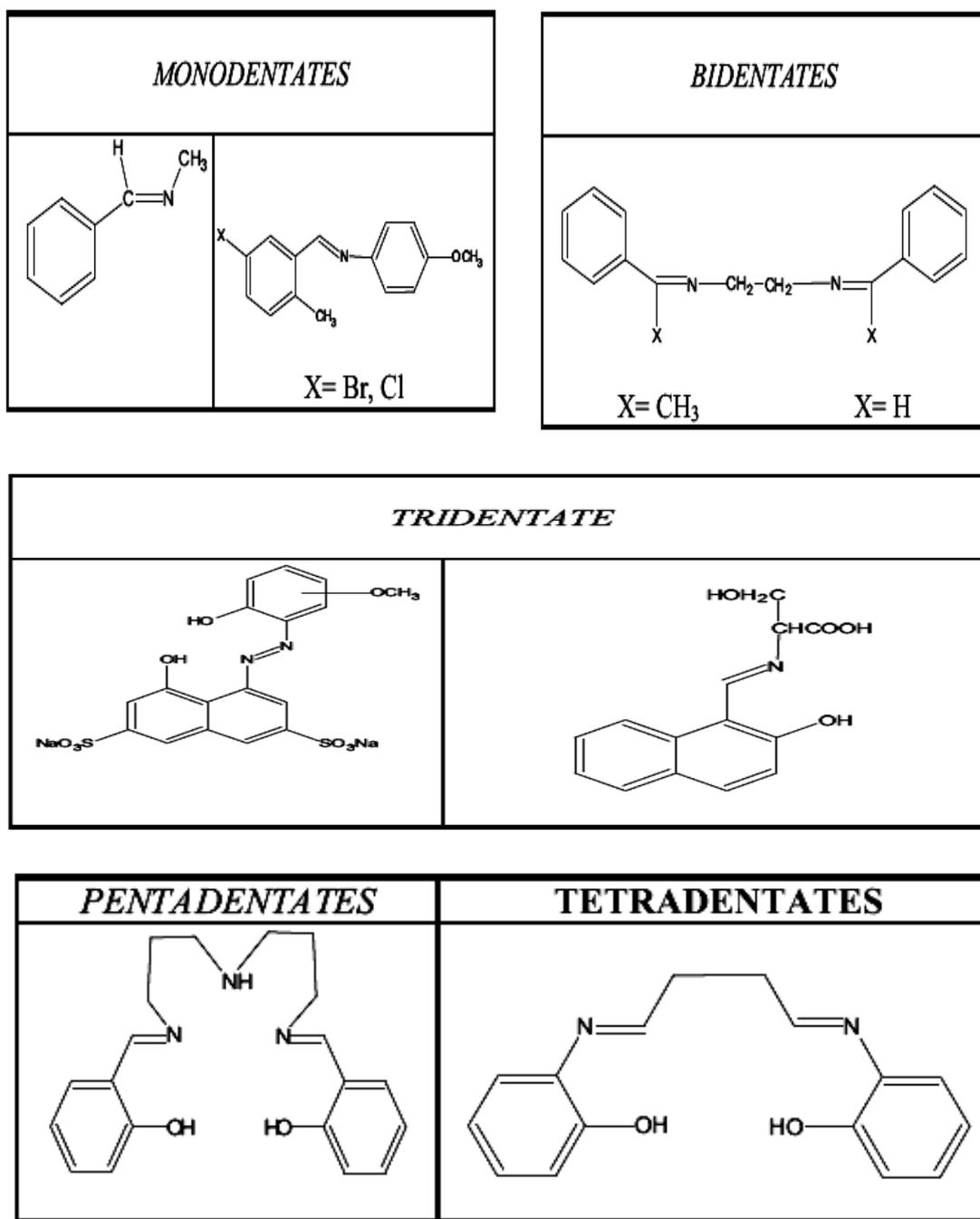


fig.I.2 : Différentes structures de ligands base de Schiff

d. Applications des ligands bases de Schiff :

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les bases de Schiff et leurs complexes sont exploités dans divers domaines, parmi les quels on cite leurs utilisations comme :

- ❖ activités biologique (activité antifongique, antibactérienne) [6].
- ❖ dans le domaine de la chimie analytique (titrage, précipitation et séparation des métaux dans les mélanges) [7,8].

- ❖ dans le domaine de catalyse. Effectivement, l'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools [9], oxydation des amines primaire [10].
- ❖ Applications dans le domaine pharmaceutique: vu les diverses propriétés de la fonction imine (C=N), elle est très connue dans le domaine pharmaceutique et utilisée comme un pont reliant le médicament et le porteur de médicament; en vue de la facilité de réduire cette fonction en milieu physiologique et donc la simple libération du médicament. S. Chirani et coll. [11], ont fait réagir le 2-amino thiazole avec un dérivé de benzaldéhyde, formant une base de schiff sous forme d'un monomère ; qui après copolymérisation est utilisé comme un médicament et vu que la fonction iminique peut être facilement hydrolysée en milieu physiologique donnant encore une fois le 2-amino thiazole qui est le médicament de base et qui sera dans ce cas libéré facilement.

I.B.NOTIONS THEORIQUES SUR LA CORROSION ET LA PROTECTION :

I.B.1.LA CORROSION :

I.B.1.1.Introduction :

Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin. La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physico-chimique avec leur environnement, entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.). Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion [12].

I.B.1.2. Définition de la corrosion :

La corrosion au sens large du mot, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau suite à des interactions physicochimiques avec l'environnement où il se trouve. Ce phénomène implique une consommation de matériau ou une dissolution d'un de ses composants.

La corrosion traduit en fait le retour des métaux à leur état thermodynamique le plus stable c'est la forme naturelle d'oxydes, de sulfures ou de carbonates des différents métaux [13,14].

I.B.1.3. Différents processus de corrosion :

On peut distinguer trois types de corrosion : Corrosion chimique, électrochimique et bactérienne.

a. Corrosion chimique :

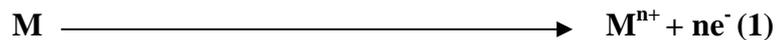
C'est la dégradation des métaux par l'environnement à une température supérieure à 500 °C. On distingue deux types de dégradation :

- ❖ La corrosion sèche qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O₂, SO₂, H₂O) à haute température.
- ❖ La corrosion chaude qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par les sels ou métaux fondus (Na₂SO₄ par exemple).

b. Corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique est le type le plus fréquent mais aussi le plus dangereux pour les métaux [15]. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif, conduisant à la formation d'une pile électrochimique. La tendance d'un métal à se corroder dans un électrolyte conducteur implique deux réactions distinctes :

- ❖ La dissolution du métal, au cours de laquelle les atomes du réseau métallique passent en solution cédant des charges négatives [16].



- ❖ La réduction d'une espèce oxydante qui se trouve dans le milieu :



c. Corrosion bactérienne :

Dans ce type d'attaque les micro-organismes peuvent intervenir dans la corrosion d'une ou de plusieurs façons [17] :

- ❖ Action directe sur les taux de réaction anodique ou cathodique.
- ❖ Modification de la résistance des films métalliques par leur métabolisme ou leurs produits.
- ❖ Création de milieux corrosifs.
- ❖ Croissance et multiplication des micro-organismes avec création des cellules électrochimiques à la surface des métaux.

I.B.1.4. Différentes formes de corrosion :

a. Corrosion généralisée :

Elle se produit uniformément sur toute la surface considérée et se traduit par diminution d'épaisseurs par unité de temps ou par une perte de poids par unité de surface et par unité de temps [18].

b. Corrosion localisée :

Les différentes formes de corrosion localisée sont habituellement dues à la détérioration locale d'une très fine couche protectrice appelée "couche passive " formée à la surface d'un métal par sa réaction avec le milieu environnant.

Il existe de nombreuses formes de corrosion localisée parmi les quelles on cite les cas les plus souvent rencontrés :

b.1. Corrosion galvanique :

La corrosion galvanique ou bimétallique se produit lorsque deux métaux ou alliages métalliques sont en contact dans un environnement assurant un milieu électrolytique formant ainsi une pile accélérant la corrosion de l'un des deux métaux, le métal ou l'alliage le moins noble fera office d'anode pendant la réaction de corrosion [19].

La figure (I,3) illustre schématiquement un exemple de cette forme de corrosion.

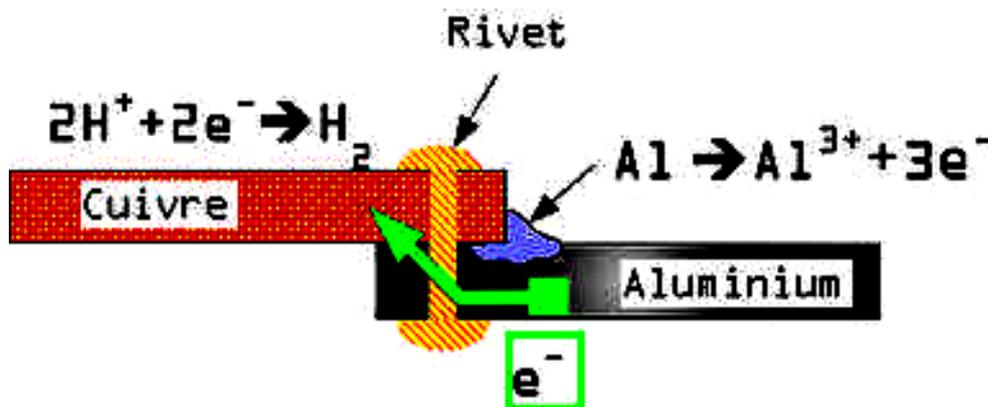


Fig.I.3. Exemple de la corrosion galvanique par assemblage de tôles d'aluminium et de cuivre.

b.2. Corrosion par piqûre :

La corrosion par piqûre est produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

la figure (I,4) présente une piqûre de corrosion provoquée par les chlorures. Ces piqûres de corrosion peuvent se développer rapidement et peuvent finir par perforer intégralement la surface métallique [20]. Ce qui laisse à dire que c'est la forme de corrosion la plus dangereuse car elle est difficilement réparable.



Fig.I.4. Piqûres de corrosion dues aux chlorures.

b.3. Corrosion intergranulaire :

Elle se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains de matériaux. L'exemple le plus connu consiste à l'appauvrissement du chrome aux limites de grains de l'acier inoxydable austénitique, les limites des grains deviennent anodiques par rapport aux grains enrichis de chrome. Le rapport des surfaces anodiques et cathodiques favorise la corrosion galvanique des joints de grains [17].

b.4. Corrosion érosion :

Cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique.

Le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion [17].

b.5. Corrosion sous contrainte :

Elle est définie comme un processus de développement de fissures sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif [18]. Une fissuration du métal dû à cette forme de corrosion est présentée sur la figure (I,5).

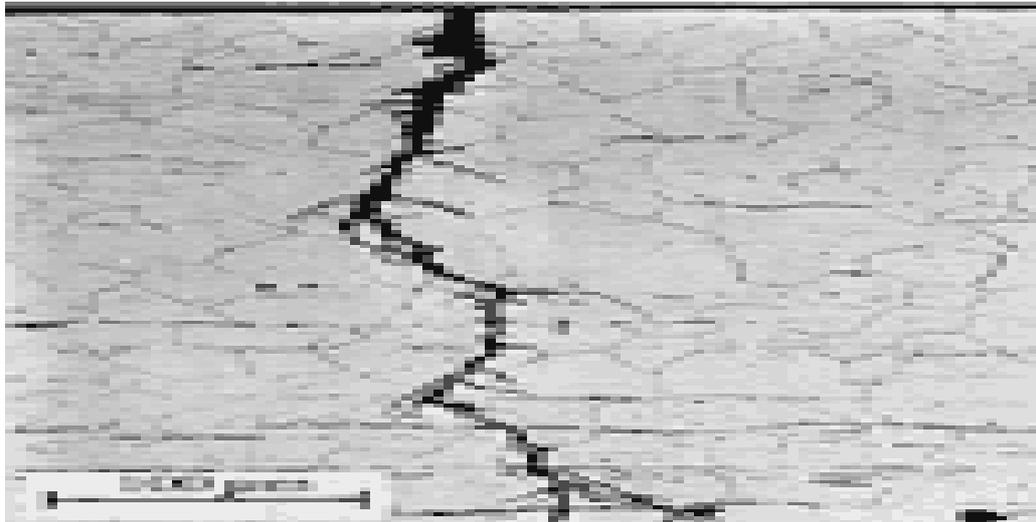


Fig.I.5. Exemple de la corrosion sous contrainte.

b.6. Corrosion caverneuse :

Cette forme est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et dans d'autres endroits peu accessibles à l'oxygène [21].

I.C. LA PROTECTION :

I.C.1. Protection par revêtement :

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide des revêtements [22], qui peuvent être :

- ❖ Des revêtements métalliques (anodiques ou cathodiques)
- ❖ Des revêtements non métalliques (peintures, matières plastiques, ...)
- ❖ Des oxydes protecteurs.

I.C.2. Protection par les inhibiteurs :

a. Définition :

Selon l'association nationale de corrosion d'ingénieries (NACE), 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 [23].

b. Propriétés :

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères [24]. Il doit:

- ❖ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique.
- ❖ Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- ❖ Etre stable aux températures d'utilisation.
- ❖ Etre efficace à faible concentration.
- ❖ Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- ❖ Etre peu onéreux.

c. Classes d'inhibiteurs :

Il n'existe pas de critères uniques pour classer les inhibiteurs. Parmi les classements possibles, on peut différencier les inhibiteurs selon :

1. Leur nature chimique : minéraux ou organiques.
2. Mécanisme d'action électrochimique : inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes.
3. Le mode d'action et mécanisme d'interface : adsorption ou formation d'un film.

c.1. Les inhibiteurs organiques :

L'utilisation des inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [25]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore et le soufre.

Les groupements fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont :

- ❖ Le radical amine (-NH₂)
- ❖ Le radical mercapto (-SH)
- ❖ Le radical hydroxyl (-OH)
- ❖ Le radical carboxyl (-COOH)

Ces inhibiteurs agissent par :

- Adsorption à la surface (cas des composés aminés et soufrés).
- Neutralisation ou alcalinisation du milieu corrosif.
- Formation d'un film protecteur à la surface d'un métal.
- Hydrophobisation de la surface du métal.

c.2. Les inhibiteurs minéraux :

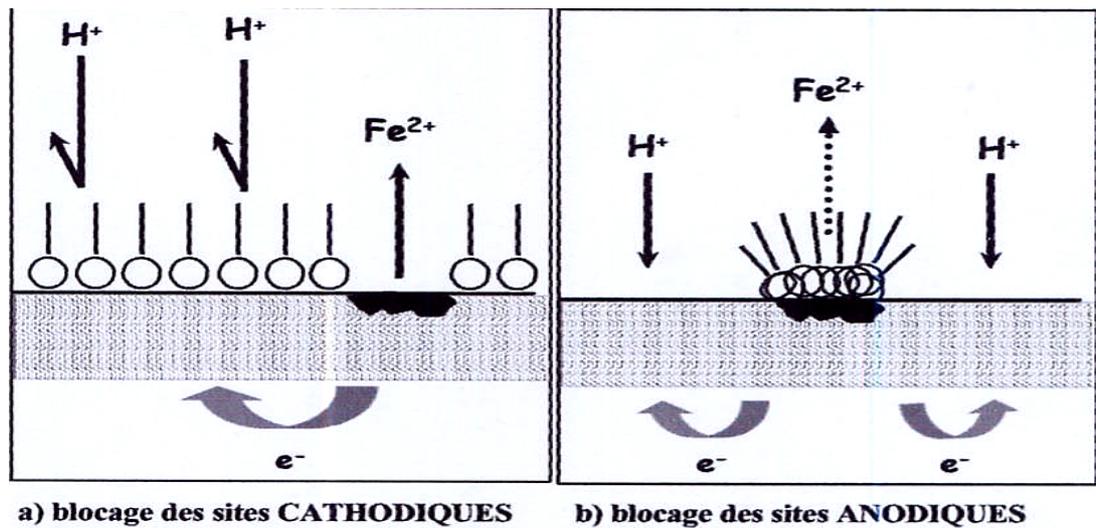
Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les inhibiteurs se dissocient en solution et leurs produits de dissociation assurent les phénomènes d'inhibition (anions, ou cations).

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels que les chromates, les molybdates, les phosphates et les silicates. Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et (CaCl₂, CaCO₃) ceux qui forment les sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH⁻) [26].

c.3. Inhibiteurs classés selon le mécanisme d'action électrochimique :

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège d'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide) [21] figure (I,6). Donc le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas des deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction anodique, il est appelé inhibiteur anodique.

De la même façon, on distingue des inhibiteurs cathodiques et des inhibiteurs mixtes, ces derniers agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique [27].



FigI.6. Formation des couches barrières a) cathodiques b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques dans le cas d'une étude en milieu acide[28].

c.4. Inhibiteurs classés selon mécanisme d'action interfacial :

C'est le troisième critère de classement des inhibiteurs qui les différencie à partir de leur mode de fixation à la surface métallique.

a. Adsorption des molécules à la surface métallique :

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et les molécules se trouvant à proximité.

Deux principaux types d'interactions sont distingués 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 [29].

❖ L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées, trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentes.
- Les forces polaires, résultant de présence de champ électrique.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyles ou amines.

- ❖ La chimisorption au contraire consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car elle sont basées sur des énergies de liaison plus importantes.
- ❖ Les électrons proviennent en grande majorité de doublets non appariés des molécules inhibitrices tels que l'azote, l'oxygène, le soufre et le phosphore. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées.
- ❖ La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.
- ❖ La meilleure efficacité généralement constatée pour les inhibiteurs chimisorbés provienne essentiellement de l'énergie d'adsorption plus élevée, donc une molécule plus fortement fixée à la surface métallique [25].

b. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat :

L'inhibition ici, appelée également inhibition "d'interphase" traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteurs [30,31]. Ils sont incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple), ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de ce fait une faible porosité et une bonne stabilité.

I.D. ADSORPTION ET CHIMIE DES SURFACES :

I.D.1. Adsorption/Absorption :

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide. Dans le cas où il y a pénétration dans la masse on parle d'absorption ou insertion.

Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbât, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant.

a. Les types d'adsorption :

Selon les valeurs des énergies de liaisons adsorbant/adsorbât on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont unis dans le tableau (I,1) [32].

Tableau I.1. Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.

	<i>Adsorption chimique</i>	<i>Adsorption physique</i>
<i>Nature des interactions</i>	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant/adsorbât)	Liaisons faibles (forces de vanderwaals)
<i>Quantité adsorbée</i>	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
<i>Caractère de la surface</i>	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique	Plus ou moins homogène
<i>Caractéristique du phénomène</i>	Spécifique	Non spécifique
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Ne dépasse pas 50 kJ mol^{-1}	De 100 à 500 kJ mol^{-1}
<i>Vitesse d'adsorption</i>	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
<i>Réversibilité du phénomène</i>	Limitée	Très marquée
<i>Mobilité des espèces adsorbées</i>	Limitée	Très grande
<i>Influence de l'élévation de la température</i>	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

b. Les isothermes d'adsorption :

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration à température constante.

L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant/adsorbât et en particulier de la nature de l'espèce adsorbée et de la nature de la surface du solide.

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés et ils diffèrent par leurs conditions de validité.

b.1. Isotherme de Langmuir :

a) Hypothèses de base :

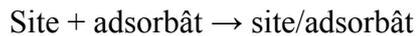
Les hypothèses de ce modèle sont :

- ❖ L'adsorption,
- ❖ Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène),
- ❖ Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbât,

- ❖ Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface,
- ❖ Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).

b) Tests de l'équation de Langmuir :

Lors de l'adsorption chimique le taux de recouvrement (θ) varie en fonction du temps et la réaction mise en jeu est la suivante :



La constante d'équilibre de cette réaction :

$$K = \frac{C_{adsorbât}^s}{C_{sl}^s \times C_{adsorbât}^b} \quad (1)$$

b : la phase massique.

sl : sites libres.

s : phase interfacielle.

Or la fraction des sites superficielles occupés (θ) est égale à la quantité adsorbée rapportée à la quantité maximale :

$$\theta = \frac{n_{adsorbée}}{n_m} = \frac{n_{adsorbât}}{n_{sl}^s + n_{adsorbât}^s} \quad (2)$$

Où n_m est le nombre de mole maximal qu'on peut adsorber sur la surface (monocouche au maximum).

De (1) et (2) :

$$\begin{aligned} \frac{\theta}{1-\theta} &= \frac{C_{adsorbât}^s}{C_{sl}^s} \Rightarrow k = \frac{\theta}{(1-\theta)C_{adsorbât}^s} \\ \Rightarrow \frac{\theta}{1-\theta} &= KC_{adsorbât}^s \quad (3) \end{aligned}$$

Et d'après la loi d'Arrhenius :

$$K = A \exp(-E_a/RT)$$

où A est une constante indépendante de la température et E_a est l'énergie d'activation

$$\Rightarrow \frac{\theta}{1-\theta} = AC_{adsorbant}^s \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

b.2. Isotherme de Temkin :

Les observations expérimentales ont amené les chercheurs à développer d'autres modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption. Temkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement due aux interactions entre particules adsorbées. Ce type d'isotherme est rencontré lorsque le taux de recouvrement (θ) varie linéairement avec la concentration (C) de l'inhibiteur. Selon Temkin l'énergie libre standard d'adsorption est inversement proportionnelle à θ et on a :

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_0 - f R T \theta \\ \Rightarrow \theta &= \frac{1}{f} \ln \frac{1 + bC}{1 + \exp(-f)} \end{aligned}$$

Où b est une constante et f un paramètre d'énergie défini par

$$f = \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G)}{d\theta}$$

I.E. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES HÉTÉROCYCLES UTILISÉS COMME INHIBITEURS DE CORROSION EN MILIEU ACIDE :

Un nombre important d'articles, de revues, d'autres ouvrages ont évoqué l'utilisation des composés hétérocycliques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide.

Parmi les travaux les plus synthétiques, il est important de présenter les travaux effectués dans notre laboratoire.

Ainsi, 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 acide en utilisant des composés hétérocycliques.

L'effet inhibiteur de deux bases de Schiff, 4,'4-bis (3-carboxaldéhyde thiophène) diphenyl éther diimino (L1) et 4,'4-bis (3-carboxaldéhyde thiophène) diphenyl éthane diimino

(L2) sur la corrosion de l'acier dans HCl 1M a été étudié par S.ISSAADI et coll[33]. En utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et les courbes de polarisation. Leurs résultats montrent que :

- ❖ Ces composés présentent des propriétés inhibitrices et leur efficacité augmente avec l'augmentation de la concentration.
- ❖ Ces composés sont des inhibiteurs mixtes .
- ❖ L'Adsorption des composés sur la surface de l'acier doux est spontanée et obéit à l'isotherme de Langmuir.

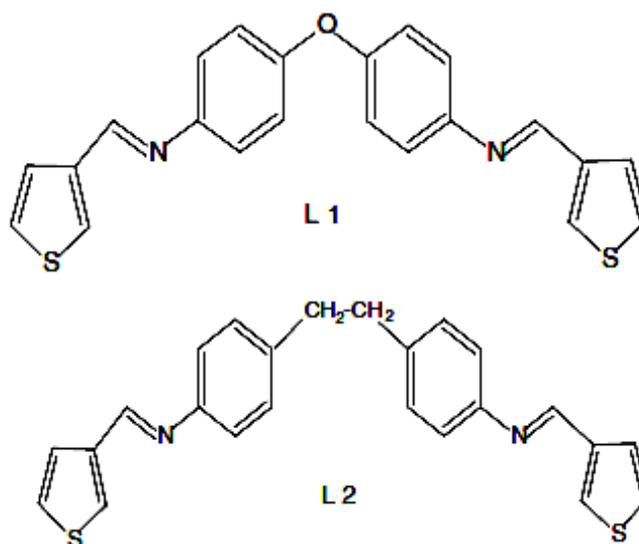


Fig.I.7. Structures de L 1 et L 2.

Hackerman a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice [34]. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote, incluant des composés hétérocycliques, comme la pyridine, quinoline et diverses amines ont révélé une bonne efficacité inhibitrice en milieux acides [35,36]. La substitution de l'atome d'hydrogène par un groupement méthyle dans la pyridine entraîne une nette augmentation de son action inhibitrice [37].

Les dérivés de la pyridazines (**A** et **B**) ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour la première fois par Hammouti et coll. [38]. Ils possèdent un excellent pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide. D'autres études ont été réalisées sur les pyridazines, cependant, ces composés restent peu étudiés [39,40].

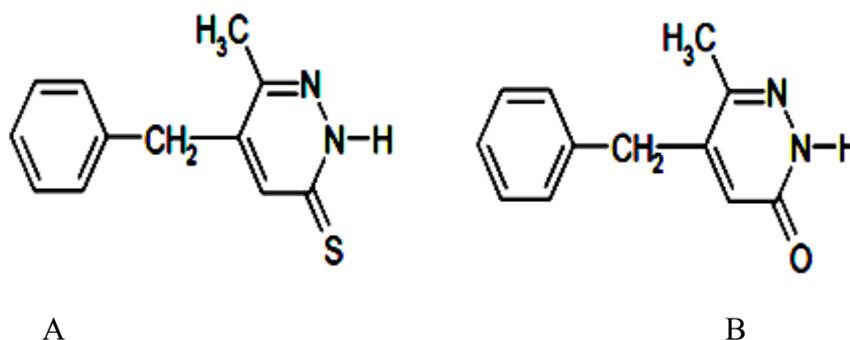


Fig.I.8. Structure des dérivés de la pyridazines (A et B).

L'étude de l'effet de l'addition de quelques triazines sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu H_3PO_4 2M a été effectuée par Bekkouch et coll. [41]. Il a été trouvé que le 6-azathymine est le meilleur inhibiteur de la série étudiée, atteignant une efficacité inhibitrice de l'ordre de 86% à une concentration de 10^{-3} M.

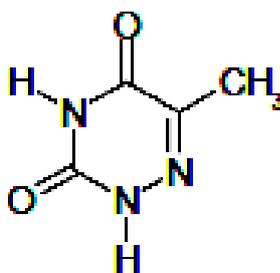


Fig.I.9. Structure de 6-azathymine.

Quelques composés pyrazoliques ont été synthétisés et testés comme inhibiteurs de corrosion pour le fer en milieu chlorhydrique molaire par Touhami et coll. [42].

Le 3,5-diméthylpyrazole s'est avéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 83% à 10^{-3} M.

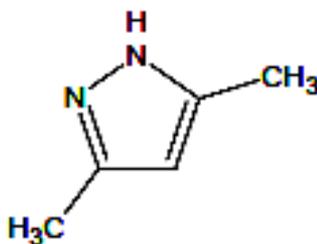


Fig.I.10. Structure de 3,5-diméthylpyrazole

L'influence du 2,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazoles ($n = 2, 3$ et 4) sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire a été étudiée par Mernari et coll. [43]. Le 2,5-bis(2-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazole s'est avéré le meilleur inhibiteur de cette famille.

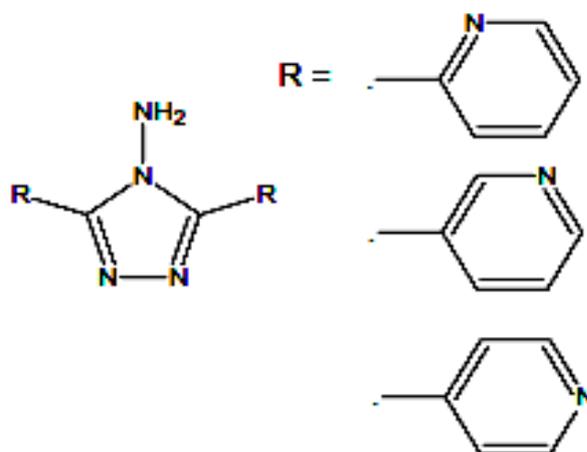


Fig.I.11. Structure de 2,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazoles ($n = 2, 3$ et 4).

La présence de la fonction amine dans les amino-1,2,4-triazoles restreint leur utilisation dans certains milieux, par exemple comme pigments anticorrosion dans certaines peintures.

La substitution de la fonction amine par un atome d'hydrogène peut être une solution pour généraliser l'utilisation des triazoles. Dans ce cadre, la synthèse et l'étude physicochimique des 4H-1,2,4-triazoles ont été développées par F.Bentiss et M.Lagrenée [44,45]. Les diverses études effectuées ont montré que ces composés sont des inhibiteurs efficaces de la corrosion acide de l'acier.

L'effet du 3,5-bis (2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole sur la corrosion de l'acier dans les solutions HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M a été étudié par Bentiss et coll. [46] en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique et considéré comme une substance non toxique.

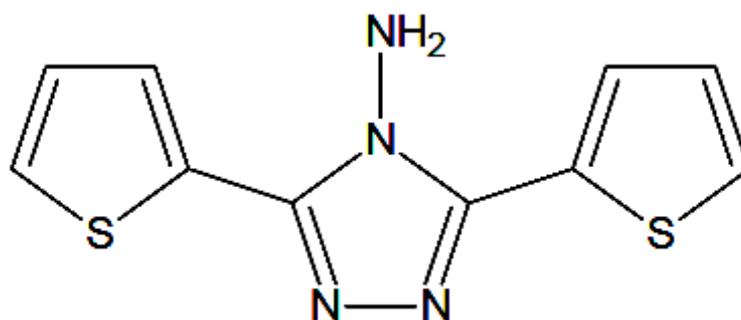


Fig.I.12. Structures de 3,5-bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole

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 en milieu acide (HCl 1M, H₂SO₄ 0,5M) a été étudié par Bentiss et coll. [47]. Ces oxadiazoles sont efficaces dans les deux milieux, mais la meilleure efficacité a été trouvée en milieu HCl. Le (**2**) s'est avéré le plus efficace, ceci est dû à l'introduction du groupement (-OH) dans le cycle aromatique à la position ortho.

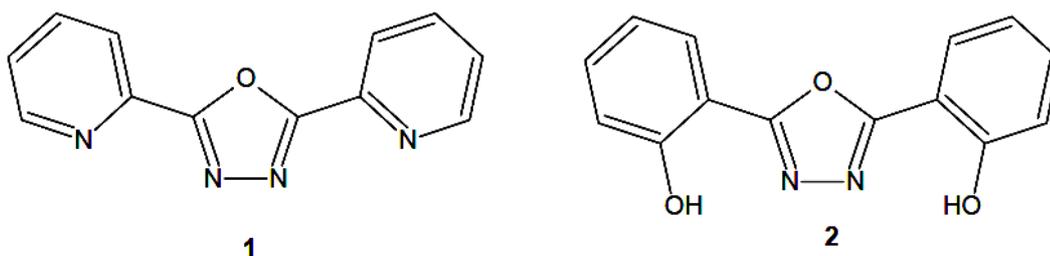


Fig.I.13. Structures des substances étudiées.

Bentiss et coll. [48] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole. Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique a été étudié par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation ont prouvé que le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole est un inhibiteur mixte. La diminution de l'énergie libre d'adsorption a montré que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique.

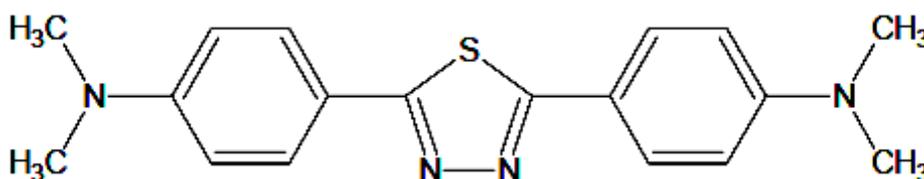


Fig.I.14. Structures de 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole.

Les dérivés de l'imidazole sont utilisés comme inhibiteurs de la corrosion acide de l'acier et l'acier au carbone. L'influence de l'imidazole (**A**), le 2-méthylimidazole (**B**) et le benzimidazole (**C**) sur la pénétration de l'hydrogène et la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique normal a été étudiée par Muralidharan et coll. [49]. Ces trois composés hétérocycliques sont plus efficaces en milieu sulfurique. Le benzimidazole (**C**)

donne une efficacité supérieure à 84% en milieu sulfurique par contre le méthylimidazole joue le rôle d'accélérateur de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique.

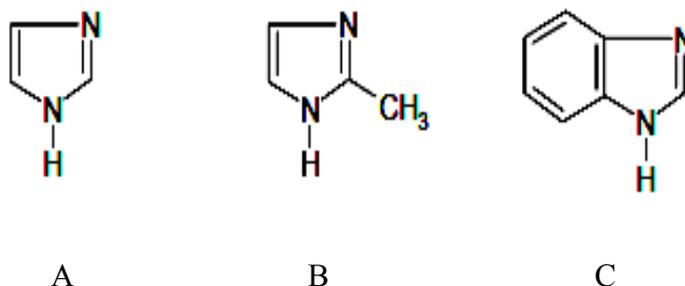


Fig.I.15. Structure de l'imidazole (A), le 2-méthylimidazole (B) et le benzimidazole (C) .

K.C. EMREGUL et coll. [50] ont étudié l'effet de trois composés organiques bases de Schiff ((E) -2- (1- (2- (2-hydroxyethylamino) ethylimino) éthyle) phénol, 2,20- (1E,10E)-1,10- (2,20-azanediylbis(ethane-2,1-diyl) bis (azan-1-yl-1-ylidene))bis (ethan-1-yl-1-ylidene) diphénol et 2,20-((2E,12E)-3,6,9,12-tetraazatetradeca-2,12-diene-2,13-diyl) diphénol sur le comportement de la corrosion de l'acier doux dans un milieu chlorhydrique (2M) à 25° C .

Cette étude a été faite par les mesures de perte de poids, l'exploitation des courbes de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Leurs résultats montrent que :

- ❖ Ces composés présentent des propriétés inhibitrices et leur efficacité augmente avec l'augmentation de la concentration.
- ❖ Cette inhibition est le résultat de l'adsorption de ces bases de Schiff sur la surface de l'acier doux avec le blocage des sites actifs.
- ❖ Ces composés sont des inhibiteurs mixtes et l'augmentation de leur concentration provoque l'accroissement de la résistance de polarisation.
- ❖ Ces inhibiteurs agissent par adsorption chimique et ce processus obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir

Les bases de Schiff : N, N- ethylen -bis (salicyliden imine) (S1), N, N- isopropylen - bis (salicyliden imine) (S2) et N - acetylacétone imine, N'- (2 - hydroxy benzophénone) (S3) représentées dans la figure (I ,16) ont été testés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans un milieu sulfurique (0.5 M) par M. G. HOSSEINI et coll. [51]. Ces auteurs ont fait cette

étude par la spectroscopie d'impédance électrochimique et l'exploitation des courbes de Tafel.

L'étude montre que :

- Les trois composés étudiés sont de bons inhibiteurs. Ils présentent une efficacité inhibitrice de l'ordre de 97 à 98% à une concentration de 300 ppm.
- Les valeurs d'énergies libres calculées indiquent que l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier doux est une adsorption physique et suit l'isotherme de Langmuir.
- Le taux de recouvrement de la surface de l'acier par l'inhibiteur croît avec l'augmentation de sa concentration.

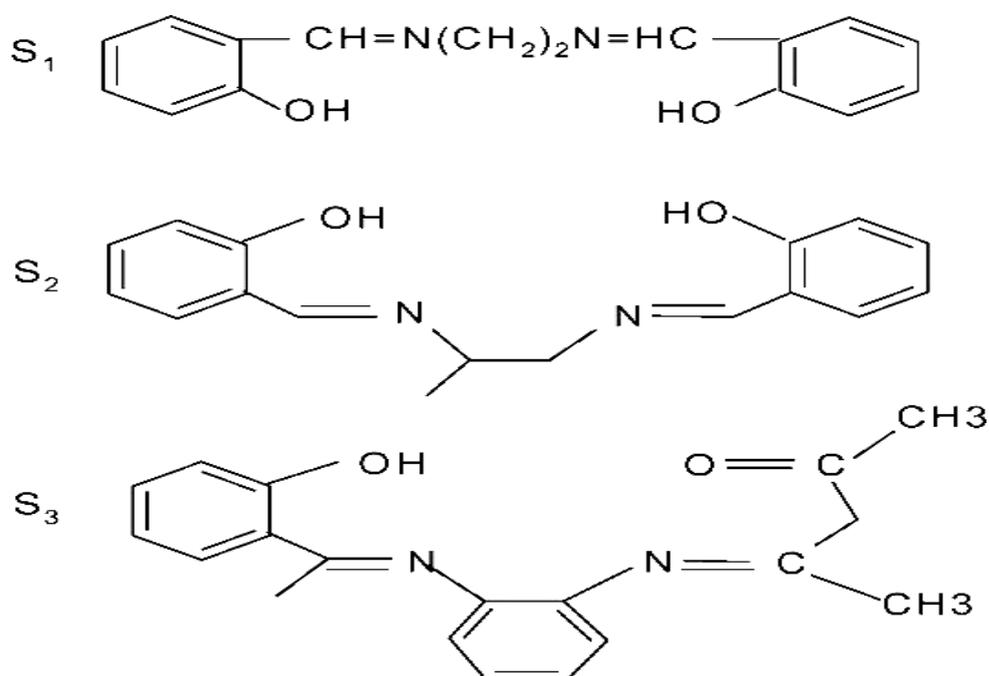


Fig.I.16. Structures des bases de Schiff.

Le pouvoir inhibiteur des quatre bases de Schiff sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M a été étudié par M. Behpour et coll. [52]. Les courbes de polarisation indiquent que les bases de Schiff étudiées agissent comme inhibiteurs mixtes, et que la variation de l'efficacité inhibitrice dépend de la nature de substituant, et que ces composés sont adsorbés sur la surface de l'acier selon le modèle de Langmuir.

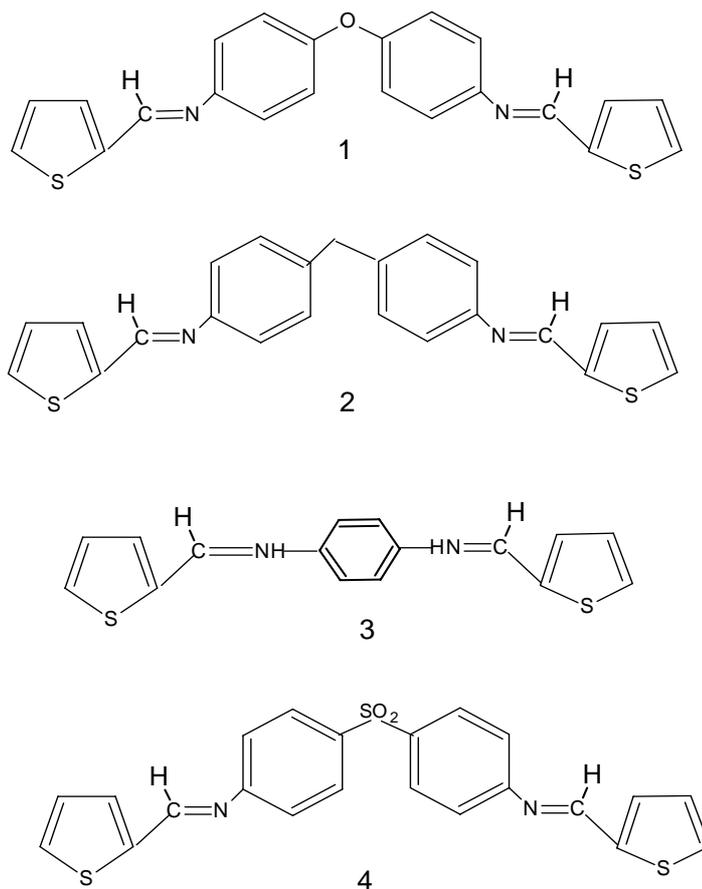


Fig.I.17. Structures des bases de Schiff.

Quraishi et coll.[53] ont étudié l'influence du 2-amino-benzothiazole et de trois de ses dérivés substitués sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique normal dans un domaine de température de 35 à 60 °C. L'évaluation de leur pouvoir inhibiteur a montré que ces produits inhibent la corrosion et que le 2-amino-6-chlorobenzothiazole est le meilleur inhibiteur de la série étudiée. L'ajout de KI dans la solution corrosive a permis d'augmenter les performances inhibitrices de ces thiazoles. Les courbes de polarisation ont montré que ces derniers agissent comme des inhibiteurs cathodiques et que leur adsorption sur la surface métallique obéit à l'isotherme de Temkin.

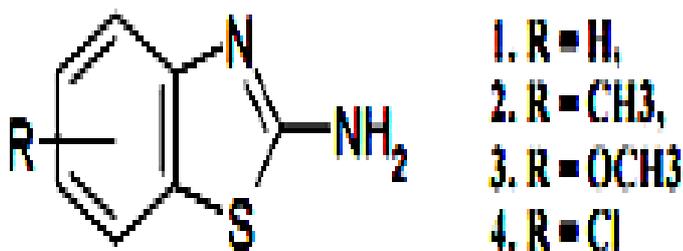


Fig.I.18. Structures de 2-amino-benzothiazole.

Elkadi et coll.[54]. 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 acide par différentes techniques. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée en milieu chlorhydrique molaire. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur mixte dans HCl, 1M et en tant qu'inhibiteur cathodique dans H₂SO₄, 0,5M. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du coefficient d'adsorption et l'efficacité est indépendante de la température.

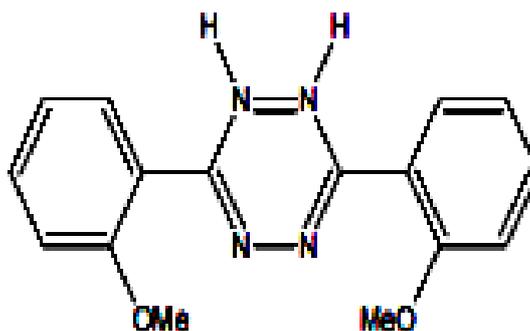


Fig.I.19. Structures de 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine.

L'influence des composés hétérocycliques ; contenant plusieurs atomes d'azote ; sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique a été étudiée par F. Zucchi et coll[55] dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice en utilisant la 2-bis-quinoline (1), la quinoxaline (2), la phthalazine (3) et la 2-mercaptopyrimidine (4). Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.

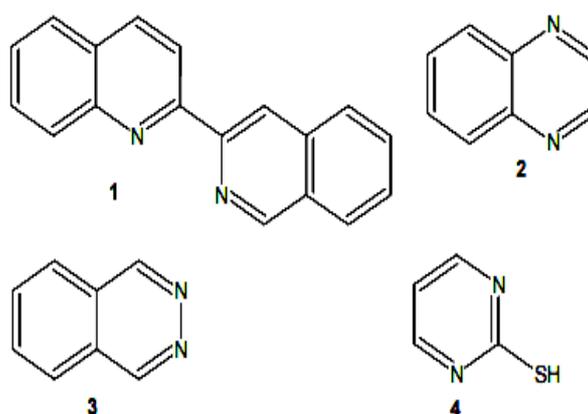


Fig.I.20. Structures des substances étudiées.

A.L.Gamri et coll [56] ont étudié l'effet d'une molécule organique synthétisée contenant des hétéroatomes tels que l'azote et le soufre sur la corrosion du fer. Les études électrochimiques des échantillons de fer ont été réalisées dans une solution aérée de d'HCl

1M par la spectroscopie d'impédance électrochimique et les courbes de polarisation. Les données électrochimiques enregistrées ont prouvé que la résistance à la corrosion a été considérablement augmentée en présence d'inhibiteur, elle agit en même temps sur les processus électrochimiques anodiques et cathodiques et son effet dépend de sa concentration. L'efficacité maximale de protection a excédé 94%. Les calculs théoriques indiquent que la protonation est plus facile sur l'emplacement du groupe amine. La protection contre la corrosion peut être expliquée par l'adsorption de l'inhibiteur par l'atome N et la formation d'une couche protectrice attachée à la surface du métal.

Le 2-amino-4-phenyl-thiazole et quelques imines ont été étudiés par M.A.Quraishi et coll comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique par gravimétrie et courbe de polarisation. Ces composés ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique [57,58].

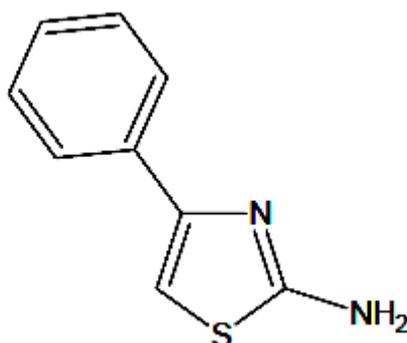


Fig.I.21. Structures de 2-amino-4-phenyl-thiazole.

Ajmal et coll.[59] ont étudié le pouvoir inhibiteur du 2-hydrazino-6-méthylbenzothiazole sur la corrosion de l'acier en milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des efficacités inhibitrices supérieures à 90% en milieu HCl 1M. Les résultats obtenus indiquent que ce composé est un inhibiteur de type mixte en milieu H₂SO₄ 0,5M et il agit comme inhibiteur cathodique en milieu HCl 1M.

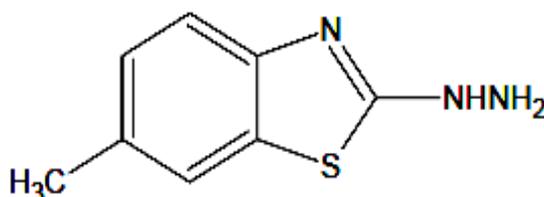
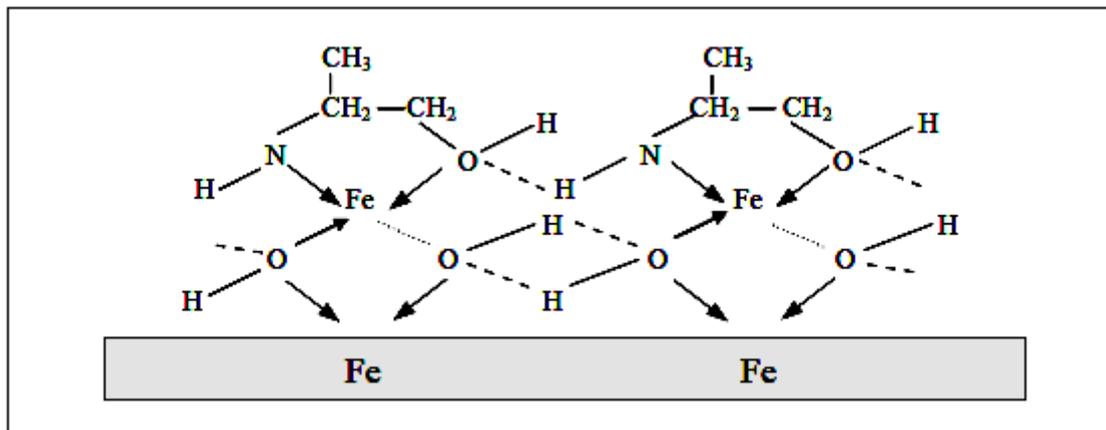


Fig.I.22. Structures de 2-hydrazino-6-méthylbenzothiazole.

Suzuki et coll. [60] attribuent aux amines un rôle d'agent chélatant formant une couche épaisse et non adhérente à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous. Pour Tsuji et coll. [61], dans les solutions acides, les alkylamines comme les alkanethiols sont fortement chimisorbés à la surface métallique en partageant leurs électrons entre l'azote et les atomes de fer. Il en résulte alors une très bonne inhibition à la surface du métal en milieu acide.

Selon Duprat [62], certaines amines protègent le métal par chélation (formation de pseudocomplexes) avec les ions ferreux de la couche d'oxyde ou avec les atomes de fer superficiels de la surface métallique figure(I,23). Les amines alcalinisantes permettent la neutralisation de l'acidité libre de l'eau et ramènent le pH dans la zone favorable.



FigI.23. Mode d'adsorption de l'aminoéthanol selon Duprat [62].

CHAPITRE II

METHODES D'ETUDE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES :

II.A.METHODES D'ETUDES :

II.A.1. Spectroscopie infrarouge :

Comme toute méthode spectroscopique la spectroscopie infrarouge met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et un rayonnement électromagnétique. La spectroscopie infrarouge est la plus simple technique utilisée par les chimistes organiciens. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étale de 4000 – 400 cm⁻¹ [63].

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels, ces radiations IR provoquant la vibration des atomes ou des groupes d'atomes formant les composés organiques [64].

Deux types fondamentalement différents de spectromètres IR sont encore utilisés:

- ❖ les appareils classiques et les spectroscopies à transformée de Fourier (IRTF) [65].
- ❖ Le spectrophotomètre IR émet un faisceau de radiations IR qui traverse l'échantillon. Par la suite l'appareil compare le faisceau transmis (qui sort de l'échantillon) à un faisceau de référence. Le spectrophotomètre IR trace alors un graphique de l'absorbance en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde couramment appelé spectre IR [66].

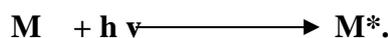
II.A.2.Spectroscopie UV-Visible :

Type de spectroscopie optique qui mesure l'absorption de la lumière dans les régions du spectre correspondant aux rayonnements visible et ultraviolet. Les spectres UV visible apportent surtout des données structurales sur le type et l'étendue de la conjugaison dans les liaisons multiples des composés étudiés [67].

En langage spectroscopie, l'absorption est un phénomène au cours duquel une espèce chimique dans un milieu transparent atténue sélectivement l'intensité du rayonnement électromagnétique incident, à certaines fréquences, selon la théorie quantique, chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'état énergétiques. L'état dont le niveau énergétique est le plus bas est l'état fondamental.

A la température ambiante, l'état fondamental prédomine. Lorsqu'un photon passe au voisinage d'une particule, il peut être absorbé si (et seulement si) l'énergie du photon est exactement égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un des états d'énergie plus élevée de la particule. Dans ces conditions, l'énergie du photon est transférée à l'atome, l'ion ou la molécule, qui passe à un état d'énergie plus élevé qu'on appelle un état excité.

L'excitation d'une espèce M de son état fondamental à son état excité M* peut être représentée par l'équation :



II.A.3. Calorimétrie différentielle (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage ou la DSC est une technique de caractérisation thermique des matériaux. C'est une technique qui permet de mesurer les variations d'enthalpie qui résultent de changements d'état d'un corps soumis à une variation de température. Ces changements sont mis en évidence à l'aide de différences de températures qui apparaissent entre le récipient contenant l'échantillon à étudier et le récipient vide (référence), au cours du refroidissement et au cours du réchauffement

II.A.4. la chromatographie:

La chromatographie est une technique de séparation très puissante, mais aussi considérablement complexe [68].

Historiquement, l'apparition de ces techniques remonte à 1903, date à laquelle le botaniste russe M. Tswett a réalisé la séparation de pigments végétaux de la chlorophylle [69].

La période d'extension de la chromatographie d'absorption commença en 1931 [70].

Les séparations par chromatographie mettent en œuvre des techniques basées sur des propriétés physiques générales des molécules. Ces propriétés sont :

- la tendance d'une molécule à se dissoudre dans un liquide (solubilité).
- la tendance d'une molécule à se lier à un solide finement divisé (adsorption).
- la tendance d'une molécule à passer à l'état vapeur ou à s'évaporer (volatilité).

❖ **Chromatographie sur couche mince (C.C.M) :**

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1938 (Ismailor et Shraiber) [70].

La pureté des produits a été vérifiée sur des plaques de gel de silice (Macherey-Nagel, couche 0,2 mm, gel de silice avec indication de fluorescence UV254), en utilisant le dichlorométhane comme éluant.

La C.C.M met essentiellement en jeu deux variables : la nature de la phase stationnaire (couche mince) et la nature de la phase mobile (mélange de solvants de développement).

La phase stationnaire est constituée d'une poudre, il y a quatre substances les plus utilisées: gel de silice (acide silique), alumine (oxyde d'aluminium), kieselguhr (terre d'infusoire) et cellulose. La phase mobile est n'importe quel solvant ou mélange de solvants [68].

II.A.5.La Résonance Magnétique Nucléaire:

Le spectre RMN de ligand a été obtenus en utilisant le dimethylsulfoxyde deutéré (DMSO) comme solvant avec un appareil Bruker (300 MHz).

La RMN est une méthode d'étude de la matière qui a été développée dans les nombreux domaines. La RMN concerne à la fois l'état liquide et l'état solide, elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques .

Elle est la plus performante des techniques spectroscopiques courantes. C'est la première méthode utilisée par les chimistes organiciens pour déterminer la structure des molécules. Cette technique peut être utilisée pour les éléments possédant un nombre de protons et de nucléons simultanés impairs. Les atomes de ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P sont les plus étudiés.

L'absorption de l'énergie par le proton se traduit par un signal de résonance (le déplacement chimique, exprimé en p.p.m (partie par million), est caractéristique de l'environnement du proton en question. Chaque zone de déplacement chimique correspond à un type de proton bien précis, les intensités relatives des signaux sont proportionnelles au nombre de noyaux, ce qui facilite encore leur identification.

La spectroscopie R.M.N ne remplace pas, et ne fait pas double usage avec les deux autres techniques UV-visible et infra rouge (UV-vis et IR) ; au contraire, elle apporte des

renseignements structuraux sur l'enchaînement des groupements CH dans la molécule organique. L'ensemble des méthodes spectroscopiques d'analyse IR, UV et RMN aident à déterminer les structures de molécules même très compliquées [71].

II.B. METHODES D'ETUDE DES INHIBITEURS DE CORROSION :

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal.

En plus des méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

II.B.1. La gravimétrie :

Cette méthode présente l'avantage d'être d'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 ΔP subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V = \frac{\Delta P}{S \cdot t}$$

V peut être exprimée en $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E(\%) = [(V - V_{inh}) / V] \times 100$$

où V et V_{inh} sont les pertes de poids de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur [72].

II.B.2. Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- ❖ Méthodes stationnaires.
- ❖ Méthodes transitoires.

a. Méthode stationnaire: 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_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{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 oeuvre 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. On distingue trois principaux types de cinétique:

- Cinétique d'activation pure,
- Cinétique mixte (activation + diffusion),
- Cinétique de diffusion pure.

La description détaillée du mode de détermination de I_{corr} et E_{corr} a été réalisée précédemment [73]. 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,1).

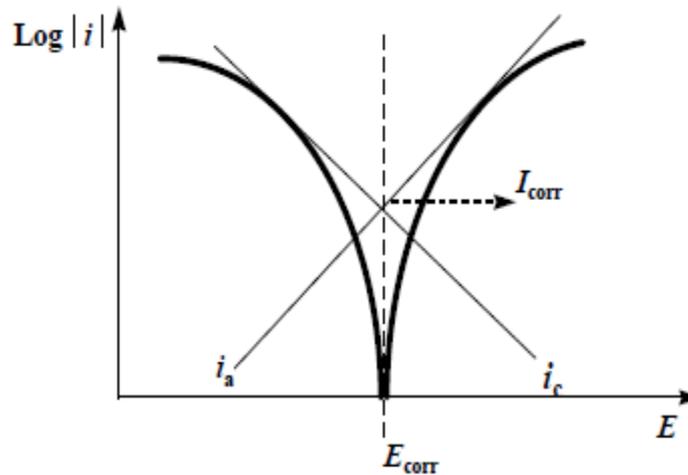


Fig.II.1. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

b. Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE) :

Les méthodes non stationnaires peuvent être classées en deux catégories à savoir: la méthodes de perturbation de grande amplitude (voltamétrie cyclique) et la méthode de faible amplitude (impédancemétrie électrochimique). Des travaux antérieurs [72,74] ont montré que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, sous forme de diverses constantes de temps. La S.I.E. est employée aujourd'hui dans les domaines suivants:

- la photoélectrochimie,
- l'interface semi-conducteur / électrolyte,
- l'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption,
- la bioélectrochimie,
- la corrosion et son inhibition

La méthode d'impédancemétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. On peut superposer une telle modulation à un potentiel anodique ou cathodique imposé au potentiel de corrosion. Une alternative consiste à moduler le courant et mesurer le potentiel. On appelle parfois spectroscopie d'impédance les mesures d'impédance présentées en fonction de la fréquence de modulation. L'analyse de la réponse du système conduit à disséquer les étapes élémentaires intervenant dans le processus électrochimique global.

Dans le domaine de la corrosion, la S.I.E. 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 S.I.E. 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.

b.1.Expression analytique de l'impédance électrochimique complexe:

Considérons une réaction d'ordre p , du type:



En présence d'une cinétique d'activation pure, l'expression de l'intensité du courant en un point d'une courbe partielle peut s'exprimer de façon générale par:

$$I = n.F.K.C^p \exp(bE) \quad (1)$$

avec:

I : intensité du courant d'oxydation ou de réduction,

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction redox,

F : constante de Faraday (96500 C),

K : constante de vitesse de la réaction d'oxydation ou de réduction,

C : concentration interfaciale de l'espèce électroactive,

p : ordre de la réaction,

b : coefficient de Tafel,

E : surtension anodique ou cathodique appliquée à l'électrode.

Nous pouvons alors écrire que l'intensité du courant est une fonction du potentiel E de l'électrode de travail et de la concentration C de l'espèce électroactive $I = f(E, C)$.

L'impédance Z est donc composée de deux termes:

- un terme indépendant de la fréquence qui traduit la résistance de transfert de charges R_t ,
- un autre dépendant de la fréquence qui traduit la relaxation de concentration à l'intérieur de la couche de diffusion: c'est l'impédance de diffusion Z_d .

Ces deux termes en série constituent l'impédance faradique Z_F figure(II,2).

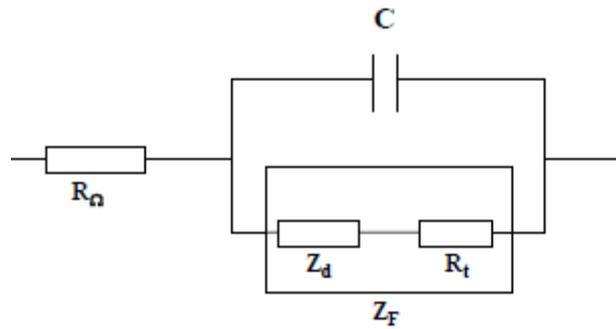


Fig.II.2. Circuit équivalent de Randles.

b.2.Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique :

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples.

Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert déchargés en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées [75,76].

a) Réaction faradique (transfert de charges pur) :

La capacité de la double couche C_{dl} , et la résistance de transfert de charges R_t 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 et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit figure (II, 3.a).

En pratique, les valeurs numériques de C_{dl} et R_t dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence. Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle figure (II. 3.b).

La résistance de transfert de charges R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence.

La résistance de la solution R_s est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité de la double couche C_{dl} est déterminée à partir de la relation:

$$C_{dl} = \frac{1}{R_t 2\pi f c}$$

f_c : étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

En pratique, la boucle capacitive figure(II,3) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui engendre une distribution de la vitesse de réaction [77].

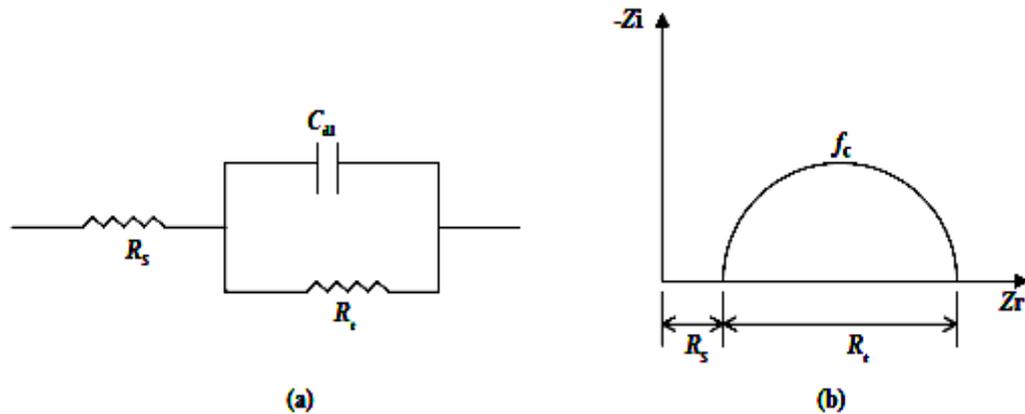


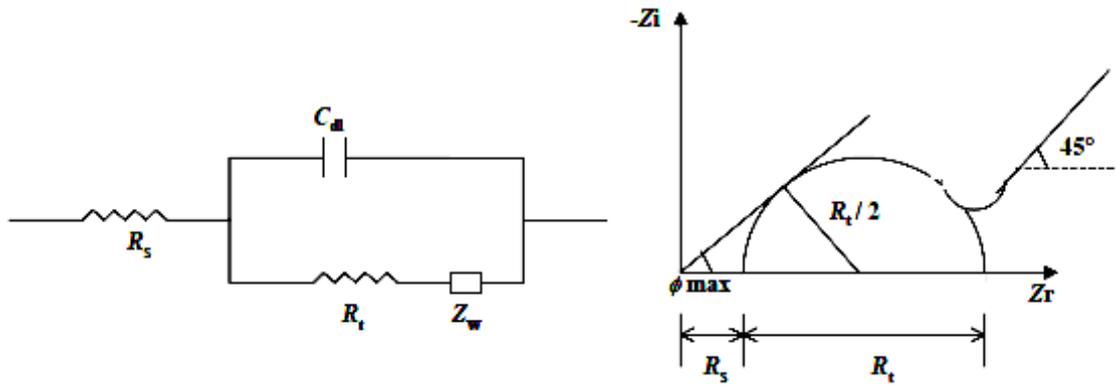
Fig.II 3. a) Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion et b) diagramme d'impédance correspondant.

b) Diffusion :

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est:

$$Z_w = (1 - j)\sigma\sqrt{2\pi}/\sqrt{f\epsilon}$$

où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes figure (II,4).



FigII.4. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

c) Adsorption à l'électrode :

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences figure(II,5). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [78].

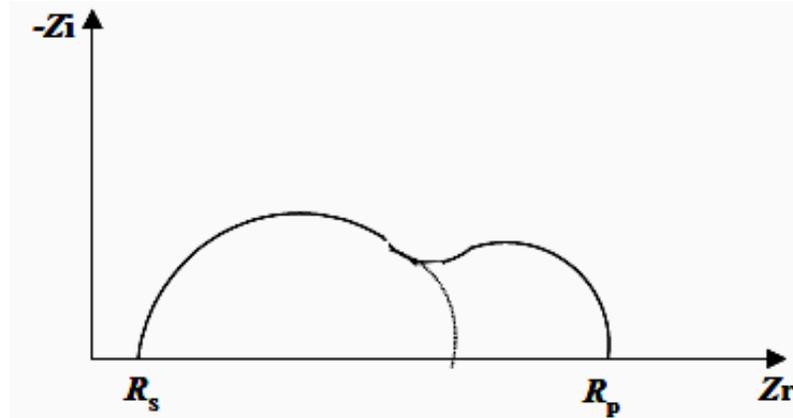


Fig.II.5. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.

II.B.3. La microscopie à force atomique (AFM) :

La microscopie à force atomique est une technique de mesure topographique à haute résolution. La topographie d'une surface est obtenue en mesurant les forces d'interaction (forces de Van der Waals) entre la surface et la sonde du microscope. Ces forces changent en fonction de la distance entre la sonde et la surface.

L'obtention de l'image AFM s'effectue en balayant la surface à l'aide d'une pointe fine à extrémité métallique de quelques micromètres de long et de seulement 10 nanomètres

de rayon placée sur un levier flexible (cantilever). Les forces d'attraction ou de répulsion entre la surface et les atomes de la pointe provoquent la déflexion du cantilever. Cette déflexion se traduit par le déplacement d'un faisceau laser réfléchi sur le cantilever et repéré par un photo détecteur. A mesure que la déflexion du cantilever est détectée, le système de rétrocontrôle opère sur le système de piézo-céramiques de façon à maintenir constante la hauteur ou les forces entre la pointe et la surface. Les déviations du levier sont enregistrées et traitées par ordinateur pour donner le relief [79].

L'utilisation de l'AFM permet de caractériser la morphologie des surfaces. A partir d'une image topographique, on peut obtenir de nombreuses informations quantitatives : paramètres de rugosité, profils, distribution des hauteurs ... ; Cette technique nous permet de visualiser après ablation (tir), les zones d'impact laser, de déterminer la topographie des structures ablatés, et d'évaluer notamment les quantités de matière ablatées [80].

L'observation d'une surface par AFM permet d'observer sa topographie pratiquement à l'échelle atomique. Son utilisation est universelle puisque que l'on peut étudier des échantillons non conducteurs.

L'utilisation de l'AFM est très générale : surface des matériaux, dépôts chimiques, matériaux biologiques, études de mouillage...

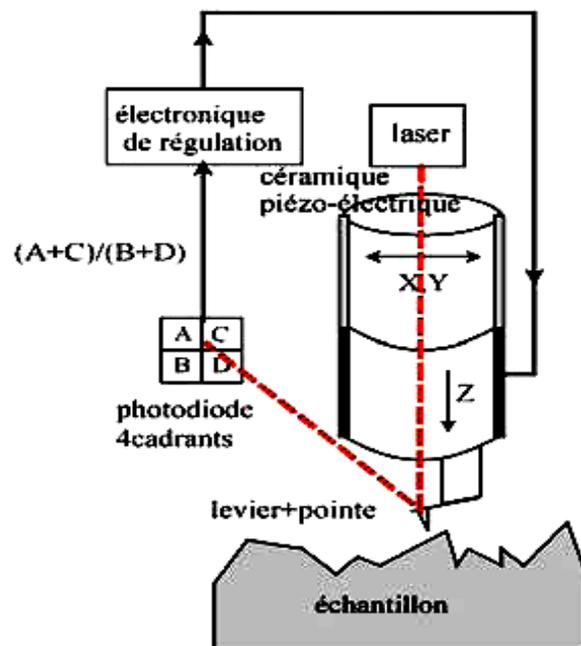


Fig.II.6. Principe du microscope à force atomique (AFM) La position Z de la pointe est asservie à force constante. La grandeur est mesurée optiquement par la déflexion du levier.

II.C. CONDITIONS OPERATOIRES :

II.C.1. Spectroscopie UV-visible :

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le DMSO à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV –300 UNICOM, relié à un micro ordinateur version vision 32. La concentration des produits $C = 10^{-4}$ mol/l prise une cellule en quartz de 1cm d'épaisseur .

II.C.2. Spectroscopie infrarouge :

Les spectres IR du ligand et leurs complexes correspondant ont été réalisés avec un appareil de type PERKIN-ELMER série (1000) FTIR à partir d'une pastille de KBr, dans laquelle est dispersé notre produit (concentration 1% dans 150mg de KBr) sous une pression de 10 tonnes /cm⁻¹.

II.C.3. La résonance magnétique nucléaire RMN¹H :

Les spectres RMN¹H ont été enregistrés à 400MHZ, les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport TMS, les produits sont solubles dans CDCL₃.

II.C.4.Chromatographie sur couche mince(CCM) :

La pureté du ligand et de ses complexes synthétisés a été contrôlée par CCM en utilisant des plaques en gel de silice, avec une révélation des produits utilisant une lampe UV multi bandes 365 nm model VL-6.L.

II.C.5. Point de fusion :

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un appareil à plaque chauffante (à gradient de température de 60 à 260°C)appelé BANC de KOFLER préalablement étalonné .

II.C.6. Méthode des droites de Tafel :

Les courbes de polarisations sont effectuées au moyen d'un Voltalab 40, muni d'un potentiostat PGZ 301 piloté par un ordinateur et le logiciel Voltmaster 4. La vitesse de balayage du potentiel est fixée à 1 mV/s. Les densités du courant de corrosion ont été obtenues graphiquement par extrapolation linéaire des courbes de Tafel, aux points de 25 mV plus positifs et plus négatifs qu'E_{corr}.

II.C.7.Méthode d'impédance électrochimique :

Les mesures d'impédance sont réalisées à l'aide d'un Voltalab 40, muni d'un potentiostat PGZ 301 figure(II,7) piloté par un ordinateur et un logiciel Voltmaster 04, adapté aux diagrammes d'impédance au potentiel abandon avec une amplitude de perturbation de 5mV, un domaine de fréquence 100KHz - 20 mHz.

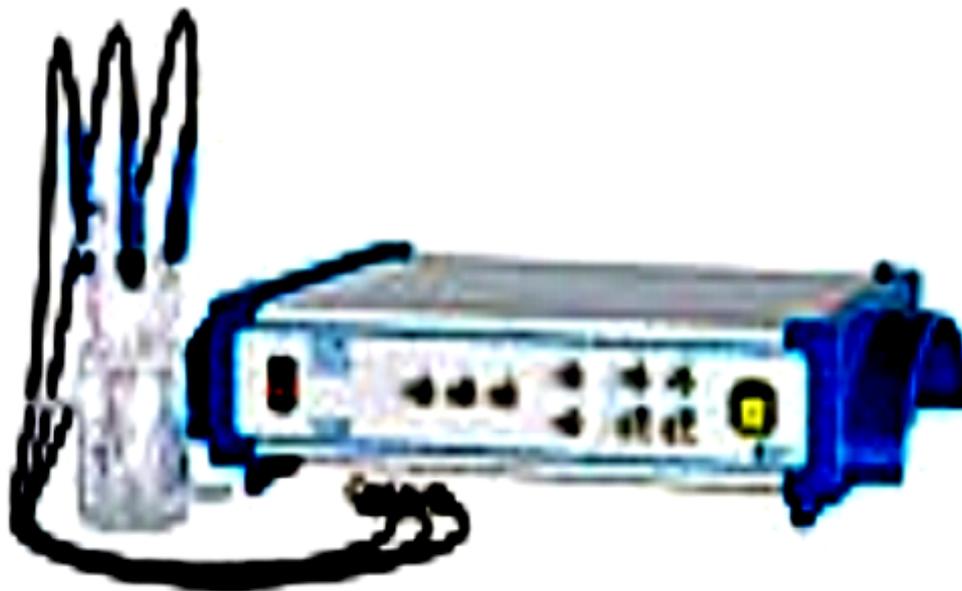


Fig. II.7 : Montage expérimental d'un Voltalab 40.

II.C.8.Microscopie à force atomique (AFM) :

La morphologie de surface des couches a été analysée par microscopie de force atomique (AFM). Ces analyses ont été réalisées avec un microscope Pacific nanotechnology(Advancing nanotechnology).

II.D. REACTIFS, SOLVANTS ET ELECTROLYTE :

II.D.1. Réactifs :

Les produits utilisés pour la synthèse de ligand base de Schiff sont :

- ❖ -4,4' diaminodiphenylmethane est un produit FLUKA
- ❖ -pyridine-2-carboxaldehyde est un produit LANKASTER.

II.D.2. Solvants :

Le solvant doit évidemment dissoudre les substances de la synthèse; le plus souvent on utilise des solvants organiques, éthanol absolue ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 99.85% PROLABO), méthanol(CH_3OH 99.8% PROLABO), Acétonitrile (CH_3CN 99,9% CARLO ERBA),

l'acétone (C₂H₆O 99.5% PROLABO), Dichlorométhane (CH₂CL₂ 99.5 % PROLABO), Diméthyle Formamide (HCON(CH₃)₂ 99% PROLABO), Diméthyle Sulfoxyde (DMSO)HCSO(CH₃)₂) 99% PROLABO).

Les propriétés physico-chimiques de ces solvants sont regroupées dans le tableau(II,1)

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.

Solvant	Formule brute	Masse molaire g/mole	Température D'ébullition	Pureté %	Origine	Densité g/cm³ (à20°C
Ethanol	CH₃CH₂OH	46	78,5	99,8	Prolabo	0,81
Méthanol	CH₃OH	32	76	99,8	Prolabo	0,791
Dichlorométhane	CH₂Cl₂	84.93	39-40	99.5	Prolabo	1.32
Acétone	CH₃COCH₃	58	56	98	Prolabo	0,79
chloroforme	CHCl₃	119.38	61.6	98	Prolabo	1.84

I.D.3. Matériel et solution pour la corrosion :

a. Matériel :

Le matériau testé dans cette étude un acier au carbone X52 dont la composition chimique est la suivante :

Tableau. II.2. Composition chimique de l'acier au carbone X52 en pourcentage massique.

Composition chimique	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
<i>pourcentage massique</i>	<i>0.1038</i>	<i>0.1261</i>	<i>0.9710</i>	<i>0.0020</i>	<i>0.0021</i>	<i>0.0100</i>	<i>0.0050</i>	<i>0.0050</i>	<i>0.0320</i>
Composition chimique	Co	Cu	No	Ti	V	W	Sn	Fe	
<i>pourcentage massique</i>	<i>0.5000</i>	<i>0.0100</i>	<i>0.0419</i>	<i>0.0025</i>	<i>0.0050</i>	<i>0.0500</i>	<i>0.0050</i>	<i>98.670</i>	

Afin d'obtenir des résultats faibles et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif Sic de granulométrie de plus en plus fine (400, 600 et, 800), suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'éthanol sous ultrasons et enfin un séchage sous un flux d'air. Une très bonne reproductibilité des expériences avec ce traitement mécanique a, en effet, été observée.

b.Solution agressive :

Les solutions agressives utilisées sont constituées de l'acide chlorhydrique HCl 37% (*E. Merck*) préparée dans l'eau bidistillée.

CHAPITRE III

SYNTHESES,

CARACTERISATIONS

ET APPLICATIONS

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU LIGAND BASE DE SCHIFF TETRADENTATES

III.A. SYNTHÈSE DU LIGAND (C₂₅H₂₀N₄) :

La méthode la plus utilisée pour la préparation des ligands bases de Schiff, est de mettre en contact des quantités stœchiométriques d'une diamine et d'un aldéhyde dans divers solvants. La réaction est réalisée sous agitation et à reflux.

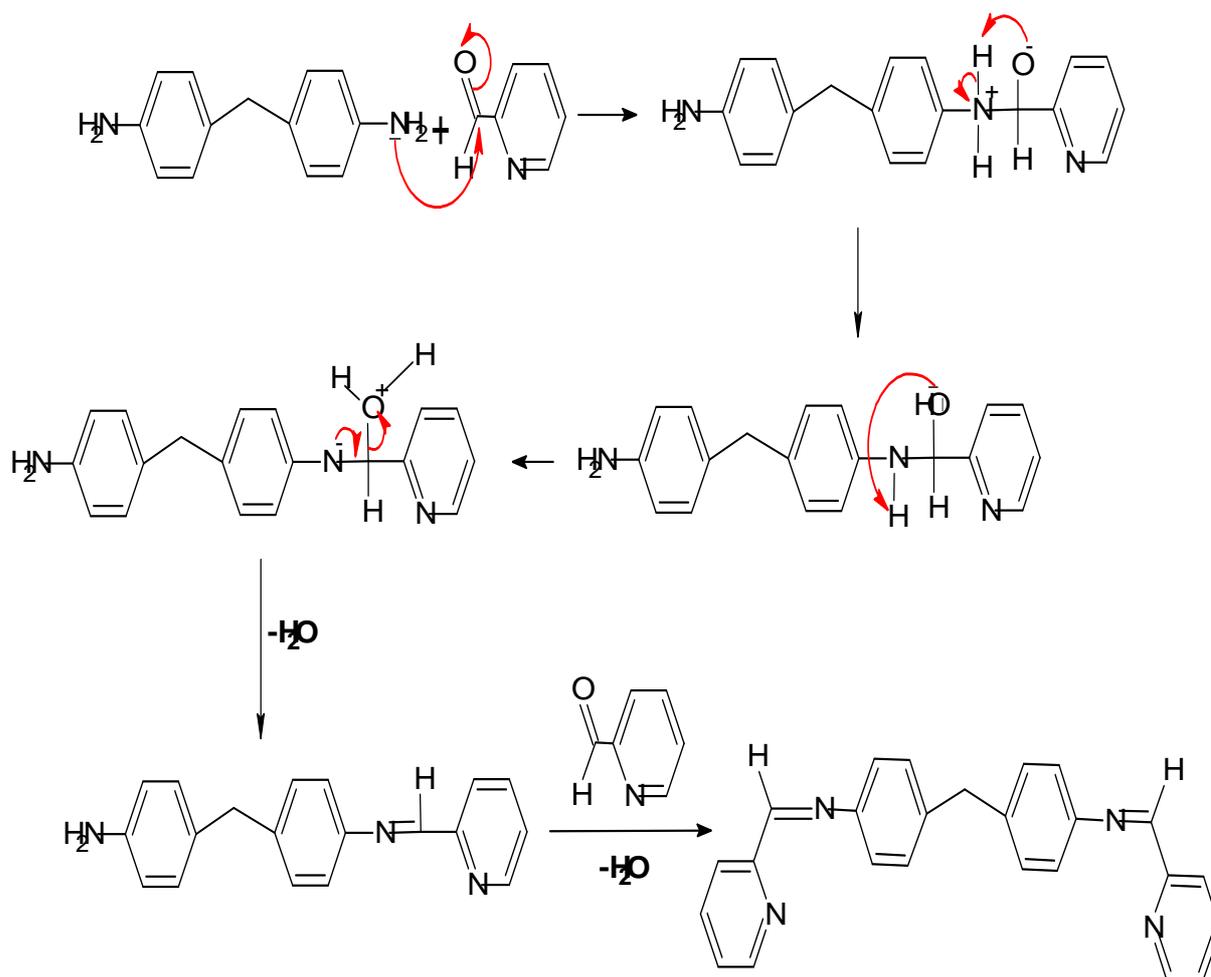


Fig. III.1 : Mécanisme de formation du ligand base de Schiff tétradentates.

❖ Mode opératoire :

Le ligand a été synthétisé selon la méthode décrite dans la littérature [81]. On a introduit dans un ballon de 500 ml, 1 mmole (0.198 g) de 4,4'-diaminodiphenylmethane dans 15 ml

d'éthanol absolue ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$), à laquelle on a ajouté , goutte à goutte, sous agitation et sous un léger chauffage à 50-60 °C 2 mmoles (0,2 ml) de pyridine-2-carboxaldehyde dilué dans 15 ml d'éthanol absolue. Le mélange réactionnel a été maintenu dans ces conditions pendant 3h. Après refroidissement, nous avons obtenu un précipité jaune qui a été récupéré par filtration sous vide.

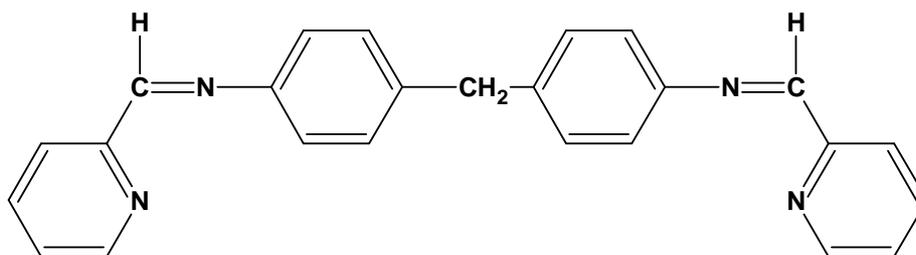


Fig.III.2. structure proposée pour le ligand.

III.B. CARACTERISATION :

Le produit synthétisé a été identifié au moyen des méthodes spectroscopiques classiques à savoir : RMN¹H, IR, UV-vis et DSC. Le ligand synthétisé est à l'état solide sous forme de poudre et présente une solubilité très forte dans les solvants organiques (DMF, DMSO et de l'acétonitrile).

La pureté du ligand est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM), sur des plaques en gel de silice, avec le dichlorométhane comme éluant.



Caractérisation du

ligand ($\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4$) :

L'enregistrement des spectres infrarouge (IR), UV-visible et de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand tableau(III,1).

Tableau .III.1 .Données spectroscopiques et thermiques pour le ligand.

Spectre infrarouge	Spectre UV-visible
ν (HC=N imine) = 1623 cm^{-1}	λ = 238 nm transition $\pi-\pi^*$
ν (pyridine) _{Ar} = 1433 cm^{-1}	λ = 281 nm transition $n-\pi^*$
ν (CH ₂) = 1465 cm^{-1}	λ = 320 nm transition $n-\pi^*$
Spectre RMN ¹ H	
δ (HC=N)=8.6ppm	
δ (C-H(pyridine))= 7.8,8.2 et 8.7ppm	
δ (C-H) _{Ar} = 7.25ppm	
δ (CH ₂)= 4ppm	
l'analyse calorimétrique différentielle	
Pf=151.22°C	

Transmittance %

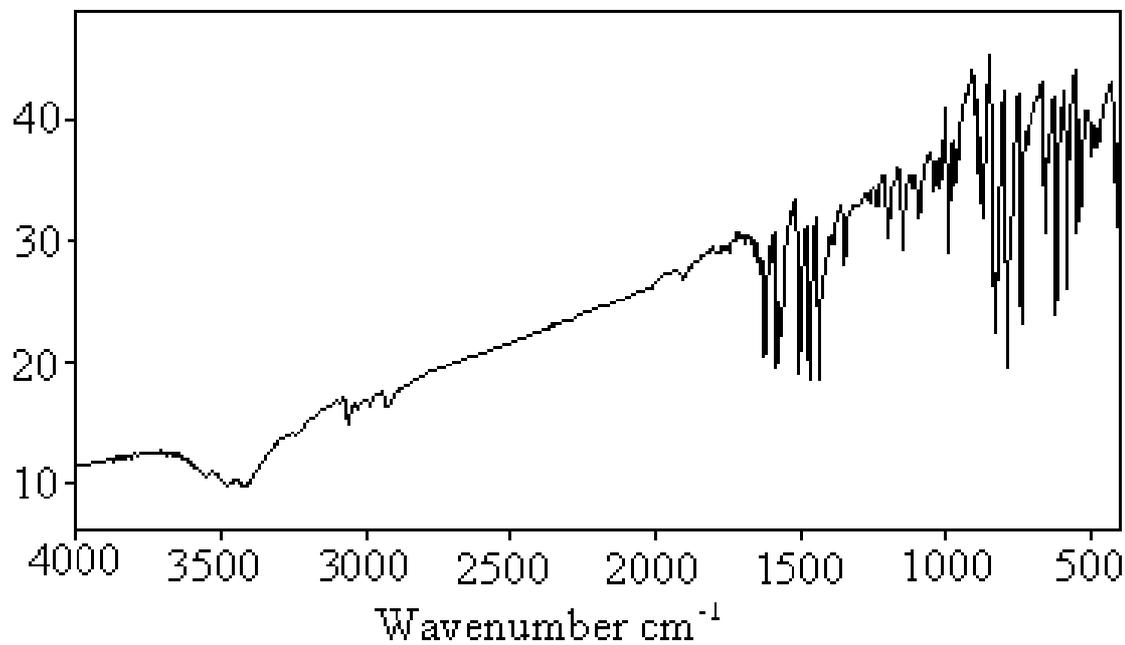


Fig.III.3. Spectre infrarouge du ligand L.

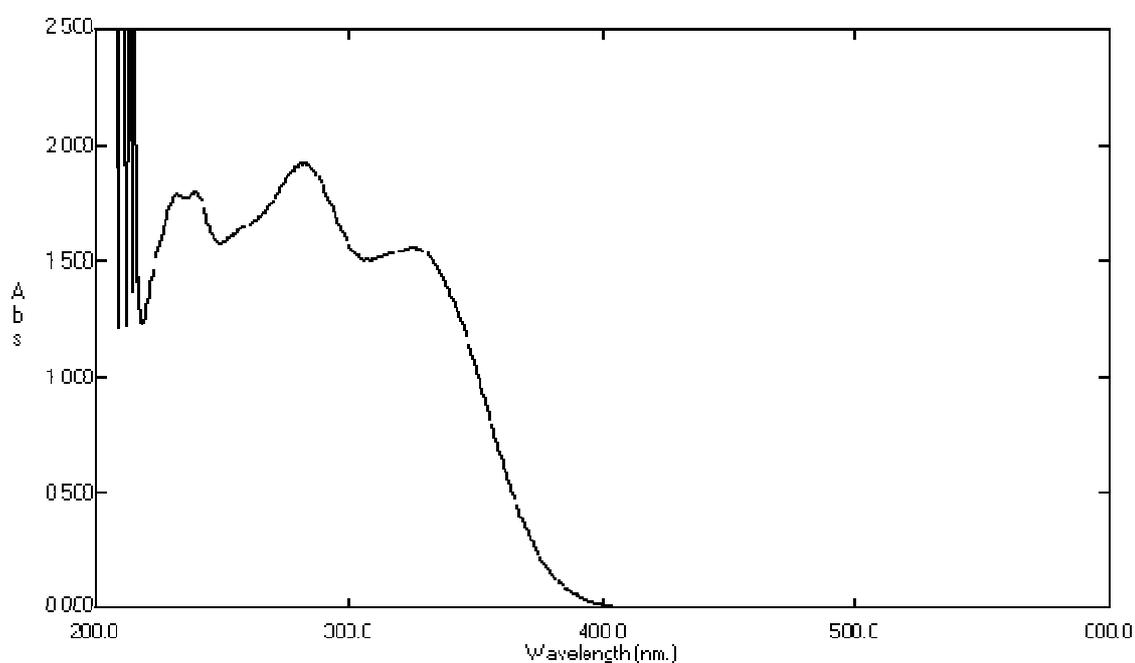


Fig.III.4. spectre UV Visible du ligand L.

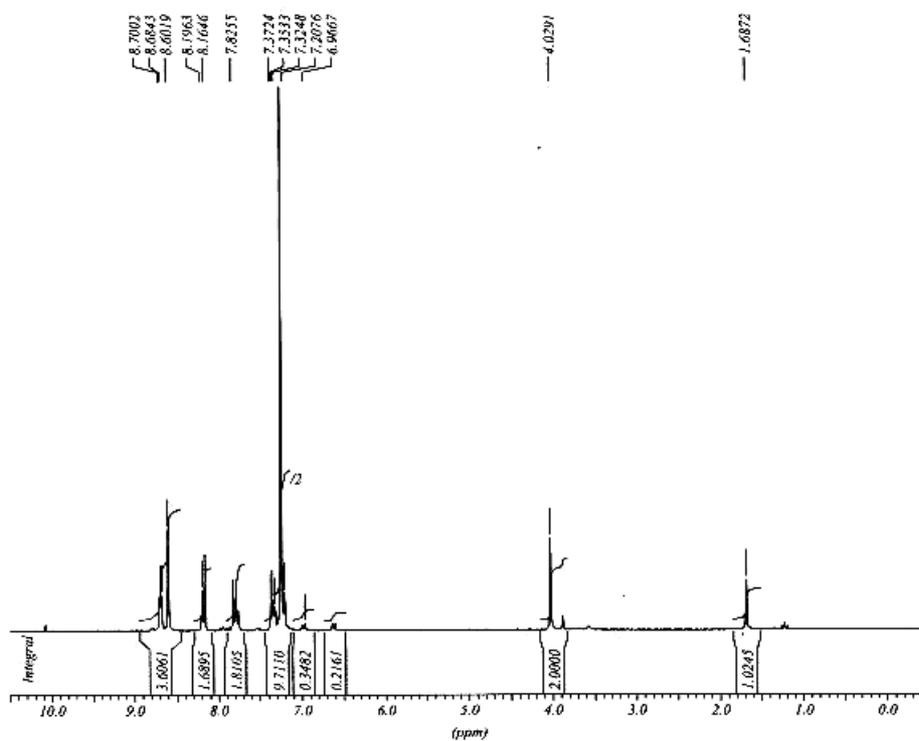


Fig.III.5.spectre RMN-¹H du ligand L.

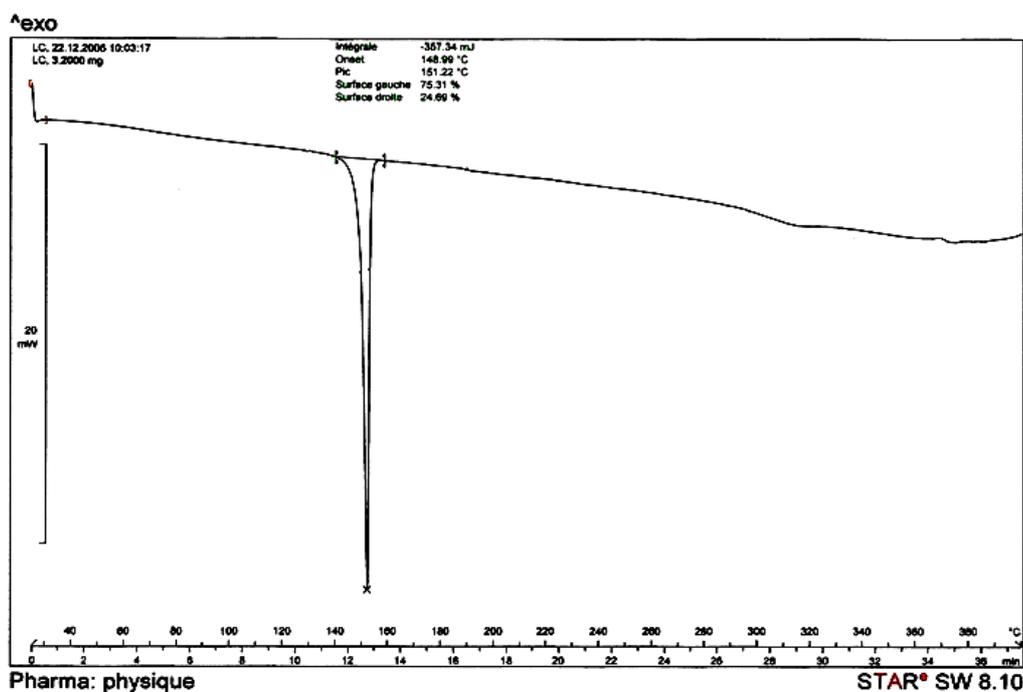


Fig.III.6.thermogramme du DSC de ligand L.

III.C. DISCUSSION DES RESULTATS :

III.C.1 Spectroscopie infrarouge :

Le spectre IR du ligand montre une absorption de vibration située entre 3500 et 3300 cm^{-1} , caractéristique de l'eau du solvant. L'apparition d'une bande intense située à 1624 cm^{-1} assignée à la fonction imine (CH = N). Alors que celles pointées entre 1400 et 1500 cm^{-1} sont attribuées au cycle aromatique de la pyridine, [82,83].

Les fréquences importantes d'absorption infrarouge (IR), du ligand selon leur assignement sont illustrées :

- $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1623\text{cm}^{-1}$.
- $\nu(\text{py})_{\text{Ar}} = 1433\text{cm}^{-1}$.

III.C.2.Spectroscopie ultra violette :

Le spectre d'absorption UV-vis du ligand, qui est enregistré dans le domaine (200-800) nm dans le DMSO, présente des bandes entre 200 nm et 250 nm qui sont attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ du cycle aromatique. Les bandes situées entre 280 et 295 nm et entre 320 et 350 nm sont dues aux transitions $n-\pi^*$ des cycles aromatiques de la pyridine [84,85].

III.C.3.Spectroscopie RMN¹H :

Le spectre RMN¹H du ligand présente un signal de 2H sous forme de singulet à 4ppm correspondant à un groupe CH₂. et un signal à 7.25ppm d'un cycle aromatique, compte tenu de l'intensité et du nombre de protons mis en jeu (8H) dans ce signal, on peut estimer que nous avons deux cycles aromatiques symétriques. Cependant Les signaux situés à 7.3-8.2ppm et à 8.7ppm indiquent la présence de deux cycles aromatiques asymétriques. En plus le signal à 8.6ppm indique la présence de la fonction imine C=N[86,87].

III.C.4.Analyse calorimétrique différentielle (DSC ou ACD) :

Le thermogramme du ligand est enregistré entre 25°C et 500°C avec une vitesse de chauffage de 20°C/ mn.

L'analyse thermique du ligand $C_{25}H_{20}N_4$, montre un pic endothermique observé à $151,22^{\circ}C$ attribuée à son point de fusion.

III.D. ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER X52 EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE 1M PAR LA BASE DE SCHIFF TETRADENDATES ET L'AMINE :

III.D.1.Introduction :

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. On peut citer le décapage acide des métaux, les opérations de détartrage, l'acidification des puits de pétrole ou de gaz et de nombreux autres procédés industriels [88], mais à cause de leur agressivité, l'utilisation des inhibiteurs est nécessaire afin de réduire la vitesse de corrosion. L'utilisation d'inhibiteurs ajoutés en petites quantités au milieu pour diminuer son agressivité est une pratique très répandue. 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 sa concentration, de la température, du type du matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide, de la présence des substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

De plus, les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en terme d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Ainsi, Les recherches actuelles s'orientent vers l'usage d'inhibiteurs organiques en raison d'une plus faible écotoxicité que celle des inhibiteurs minéraux.

Les amines et des substances organiques contenant des liaisons insaturées et / ou des atomes polaires comme O, N, et S, [89] qui sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier. Cependant des recherches concernant l'utilisation des ligands bases de schiff sont limitées à la formation des films sur des substrats oxydables (fer, cuivre, acier etc...) afin de les protéger vis-à-vis de la corrosion.

III.D.2.Etude comparative entre le ligand et l'amine en milieu HCl 1M :

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone X52 en milieu acide chlorhydrique 1M sans et avec addition de nouveaux composés hétérocycliques, y compris la base de Schiff tétradentates et l'amine, a été évalué en utilisant différentes techniques : la

gravimétrique qui est une méthode ancienne de mesure directe, une méthode électrochimique stationnaire : les courbes de polarisation en mode potentiostatique et une méthode électrochimique transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ainsi, pour déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs organiques, nous avons calculé (ΔG_0) pour déterminer le processus d'adsorption thermodynamique. Et à la fin de cette étude, on a enrichi les résultats par des images réelles des surfaces de l'acier en absence et en présence des inhibiteurs par l'AFM.

a. Influence de la concentration :

a.1. Mesures chronopotentiométriques :

La figure (III,7) montre l'évolution temporelle du potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'acier dans HCl à différentes concentrations en ligand et l'amine. Nous constatons que l'addition des inhibiteurs déplace sensiblement E_{corr} vers des valeurs plus négatives et que ce déplacement est plus important que la concentration en inhibiteur augmenté. Pour $5 \cdot 10^{-4} M$ de ligand, E_{corr} est égale -472 mV/ECS alors que pour $10^{-4} M$ de l'amine elle est de -462 mV/ECS. Le déplacement du potentiel d'abandon dans le sens négatif peut correspondre à une inhibition de la réaction de réduction.

L'évolution des courbes chronopotentiométriques suggère la formation d'une couche protectrice due à l'adsorption de la base de schiff et de l'amine.

Les courbes d'évolution du potentiel d'abandon semblent montrer que la surface métallique est progressivement protégée dans le cas de la solution contenant l'inhibiteur, alors que pour la solution à blanc, la surface n'offre pas de résistance au phénomène de corrosion [90]. Ces constatations restent qualitatives et doivent par la suite, être confirmées par d'autres mesures.

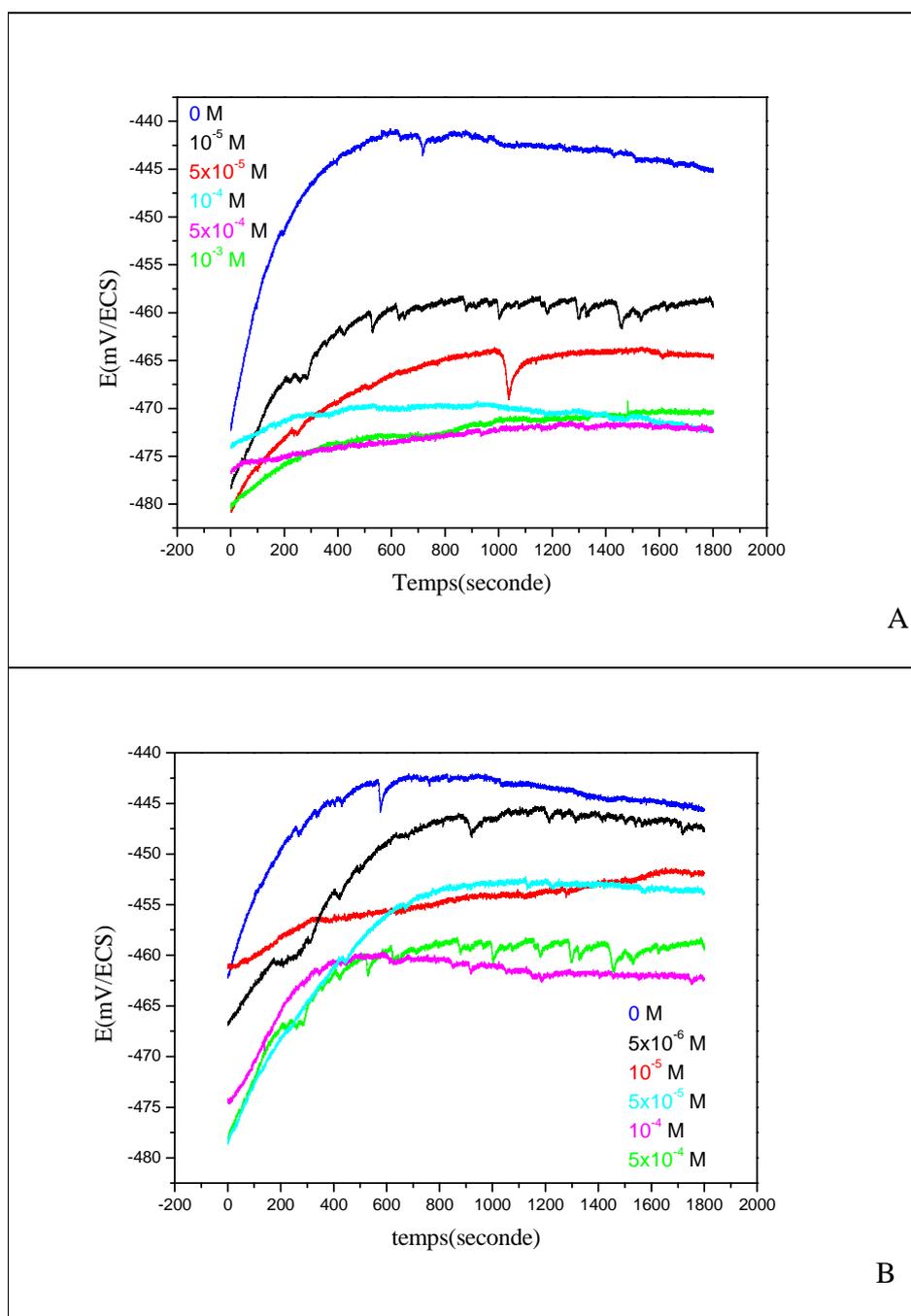


fig III.7. Représente la variation du potentiel en fonction du temps d'une électrode d'acier au carbone X52 dans une solution de HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur A :ligand, B :amine.

a .2. Etude gravimétrique :

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 ne nécessite pas un appareillage important. Les dimensions des échantillons d'acier sont 2 cm x 2 cm x 1 cm. Ces échantillons sont immergés dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations de ligand et de l'amine. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante:

$$E(\%) = [(V - V_{inh}) / V] \times 100$$

Où V et V_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier après immersion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Le tableau (III,2). donne les valeurs de la vitesse de corrosion et du pourcentage de l'efficacité inhibitrice calculés par gravimétrie pour différentes concentrations de ligand et de l'amine en milieu HCl.

Tableau .III.2.Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de ligand et l'amine pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 20°C.

<i>Inhibiteur</i>	<i>Concentration(M)</i>	<i>Vitesse(mg.cm⁻².h⁻¹)</i>	<i>E(%)</i>
<i>Blanc(HCl)</i>	<i>1</i>	<i>0,69</i>	<i>-</i>
<i>Ligand</i>	<i>10⁻⁵</i>	<i>0,21</i>	<i>69,40</i>
	<i>5. 10⁻⁵</i>	<i>0,10</i>	<i>85,32</i>
	<i>10⁻⁴</i>	<i>0,089</i>	<i>87,04</i>
	<i>5. 10⁻⁴</i>	<i>0,013</i>	<i>98,11</i>
	<i>10⁻³</i>	<i>0,069</i>	<i>90</i>
<i>Amine</i>	<i>5.10⁻⁶</i>	<i>0,5252</i>	<i>23,87</i>
	<i>10⁻⁵</i>	<i>0,1506</i>	<i>78,16</i>
	<i>5.10⁻⁵</i>	<i>0,066</i>	<i>90,41</i>
	<i>10⁻⁴</i>	<i>0,0469</i>	<i>93,19</i>
	<i>5.10⁻⁴</i>	<i>0,115</i>	<i>83,20</i>

L'analyse des résultats dans le tableau (III,2) nous montre clairement que ces deux composés possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. La variation de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs en fonction de la concentration est illustrée par la figure(III,8) Nous remarquons, que pour les deux inhibiteurs la vitesse de corrosion diminue et que l'efficacité de la protection croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 98,11 % en présence de ligand ce qui est certainement dû à l'augmentation de la surface recouverte par les molécules de l'inhibiteur adsorbées [72].

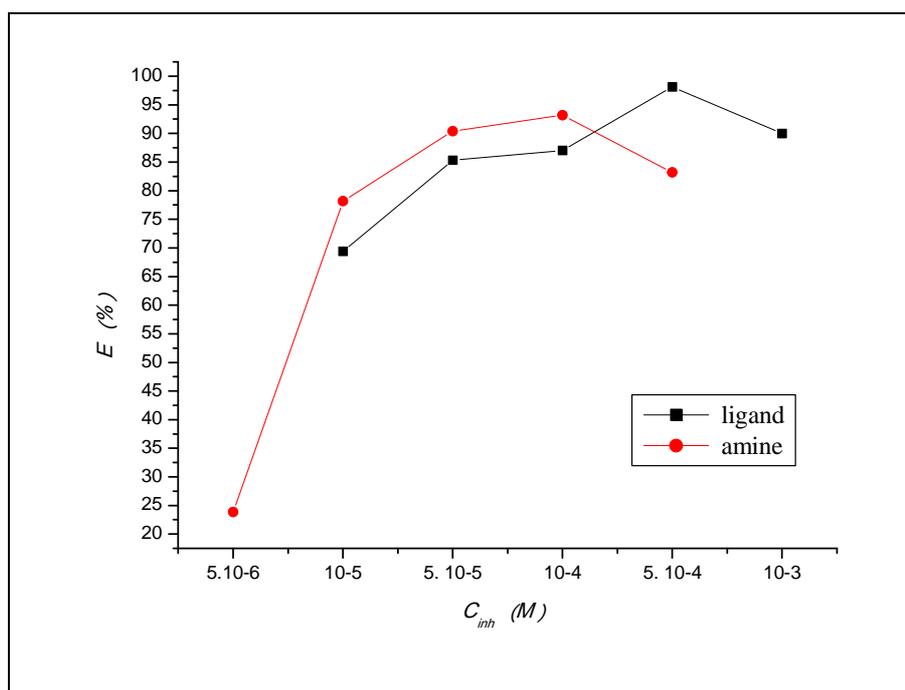


Fig.III.8. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'amine et de ligand en milieu chlorhydrique molaire.

a .3. Etude électrochimiques :

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice déterminée par une perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Par contre, les mesures électrochimiques constituent une technique plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. La principale limite de la méthode électrochimique stationnaire est qu'elle ne rend compte que des étapes les plus lentes intervenant à l'interface métal/solution. En conséquence, nous avons tenté à l'aide d'une méthode électrochimique non stationnaire basée sur la détermination de l'impédance électrochimique, d'approcher les différents processus pouvant intervenir lors de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide en utilisant des composés organiques.

La connaissance des variations de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence fournit des indications quand à l'influence des espèces adsorbées et au rôle du transfert de charges sur la vitesse d'une réaction globale de corrosion.

Notons que la méthode d'impédance permet d'avoir des renseignements relatifs aux étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal/solution.

❖ **Les courbes de polarisation :**

Les courbes de polarisation en absence et en présence des inhibiteurs ligand et amine, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 20°C sont reportées sur la figure (III,9).

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition des inhibiteurs se traduit systématiquement par une diminution des densités de courant cathodique et anodique.

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) et l'efficacité d'inhibition $E(\%)$ pour différentes concentrations des inhibiteurs en milieu HCl 1M sont reportées dans le tableau (III,3). L'efficacité inhibitrice est définie comme suit [91] :

$$E(\%) = (1 - I_{corr\,inh} / I_{corr0}) \times 100$$

Où I_{corr0} et $I_{corr\,inh}$ sont les valeurs de densité du 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.

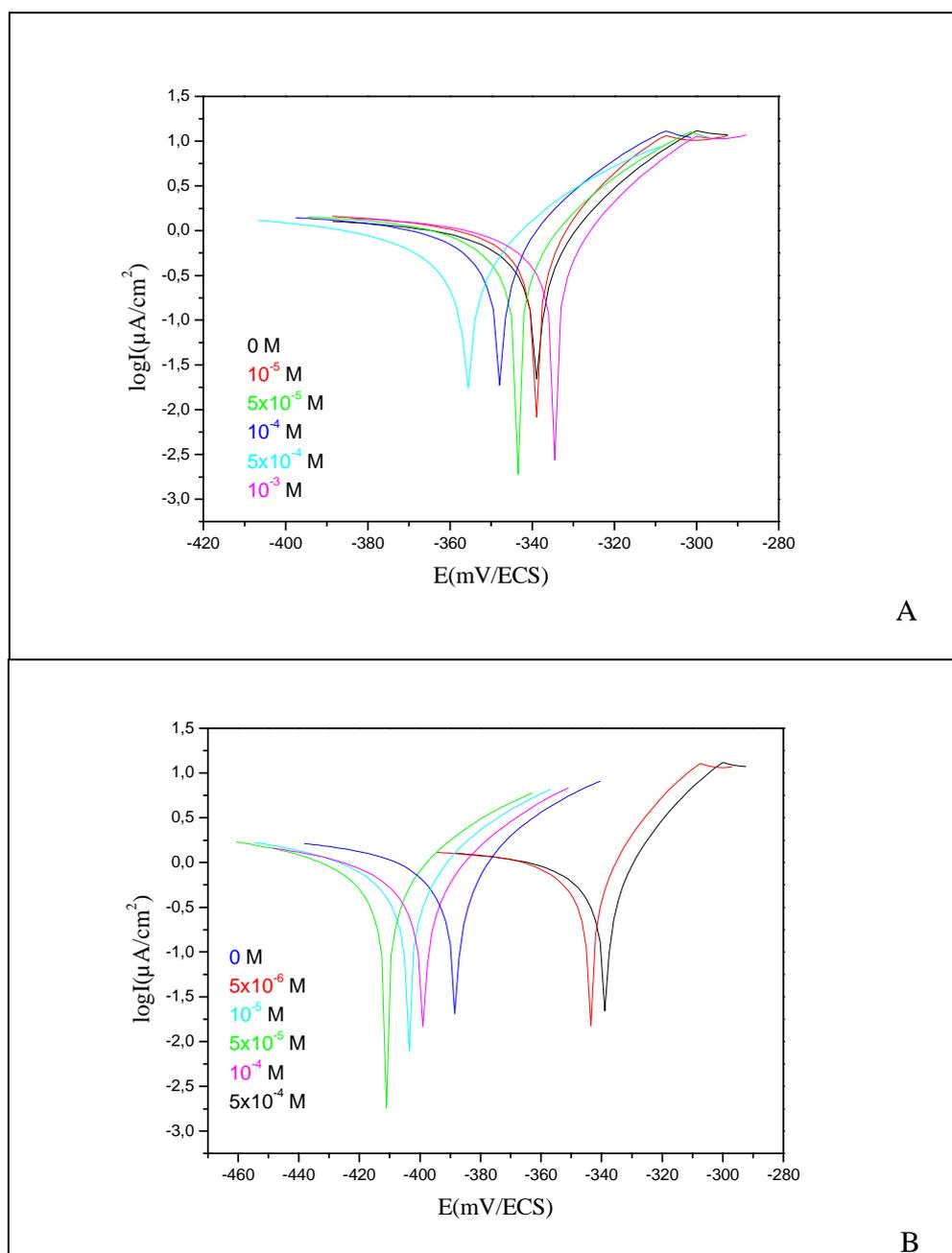
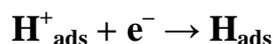


Fig.III. 9. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de A : ligand, B : l'amine.

Dans le domaine cathodique, l'ajout de ligand base de Schiff induit une diminution du courant partiel cathodique figure (III,9). Néanmoins, la diminution du courant n'est pas proportionnelle à la teneur en inhibiteur introduite.

La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives [92]. La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer) :



Les opinions diffèrent sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique :



Soit électrochimique :



Dans notre cas, les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites 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. L'ajout de ligand base de Schiff et de l'amine au milieu corrosif se traduit par une modification de pentes des droites de Tafel (B_c) tableau(III,3). Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction du proton (étape la plus lente) n'est pas modifié par l'addition de ligand et de l'amine [93] et que cette dernière suit le modèle d'Heyrovski (en se basant sur les valeurs de (B_c) [94]).

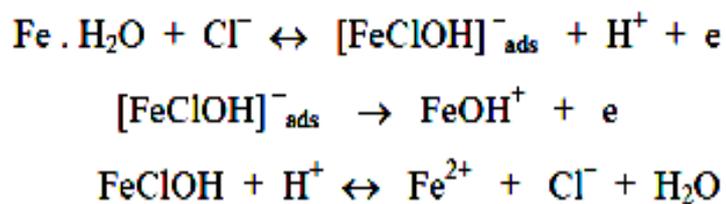
Dans le domaine anodique, l'ajout des inhibiteurs provoquent une diminution des densités de courant d'oxydation figure(III,9). Ce résultat indique clairement que les inhibiteurs ont un effet cathodique et anodique.

Donc, le ligand et l'amine peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes en milieu chlorhydrique 1 M.

Deux portions linéaires peuvent être observées en présence de ligand et de l'amine dans le domaine anodique.

Dans la région des faibles potentiels de polarisation (première portion), l'action des inhibiteurs se traduit par une diminution des courants dans un domaine de potentiel restreint.

Ainsi, la vitesse de dissolution de l'acier est contrôlée par les ions Cl^- , selon le mécanisme proposé par Chin et col [95] :



Ensuite, après un certain potentiel, les inhibiteurs n'ont pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques et les courants anodiques augmentent rapidement dans la deuxième région des potentiels élevés de polarisation. Ce phénomène peut être expliqué par la désorption des molécules de ligand et de l'amine adsorbées de la surface de l'électrode [96-97]. Dans ce cas, la vitesse de dissolution est accélérée par les ions OH [96], selon le mécanisme suivant [98,99] :

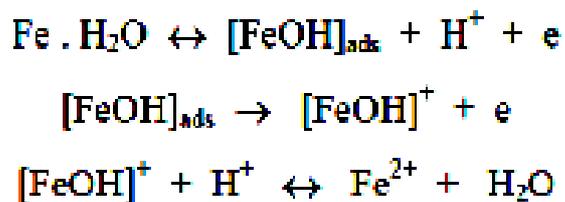


Tableau.III.3 : Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de ligand et de l'amine pour la corrosion de l'acier au carbone X52 dans HCl 1M obtenus par courbes de polarisation.

<i>Inhibiteur</i>	<i>C mol/L</i>	<i>-E_{cor}(mV)</i>	<i>-B_c(mV)</i>	<i>B_a(mV)</i>	<i>R_p(Ohm.cm²)</i>	<i>I_{cor}(mA/cm²)</i>	<i>E%</i>
<i>Ligand</i>	<i>0</i>	<i>388.40</i>	<i>297.10</i>	<i>53.80</i>	<i>15.22</i>	<i>1.1058</i>	<i>-</i>
	<i>0.00001</i>	<i>337.8</i>	<i>31.30</i>	<i>15.60</i>	<i>15.58</i>	<i>0.3215</i>	<i>70.92</i>
	<i>0.00005</i>	<i>343.50</i>	<i>29.60</i>	<i>17.20</i>	<i>15.72</i>	<i>0.2608</i>	<i>76.41</i>
	<i>0.0001</i>	<i>348.30</i>	<i>23.00</i>	<i>14.90</i>	<i>15.77</i>	<i>0.2169</i>	<i>80.38</i>
	<i>0.0005</i>	<i>355.70</i>	<i>27.60</i>	<i>18.10</i>	<i>20.08</i>	<i>0.1891</i>	<i>82.89</i>
	<i>0.001</i>	<i>334.7</i>	<i>25.60</i>	<i>15.30</i>	<i>16.07</i>	<i>0.2475</i>	<i>77.61</i>
<i>Amine</i>	<i>0</i>	<i>388.40</i>	<i>297.10</i>	<i>53.80</i>	<i>15.22</i>	<i>1.1058</i>	<i>-</i>
	<i>0.000005</i>	<i>339.30</i>	<i>269.30</i>	<i>32.20</i>	<i>17.25</i>	<i>0.8400</i>	<i>24.03</i>
	<i>0.00001</i>	<i>410.00</i>	<i>41.7</i>	<i>27.60</i>	<i>17.25</i>	<i>0.3268</i>	<i>70.44</i>
	<i>0.00005</i>	<i>344.00</i>	<i>30.00</i>	<i>16.40</i>	<i>16.28</i>	<i>0.2867</i>	<i>74.07</i>
	<i>0.0001</i>	<i>339.3</i>	<i>26.90</i>	<i>16.10</i>	<i>17.22</i>	<i>0.2339</i>	<i>78.84</i>
	<i>0.0005</i>	<i>397.00</i>	<i>42.50</i>	<i>26.00</i>	<i>19.32</i>	<i>0.2926</i>	<i>73.53</i>

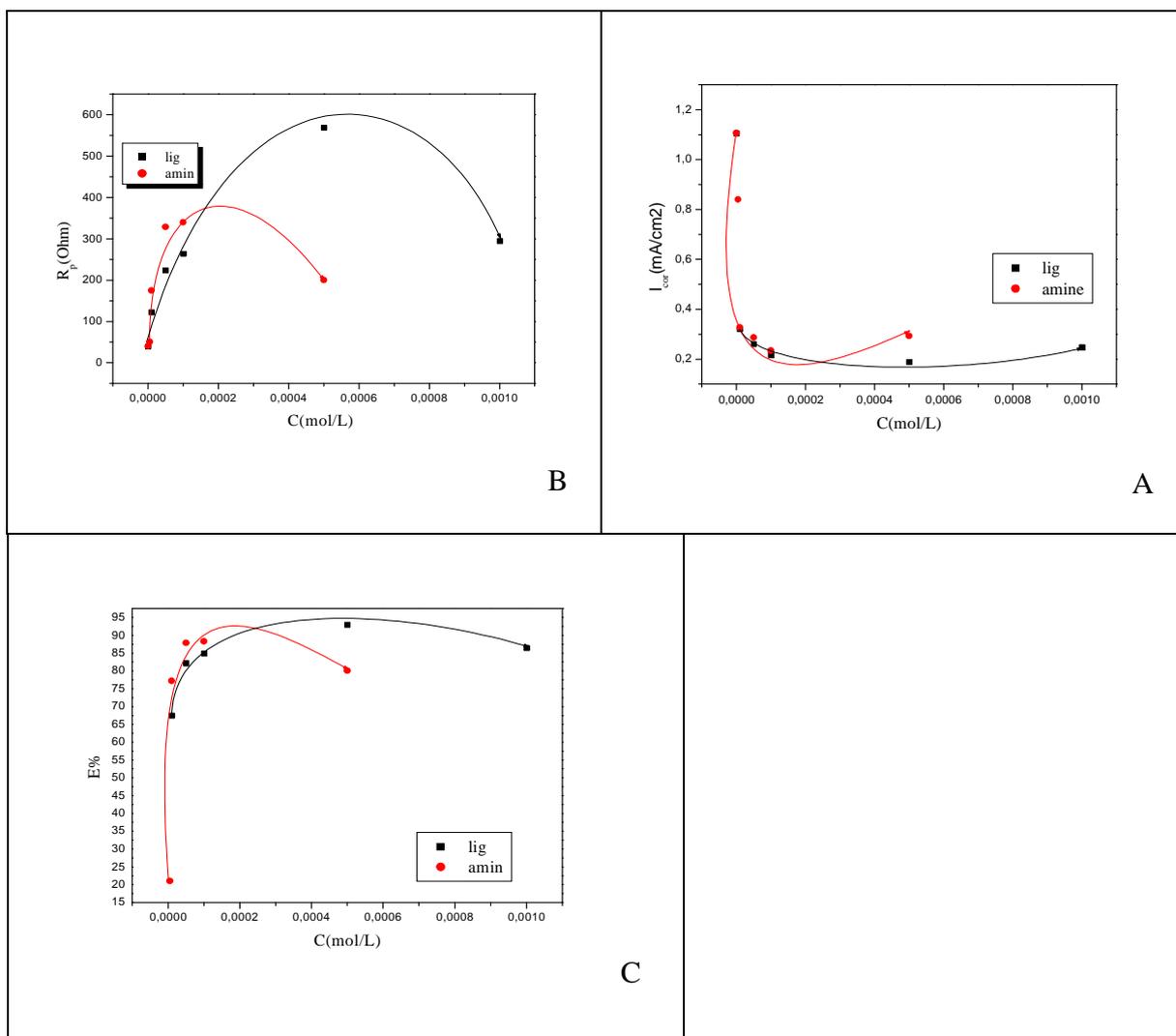


Fig.III.10. L'influence de la concentration des inhibiteurs sur : (A) la densité de courant de corrosion, (B) : la résistance de polarisation, (C) : l'efficacité inhibitrice, de l'acier au carbone X52 dans HCl 1M, obtenu par les courbes de polarisation.

D'après les résultats on constate que :

- ❖ Lorsque la concentration des inhibiteurs augmente, les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent jusqu'à 0.1891 (mA/cm²) par exemple dans le cas de ligand puis elle augmente avec l'élévation de la concentration, figure (III,10, A).
- ❖ La résistance de polarisation de l'acier au carbone X52 devient élevée lorsque la teneur de ces inhibiteurs dans le milieu agressif augmente figure (III,10, B).

- ❖ L'efficacité inhibitrice $E(\%)$ de base de Schiff et de l'amine augmente au fur et à mesure que la concentration en inhibiteurs croît et atteint sa valeur maximale de 82.89% à la concentration 5.10^{-4} M pour le ligand et 78.84% à la concentration 10^{-4} M pour l'amine figure (III,10, C).

❖ **La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE) :**

Pour confirmer les résultats obtenus par la technique des courbes de polarisation et la gravimétrie, et pour mieux définir le mécanisme d'action de l'amine et de ligand base de Schiff examinés comme inhibiteur de corrosion, on a utilisé une autre méthode ; la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme, appelés diagramme de Nyquist. L'analyse d'un spectre d'impédance permet d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou Bode des grandeurs physiques représentatives. Le CEE employé pour ce système est décrit [100,101,102] et présenté dans la figure(III,11) :

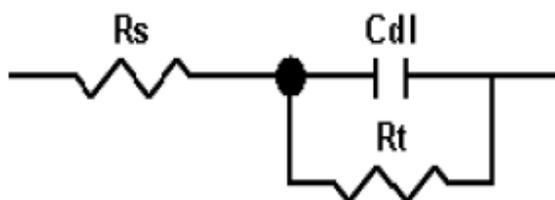


Fig. III.11 : Circuit électrique équivalent de l'interface métal-électrolyte

A partir des diagrammes d'impédance, nous accédons à la résistance de transfert de charge (R_t) et à la capacité de la double couche (C_{dl}) et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides en absence et en présence des inhibiteurs de corrosion (amine, ligand) sont présentés sur la figure(III,12).

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter faciale [103] due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (acier). Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [54].

Nous remarquons que la taille de la boucle capacitive attribuée au processus de transfert de charge augmente lorsque la concentration des inhibiteurs passe de 10^{-5} à $5 \cdot 10^{-4}$ M pour le ligand et de $5 \cdot 10^{-6}$ à 10^{-4} M pour l'amine et que la valeur de l'impédance obtenue dans le cas du témoin est plus faible que celles obtenues en présence des inhibiteurs. Ce résultat traduit l'influence des inhibiteurs organiques sur le processus à l'interface acier / milieu acide.

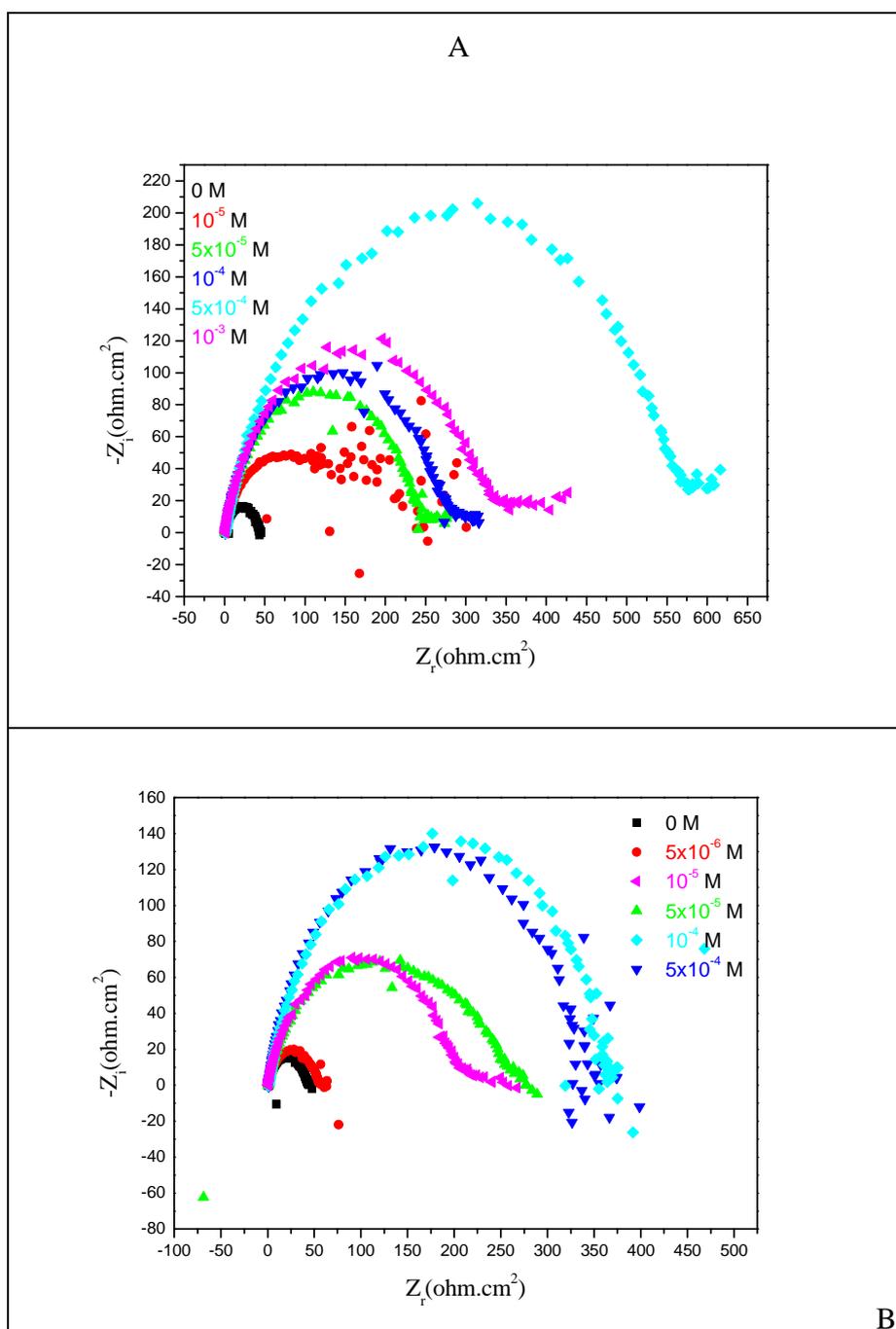


Fig III.12. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différente concentration de : A : ligand, B : l'amine.

L'efficacité inhibitrice est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation [104] :

$$E\% = (1 - R_t / R_t^*) \times 100$$

Où R_t^0 et R_t sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion sans et avec addition de l'inhibiteur. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de ligand et de l'amine obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) sont réunies dans le tableau(III,4).

Tableau. III. 4. Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice calculée à partir de R_t pour différentes concentrations de ligand et de l'amine à 20°C pour la corrosion de l'acier X52 dans HCl 1M obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique.

<i>Inhibiteur</i>	<i>C mol/L</i>	<i>R_t(Ohm.cm²)</i>	<i>C_{dl}(μF.cm²)</i>	<i>E%</i>
<i>Blanc</i>	<i>1</i>	<i>39.8</i>	<i>179.1</i>	<i>-</i>
<i>ligand</i>	<i>0.00001</i>	<i>122.4</i>	<i>65.00</i>	<i>67.48</i>
	<i>0.00005</i>	<i>223.7</i>	<i>56.90</i>	<i>82.20</i>
	<i>0.0001</i>	<i>264</i>	<i>38.09</i>	<i>84.92</i>
	<i>0.0005</i>	<i>568.9</i>	<i>17.67</i>	<i>93</i>
	<i>0.001</i>	<i>294.8</i>	<i>34.10</i>	<i>86.49</i>
<i>Amine</i>	<i>0.000005</i>	<i>50.43</i>	<i>78.89</i>	<i>21.07</i>
	<i>0.00001</i>	<i>175.00</i>	<i>50.92</i>	<i>77.25</i>
	<i>0.00005</i>	<i>328.80</i>	<i>86.13</i>	<i>87.89</i>
	<i>0.0001</i>	<i>339.70</i>	<i>83.39</i>	<i>88.28</i>
	<i>0.0005</i>	<i>200.30</i>	<i>222.30</i>	<i>80.12</i>

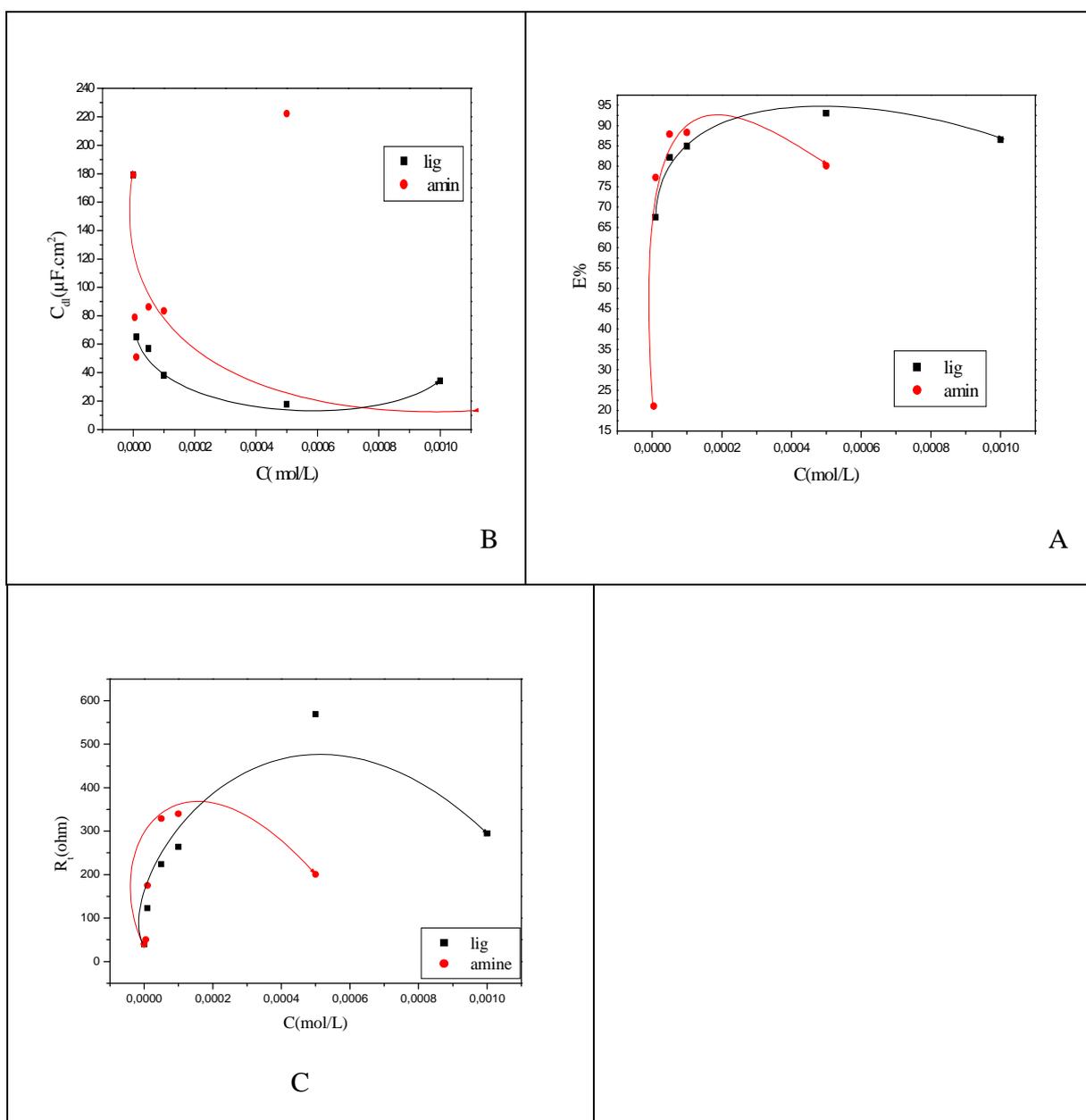


Fig.III.13. L'influence de la concentration des inhibiteur (ligand, amine) sur : (A) : l'efficacité inhibitrice, (B) : La capacité de la double couche et (C) : la résistance de transfert de charge, de l'acier au carbone X52 dans HCl 1M, obtenu par la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'analyse des résultats du Tableau(III,4) nous permet de révéler les remarques suivantes :

- La variation de l'efficacité inhibitrice ($E\%$) de ces composés sur l'acier X52 en milieu HCl 1M avec leurs concentrations est reportée sur la figure (III,13,A). On constate qu'il existe pour les deux inhibiteurs, une concentration minimale efficace pour laquelle l'efficacité inhibitrice atteint sa valeur maximale. En effet, le maximum de l'efficacité inhibitrice en présence, de ligand est de 93 %, de l'amine 88.28% .

- Avec l'addition de ligand et de l'amine, la capacité de la double couche C_{dl} diminue et passe de $179.1 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, pour la référence, à $17.67 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour 5×10^{-4} M de ligand, à $83.39 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour 10^{-4} M de l'amine. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [127]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus le taux de recouvrement du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue figure (III,13,B).

-Les valeurs de la résistance de transfert de charge augmente jusqu'à la concentration minimale efficace de 5.10^{-4} (mol/l) pour le ligand et de 10^{-4} pour l'amine, puis elle diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. La variation de la résistance en fonction de la concentration de inhibiteurs est illustrée sur la figure (III,13,C). Ce phénomène peut être expliqué par la réduction d'hydrogène dissous peut se réduire à la surface du métal.

Toutefois l'inhibition en milieu acide semble être compliqué, par raison de la réaction du fer avec l'hydrogène et l'eau qui peut donner naissance à une multitude de produit de corrosion, (hydroxyde de fer qui complique les processus d'adsorption [105]).

L'évolution des spectres d'impédance dans le plan Nyquist en fonction des concentrations en inhibiteurs organiques confirme la formation d'une couche protectrice d'inhibiteurs, qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge conjointement à une diminution de la capacité de la double couche. Les essais électrochimiques ont montré la bonne efficacité inhibitrice pour une concentration optimale de 5.10^{-4} (mol/l) pour le ligand et de 10^{-4} (mol/l) pour l'amine.

a.4.Etude comparative :

La variation de $E(\%)$ déterminée par les trois méthodes ; à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la S.I.E. ; en fonction de la concentration des deux inhibiteurs en milieu HCl 1M est illustrée par la figure(III,14) et(III,15). Nous constatons qu'il y a un

accord raisonnable entre les valeurs de $E(\%)$ déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures électrochimiques. Cependant, les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminée, par les courbes de polarisation (mesure instantanée), sont plus faibles que celles déterminées par les deux autres méthodes. Cette différence est due tout simplement à la courte durée d'immersion dans le cas de l'étude électrochimique stationnaire reflétant le comportement de la corrosion au stade initial [106]. En effet, il y a une formation d'un film protecteur plus important dans les deux premiers cas, ce qui explique l'écart entre les valeurs obtenues.

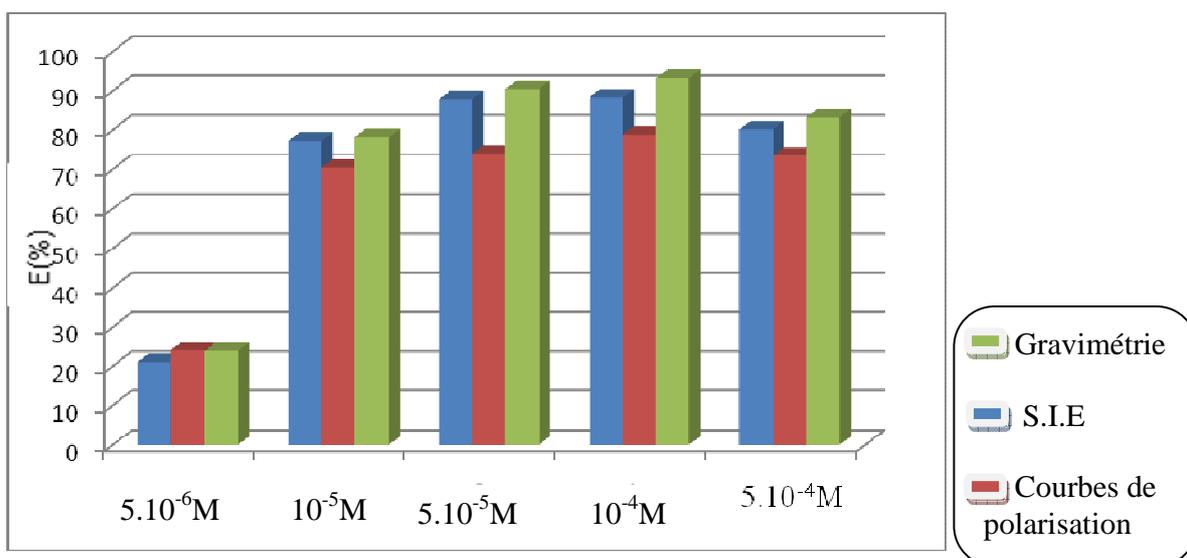


Fig. III.14. Variation de l'efficacité inhibitrice de l'amine en fonction de la concentration dans HCl 1M.

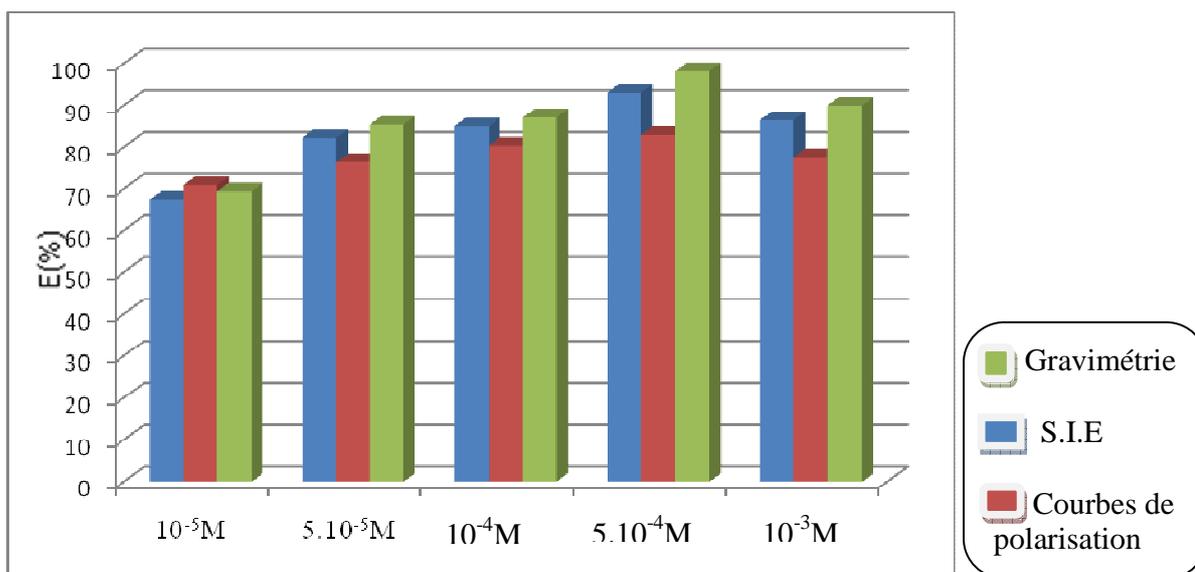


Fig. III.15. Variation de l'efficacité inhibitrice de ligand en fonction de la concentration dans HCl 1M.

b. Influence de la température :

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné.

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés organiques étudiés, nous avons effectué une étude entre 20°C, 40°C, 60°C à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiostatique. Nous avons donc tracé les courbes de polarisation de l'acier sans et avec addition de ligand et de l'amine, dans cette gamme de température. Les figures (III,16 : AetB) représentent donc l'effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M pour la concentration $5 \cdot 10^{-4}M$ de ligand et de $10^{-4}M$ pour l'amine.

Pour les autres concentrations, les figures ont la même allure.

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

- les densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température de 20°C, 40°C, à 60°C, les courbes dans la partie cathodique sont parallèles dans le cas de ligand, indiquant que

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

- le potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) se déplace vers des valeurs plus nobles avec

l'accroissement de la température de $20^{\circ}C, 40^{\circ}C$ à $60^{\circ}C$ dans HCl 1M sans et avec inhibiteur

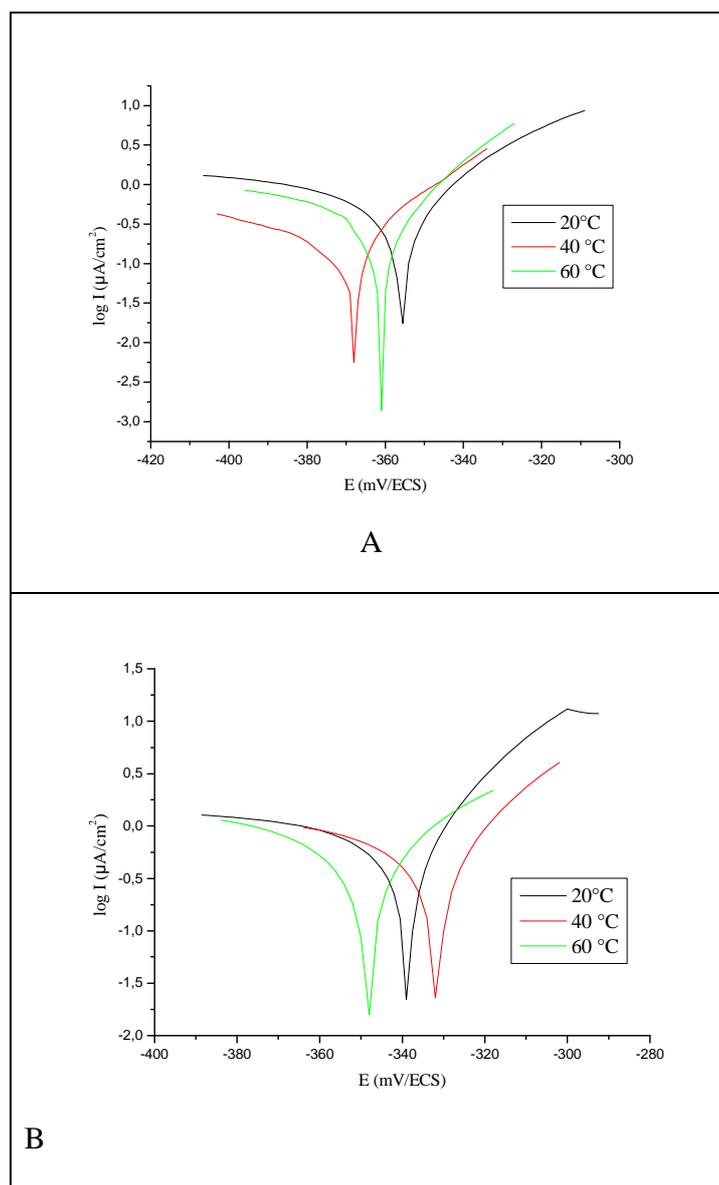


Fig.III.16. Effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier en milieu HCl 1M pour :A : la concentration $5 \cdot 10^{-4} M$ de ligand. B : la concentration $10^{-4} M$ de l'amine.

Tableau .III.5. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1M sans et avec addition de ligand et de l'amine.

Temp(°C)	inhibiteur	-E(mV/ECS)	I(mA/cm ²)	E(%)
20	HCl	388,4	1,1058	_____
	ligand	355,7	0,1891	82,89
	amine	339,3	0,23 39	78,84
40	HCl	378,1	4,6734	_____
	ligand	368,8	0,1980	95,76
	amine	332,3	0 ,3945	91,55
60	HCL	287,7	8 ,6838	_____
	ligand	361,1	0,3487	95,98
	amine	348,1	0,4532	94,78

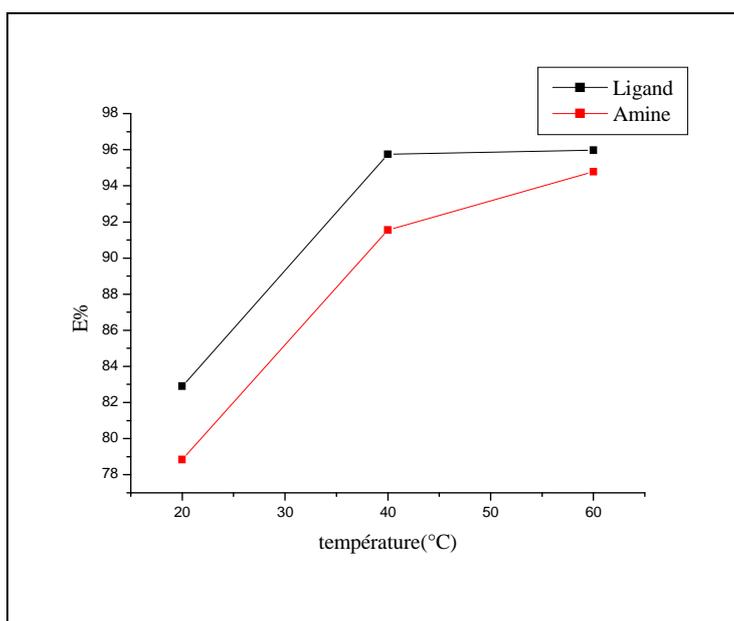


Fig.III.17. L'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice de ligand et l'amine, de l'acier au carbone X52 dans HCl 1M

D'une manière générale :

- ❖ les valeurs de I_{corr} augmentent avec la température, que l'on soit ou non en présence d'inhibiteur dans la solution tableau(III,5).
- ❖ l'augmentation du courant de corrosion en présence des inhibiteurs avec la température est largement plus faible que celle observée dans le cas du témoin. Ainsi, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en ligand et l'amine dans tout le domaine de température étudiée. Ce comportement a été expliqué comme le résultat des interactions spécifiques possibles entre la surface de fer et l'inhibiteur [107].
- ❖ l'augmentation de la température produit une augmentation de la densité électronique autour des centres d'adsorption, ce qui explique la meilleure efficacité inhibitrice [108]. l'augmentation de $E(\%)$ avec la température comme le changement dans la nature du mode d'adsorption, l'inhibiteur est physisorbé à basses températures, alors que la chimisorption est favorisée à mesure que la température augmente [109].

III.D.3. Isotherme d'adsorption :

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, de la nature de la structure chimique des produits organiques et du type d'électrolyte. Il est généralement admis, que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électron entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales vacantes « d » de la surface du métal permettant de former des liaisons de coordination. Le transfert d'électron se fait avec les orbitales des molécules organiques ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π .

Les inhibiteurs organiques sont des composés possédant au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de la chimisorption. Dans le cas des composés organiques, la densité électronique sera affectée par l'introduction de substituant, ce qui augmente ou diminue l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

Durant cette étude, les différentes isothermes : Langmuir, Temkin et Frumkin ont été étudiées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (III,17,18,19).

Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration d'inhibiteur (C_{inh}) par les équations suivantes [110] :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = KC \text{ ou } \frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (\text{Isotherme de Langmuir})$$

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

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

Où a est une constante d'interaction entre les particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption, K est la constante d'équilibre des processus d'adsorption, C_{inh} la concentration d'inhibiteur et le taux de recouvrement moyen de la surface métallique.

Le taux de recouvrement moyen (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide est évalué par les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance.

Les valeurs de taux moyen de recouvrement θ et l'efficacité inhibitrice moyenne (E_{mo}) sont illustrées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III. 6. Le taux de recouvrement moyen (θ) et l'efficacité inhibitrice moyenne (E_{mo}) en fonction de la concentration.

<i>Inhibiteur</i>	<i>C (mol/L)</i>	<i>θ</i>	<i>E_{mo}</i>	<i>C / θ</i>
<i>Ligand</i>	<i>0.00001</i>	<i>0.6920</i>	<i>69.20</i>	<i>0.00001445</i>
	<i>0.00005</i>	<i>0.7930</i>	<i>79.30</i>	<i>0.00006351</i>
	<i>0.0001</i>	<i>0.8265</i>	<i>82.65</i>	<i>0.0001209</i>
	<i>0.0005</i>	<i>0.8794</i>	<i>87.94</i>	<i>0.0005685</i>
	<i>0.001</i>	<i>0.8205</i>	<i>82.05</i>	<i>0.001218</i>
<i>Amine</i>	<i>0.000005</i>	<i>0.2255</i>	<i>22.55</i>	<i>0.00002217</i>
	<i>0.00001</i>	<i>0.7384</i>	<i>73.84</i>	<i>0.00001354</i>
	<i>0.00005</i>	<i>0.8098</i>	<i>80.98</i>	<i>0.00006174</i>
	<i>0.0001</i>	<i>0.8356</i>	<i>83.56</i>	<i>0.0001196</i>
	<i>0.0005</i>	<i>0.7682</i>	<i>76.82</i>	<i>0.0006508</i>

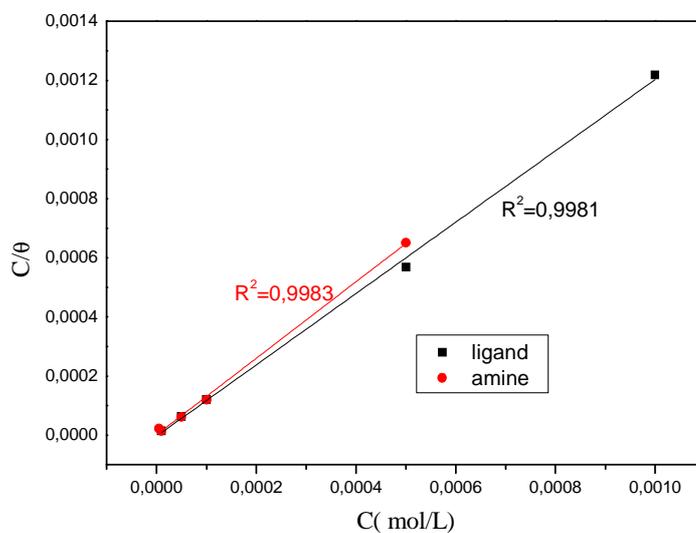


Fig.III.17 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCL 1M en présence de ligand et de l'amine.

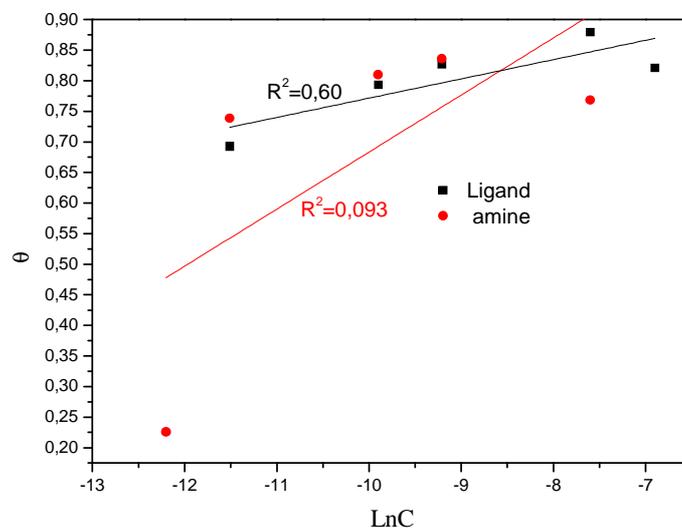


Fig.III.18 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCL 1M en présence de ligand et de l'amine.

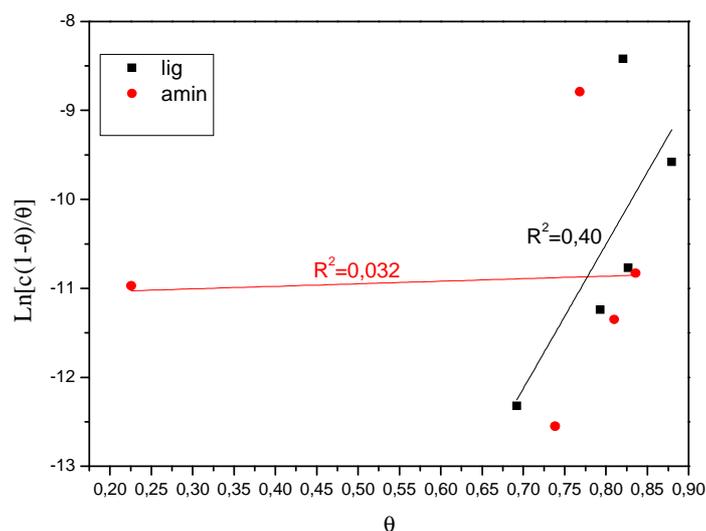


Fig.III.19: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCL 1M en présence de ligand et de l'amine.

Les valeurs de θ sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. La courbe Cinh / θ en fonction de la concentration est linéaire pour ligand et l'amine sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir figure (III,17)

La constante d'équilibre du processus d'adsorption (K) est liée à l'énergie libre d'adsorption standard (ΔG_{ads}^0) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55,5} \left(\frac{-\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT} \right)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}) [111].

Tableau. III. 7 : Paramètres thermodynamiques relatives à l'adsorption (hypothèse de Langmuir) sur l'acier X52.

<i>inhibiteur</i>	<i>K</i>	$\Delta G^0_{ads}(\text{KJ.mol}^{-1})$
<i>Ligand</i>	<i>73154,18</i>	<i>-36,55</i>
<i>Amine</i>	<i>96711,50</i>	<i>-37,23</i>

Les valeurs négatives de ΔG^0_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et de la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. Généralement, les valeurs de ΔG^0_{ads} voisines de -20 kJ mol^{-1} ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ mol^{-1} ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [112,113]. Les valeurs de ΔG^0_{ads} calculées sont comprises entre -40 kJ mol^{-1} et -20 kJ mol^{-1} , montrant que ces inhibiteurs sont adsorbés chimiquement et physiquement sur la surface métallique.

III.D.4. Analyse AFM de la surface de la couche des inhibiteurs :

L'examen de l'état de surface des couches ont été effectué par microscopie à force atomique (AFM). La figure ci-dessous représente une image ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) AFM de la surface de la couche étudiée. On remarque que tous les surfaces sont hétérogènes.

Pour l'observation des surfaces étudiées qui sont recouvertes par des couches protectrices . Nos observations au AFM ont porté sur des échantillons d'acier avant l'immersion dans HCl 1M seul ,et avec addition de ligand et de l'amine. Nous avons effectué une observation systématique des échantillons par comparaison de l'état de surface entre l'échantillon qui n'a subi aucune attaque et ceux traités[114].

L'examen des images (AFM) nous a permis en particulier la mise en évidence de la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier en présence du composé organique[115].

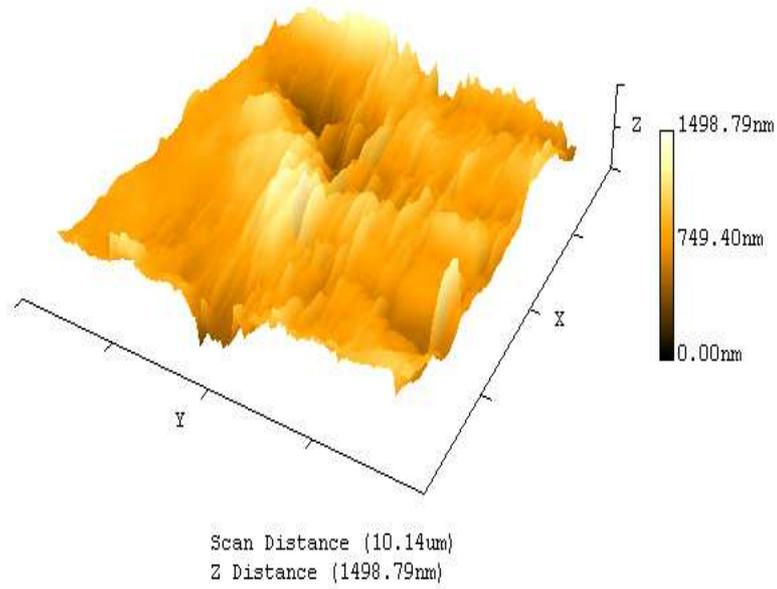


Fig.III.20. image (AFM) de la surface de l'acier : (a) avant immersion dans HCl.

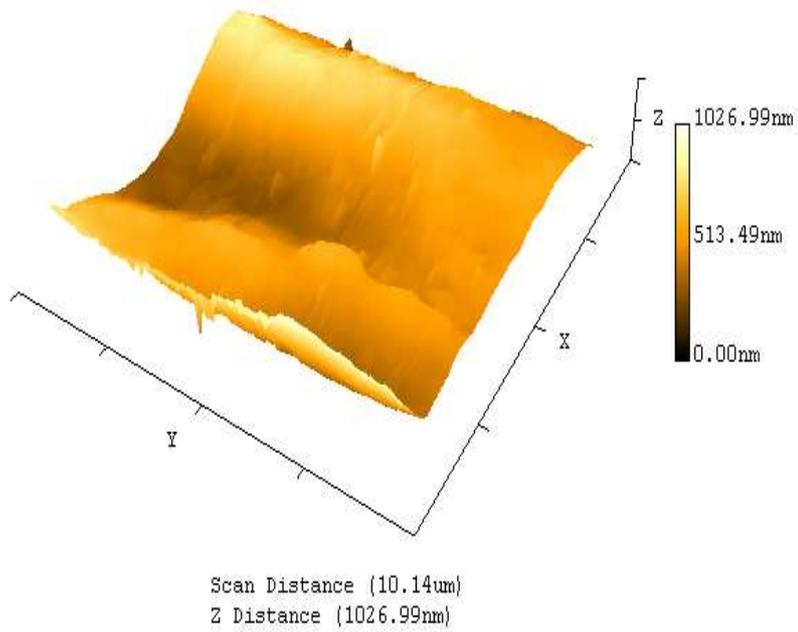


Fig.III.21. image (AFM) de la surface de l'acier : (b) après d'immersion dans HCl

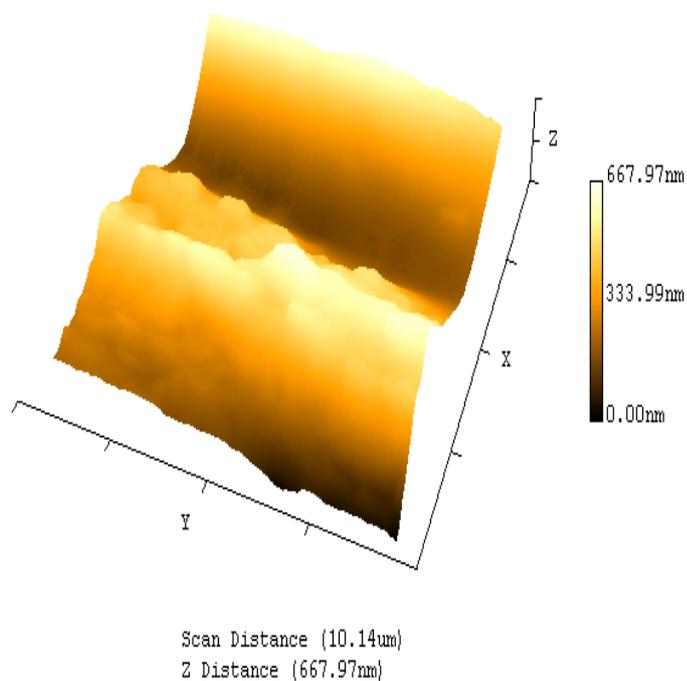


Fig.III.22. image (AFM) de la surface de l'acier : (c) après d'immersion dans le ligand.

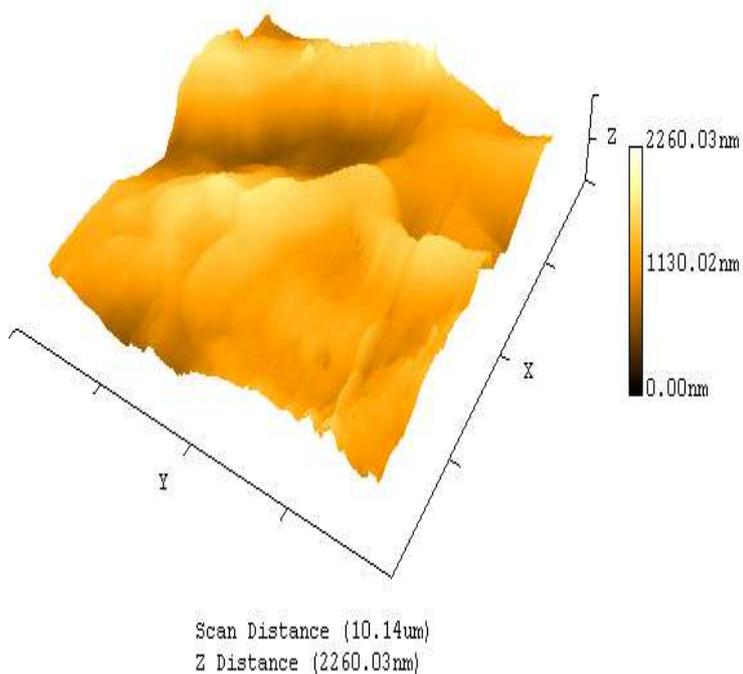


Fig.III.24. image (AFM) de la surface de l'acier : (d) après d'immersion dans l'amine.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une centaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articule autour de deux axes principaux :

Le premier décrit la synthèse de ligand base de Schiff tetradendate. La caractérisation de ligand a été réalisée au moyen des méthodes d'analyse spectroscopiques telles que l'infrarouge, UV-VIS et la RMN1H.

Le deuxième axe consiste à déterminer l'efficacité inhibitrice de ce inhibiteur organique ligand base de Schiff et la diamine sur la tenu à la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique par différentes techniques, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'étude approfondie du mécanisme d'inhibition nous a amené à associer à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telle la microscopie à force mécanique(AFM).

L'étude électrochimique de la corrosion nous a permis de conclure :

- ❖ que la densité de courant diminue avec l'augmentation de la concentration de l'amine, et de l'imine.
- ❖ Les courbes de polarisation montrent que ces inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs mixtes
- ❖ La S.I.E. confirme et complète les résultats obtenus par courbes de polarisation. En effet, nous constatons que la résistance de transfert de charges (R_t) augmente avec l'addition de ligand base de Schiff dans le milieu corrosif, tandis que la capacité de la double couche (C_{dl}) diminue avec l'augmentation

de la concentration. Cela est dû à l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique ralentissant ainsi le processus de corrosion.

- ❖ les efficacités inhibitrices des deux inhibiteurs augmentent avec l'augmentation de la température.

Le ligand bases de Schiff tetradendate et l'amine sont des excellents inhibiteurs pour l'acier en milieu acide chlorhydrique, même à des très faibles concentrations. Les essais électrochimiques ont montré la bonne efficacité inhibitrice pour une concentration optimale de $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ à 93% dans le cas de ligand, et de 10^{-4}M pour l'amine.

Les inhibiteurs agissent par adsorption à la surface de l'acier, cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de ΔG_{ads}^0 calculées indiquent que ces composés macrocycliques sont adsorbés chimiquement et physiquement sur la surface métallique.

Ces études sont complétées par des images réelles des surfaces de l'acier X52 avant et après l'ajout de l'acide et des inhibiteurs. Les images des surfaces montrent la différence entre les quatre cas.

REFERENCES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Note d'information. Centre belge d'études de la corrosion (Cebelcor), 1986.
- [2] T. Jenny, Chimie organique cours de base, Institut de chimie organique Université de Fribourg, 1995.
- [3] P. Arnaud, Cours de chimie organique, 15^{ème} Edition, Dunod, 1990.
- [4] Y. Haidye, A. Sylvestrene, Coord. Chem. (1990) 253.
- [5] H. S. Schiff. Ann. Chim. Paris. (1864) 118.
- [6] D. Chatterjee, A. Mitra, Rex E. Shepherd Inorganica Chimica Acta, (2004) 980.
- [7] A. Ahmed Isse, M. Grazia Ferlin, A. Gennaro, Electroanalytical Chem, (2003) 93.
- [8] V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, M. Moghadamb, M. Moghbela, Bioorganic & Medicinal Chem, (2004) 4673.
- [9] M.Y. Khuhawar, M.A. Mughal, A.H. Channar European Polymer, (2004) 805.
- [10] M.Y. Khuhawar, A.H. Channer. Macromol Rep, (1995) 523.
- [11] S. Chirani, K. Diaf, A. Moulay, A. Mesli, N. Chafi, Congrès National de Chimie M'sila, (2004) 61.
- [12] A Short introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention, National Corrosion Service, NPL, 2003. PP. 1-9, disponible sur:
http://www.npl.co.uk/lmm/docs/_basic_of_corrosion_control.pdf
- [13] R.M. Latanision, Mater. Perform (1987) 9.
- [14] J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs, 1969.
- [15] W. FLICK, Corrosion Inhibition, An Industrial guide second, Edit. Noyes publication, USA, 1993.
- [16]: G. Trabanelli, et V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York, 1970.
- [17] J.J. L'Amoureux, Précis de corrosion, Edit. Beau chemin, Itée, 1994.
- [18] M.G. Fontana, Corrosion Engineering, Edit. McGraw-Hill book, New York, 1986.

- [19] F.Dammarie, F.Goubard et P.Griesmas, La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites , Edit. Paris, 2001.
- [20] G.Beranger et H.Mazille, Corrosion des métaux et alliages , Edit Hermès Science Publication, Lavoisier Paris, 2002.
- [21] D. Landolt. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Univer- sitaires Romandes, Lausanne, 1997.
- [22] Recueil Normes, A.Cefracor, Protection contre la corrosion, tome 2, revêtement métallique et traitement de surface, 7 Edit, 1999.
- [23] Nace glossary of corrosion terms, Materials Protection, **(1965)** 79.
- [24] E.Heitz, 4th European symposium on corrosion Inhibitors Ann. University Ferrara, Italy, **(1975)** 432.
- [25] : C. Fiaud, C. Lemaitre et N. Pebere ,inhibiteurs de corrosion, In G.Beranger et H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle) Edit. Hermès Science Publication, Paris, **(2002)** 245.
- [26] I.L.Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, Edit. mc graw-hill,1981.
- [27] E. Schaschl,Méthodes for evaluation and testing of corrosion inhibitors, Edit. Houston, USA, 28,41
- [28] R.F. Mbakker, Initiation period, in: corrosion of steel in concrete, Edit. Chapman and Hall, London, 1988.
- [29] J.G.N.Thomas, 5th European symposium on corrosion Inhibitors, Ann. University Ferrara, Italy, **(1980)** 453.
- [30] P. Lorbeer et W.J. Lorenz, The kinetic of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen, Electrochemical Acta, **(1980)** 375.
- [31] F.H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny et L.Kover, Electrochemical Acta, **(1998)** 69.
- [32] J. Fripiatt, Chimie-physique des phénomènes de surface, Masson, 1971.
- [33] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet . Corrosion Science **(2011)** 1484.

- [34] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 166.
- [35] B. Sathianandan, K. Balakrishnan, N. Subramanyan, *Bri. Corros* (1970) 270.
- [36] P.N.G. Shankar, K.I. Vasu, *Electrochem. Soc. Ind*, (1983) 32.
- [37] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, *Corrosion*, (1994) 432.
- [38] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.*, (2002) 373.
- [39] M. Boukhal, N. Benchat, A. Aouniti, B. Hammouti, M. Benkaddour, M. Lagrenée, H. Vezin, F. Bentiss, *Prog. Org. Coat*, (2004) 118.
- [40] A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, N. Benchat, T. Benhadda, S. Kertit, *Corros. Sci*, (2003) 1675.
- [41] K. Bekkouch, A. Aouniti, B. Hammouti, S. Kertit, *Phys. Chim. Biol*, (1999) 838.
- [42] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abbed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, *Bull. Electrochem*, (2000) 245.
- [43] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci*, (1998) 391.
- [44] F. Bentiss, M. Traisnel, L. Gengembre, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sci*, (2000) 161.
- [45] M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, *Corros. Sci*, (2002) 573.
- [46] F. Bentiss, F. Gassama, D. Barbry, L. Gengembre, H. Vezin, M. Lagrenée, M. Traisnel, *Appl. Surf. Sci*, (2006) 2684.
- [47] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel et J.C. Hornez, *Corros Sci*, (1999) 789.
- [48] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci*, (2000) 127.
- [49] S. Muralidharan, S. Iyer Venkatakrishna, *Anti-Corros. Met. & Mat*, (1997) 100.
- [50] K. C. Emregül, E. Düzgün et O. Atakol, *Corrosion Science*, (2006) 3243.
- [51] M.G. Hosseini, M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi, *Electrochimica Acta*, (2007) 3680.
- [52] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, *Corros. Sci*, (2009) 1073.
- [53] M.A. Quraishi, M.A.W. Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. I. Venkatakrishna,

Brit. Corros, (1997) 72.

[54] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros. Sci, (2000) 703.

[55] F. Zucchi, G. Trabanelli, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ Ferrara, Italy, N. S., Sez, (1990) 330.

[56] : A. L. Gamri, H. Abou el makarim, A. Guenbour, A. Ben bachir, L. Aries et S.El hajjaji; Progress in Organic Coatings, (2003) 63.

[57] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan et S. V. K. Iyer. Appl. Electrochem, (1996) 1253.

[58] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal et M. Ajmal, Trans. Indian Inst. Met, (1998) 431.

[59] M. Ajmal, A. S. Mideen et M. A. Quraishi, Corros. Sci, (1994) 79.

[60]. T. Suzuki, H. Nishihara, K. Aramaki, Corros. Sci, (1996) 1223.

[61]. N. Tsuji, K. Nozawa, K. Aramaki, Corros. Sci, (2000) 1523.

[62]. M. Duprat, Thèse présentée à l'INP, Toulouse (1981).

[63] D. R. Browning. Methodes Spectroscopiques. Masson. Paris. 1974.

[64]. S.Westholler; Chimie analytique, D. Boeck University, (1999).

[65]. Encyclopaedia Universalis , Chimie analytique. 2004.

[66]. D.R.Browning ; Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris, 2000.

[67]. M.Chavanne, A.Jullien et G.J.Odermato; Chimie organique expérimentale, 1991.

[68]. J.M.Bobbit, A.E. Schwarting et R.G. Gritter ; Introduction à la chromatographie, 1972.

[69]. G.Burgot et J.L.Burgot; Méthode instrumentale d'analyses chimiques et applications. 2002.

[70]. K.Randerath et G.Villars ; Chromatographie sur couche mince, 1971.

[71]. J.Mc Murry ; Chimie organique, les grands principes, Paris, 2000.

[72] M.Lebrini, thèse de doctorat d'état. « Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide» (2006).

[73] A. Caprani, I. Epelboin, Ph, Morel et H. Takenouti, 5th European Symposium on

- Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1975) 517.
- [74] C. Gabrielli et M. Keddou, *Electrochimica Acta*, (1974) 355.
- [75] P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Wiley-Interscience, New-York, 1954.
- [76] H. Moreira et R. De Levie, *J. Electroanal. Chem.*, (1971) 353.
- [77] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat et M. Keddou, *J. Electrochem. Soc.*, (1983) 761.
- [78] K. Hladky, L.M. Callow et J.L. Dawson, *Br. Corros.*, (1980) 20.
- [79] Binning G., Quale C.F., Gerber C., *Phys. Rev. Lett.*, (1986) 56.
- [80] Faïza Meriche, thèse de doctorat. Structuration 1D et 2D de matériaux diélectriques par ablation laser nanoseconde : Applications aux couches et monocristaux de LiNbO_3 et aux couches de TiO_2 (2008).
- [81] S. Rahaman, H. Chowdhury, D. Bose, R. Ghosh, C. Hung et B. K. Ghosh *polyhedron*, (2005) 1755.
- [82] A. Majumder, G.M. Rosair, A. Mallick, N. Chattopadhyay et S. Mirta. *Polyhedron*, (2006) 1753.
- [83] S. Rahaman, B. Kumar, R. Ghosh et T. Huey lu. *polyhedron*, (2005) 1525.
- [84] R.M. Silverstein, G.C. Basler, T.C. Morill *Identification spectrométrique de composés organiques*, Editeur Wiley & Sons, 1991.
- [85] D.X. West, M.A. Lockwood, J.N. Albert. *Spectrochim. Acta*, (1993) 1809.
- [86] M. Salavati-niasari, P. Salemi, F. Dayar, *Molecular Catalysis*, (2005) 215.
- [87] M. F. Broglia, M. L. Gomez, S. G. Bertolotti, H. A. Montejano et C. M. Privitali, *Photochem. Photobiol.*, (2005) 115.
- [88] G. Schmitt, *Brit. Corr.*, (1984) 165.
- [89] X. Xie, S. Cao, J. Liu, X. Gong, K. Peng, H. Tang, J. Qin, *Zhongguo Fushi Yu Fanghu Xuebao*, (2003) 107.
- [90] K. Rahmouni, thèse de doctorat d'état. « Etude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce » (2005).

- [91] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari, *Mat.Chem.et Phys*, (2008) 153.
- [92] A. M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, *Matériaux et techniques, corrosion*, (1988) 210.
- [93] A.A.A Ksut, W.J. Loreny , F. Mansfeld, *corrosion. Sci*, (1982) 611.
- [94] K.E .Heusler, G.H.Cartledge, *Electroche, Soc*, (1961) 732.
- [95] R.J.Chim ,K. Nobe. *Electrochem.Soc*, (1972) 1457.
- [96] M. Bartos, N. Hacherman, *Electrochem.Soc*, (1992) 3428.
- [97] J.O'M.Bockris, D.Drazic, *Electrochem. Acta*, (1961) 325.
- [98] E.J.Kelly, *J. Electrochem.Soc* (1965) 124.
- [99] F. Mansfield, M. Wakening, S. Tsai, *corrosion*, (1982) 301.
- [100] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H.F. Hildebrand, M. Lagrenée, *Corros. Sci*, (2004) 2781.
- [101] F. Bentiss, M. Lagrenée, B. Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, *Corrosion*, (2002) 399.
- [102] F. Mansfeld, *Corrosion*, (1981) 301.
- [103] Z. Stoynov, *Electrochem. Acta*, (1990) 1493.
- [104] K. Morakchi, A. Hamel, A. Zazoua, R. Kherrat, *Revue des Energies Renouvelables*, (2008) 357.
- [105] Fouad Bentiss, *Hétérocycles Pentaatomiques : Synthèses Organiques, Etudes des Propriété Inhibitrices de la Corrosion et des Propriétés Complexantes*, habilitation à diriger des recherches, l'université des sciences et technologies de Lille, 2006.
- [106] A. Popova, M. Christov, S. Raicheva, E. Sokolova, *Corros. Sci*, (2004) 1333.
- [107] I.A. Ammar, F.M. El Khorafi, *Werkst. Korros*, (1973) 702.
- [108] D.D.N. Singh , R.S. chadhary, B. Prakash, C.V. Agrawal, *Br. Corros*, (1979) 235.
- [109] E.S. Ivanov, *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow, 1986.
- [110] M. Bartos, N. Hacherman, *Electrochem.Soc*, (1992) 3428.
- [111] H. Keles, M. Keles, I. Dehri, O. Serinda, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects*, (2008) 138.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [112] E. Kamis, F Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, Corrosion, **(1991)** 677.
- [113] G. Banerjee, S.N. Malhotra, Corrosion, **(1992)** 10.
- [114] L.Xianghong ,S. Deng, F. Hui, L. Taohong ,Electrochimica Acta, **(2009)** 4089.
- [115] N. Muthukumara,A. Ilangovan, S. Maruthamuthua,N. Palaniswamy, A. KimuracMaterials Chemistry and Physics, **(2009)** 444.

ملخص:

هذا العمل خصص في المرحلة الأولى لتحضير ودراسة كهروكيميائية لقاعدة شيف 4،4' ثنائي (بيريدين أمينو) ثنائي فينيل ميثان المشتقة من 4،4' ثنائي فينيل ميثان. في المرحلة الثانية قمنا بتطبيقات لقاعدة شيف والأمين كمثبطات للتآكل في وسط حمضي والتي بينت أنهما يملكان خواص تثبيطية معتبرة.

كلمات مفتاحية:

الكهروكيمياء العضوية، قاعدة شيف، أمين، مثبط التآكل.

Résumé :

Ce travail a été réalisé en deux étapes. La première étape consiste à la synthèse et l'étude du comportement électrochimique de base de Schiff 4,4'bis-(pyridineimino)diphenylmethane dérivé du 4.4' diaminodiphenylmethane.

La deuxième étape est consacrée à l'étude de l'effet inhibiteur de ligand synthétisé et de l'amine sur la corrosion de l'acier X52 en milieu acide chlorhydrique 1M.

Mots-clés :

Électrochimie organique, base de Schiff, inhibiteur organique, corrosion. amine.

Abstract:

This work is concerned, in the first time, with the synthesis and electrochemical study of Schiff base 4,4'bis-(pyridineimino)diphenylmethane derivatives of 4.4' diaminodiphenylmethane .

In a second time, the effect of the inhibitors organic, on the corrosion of mild steel X52, in acidic media 1M HCl.

Keywords:

Organic electrochemistry, Schiff base, inhibitors organic, corrosion.amine.