

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Electrochimique

Par

BELLAL Youcef

THEME

**Synthèse et Caractérisation Physicochimique de Bases de Schiff:
Application dans la Protection Contre la Corrosion des Armatures du
Béton**

Soutenue le.../.../..... devant leJury :

HAFFAR Djahida	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Présidente
KERAGHEL Saida	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Directrice
BENGHANEM Fatiha	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Co Directrice
BENABBAS Abderrahim	Professeur	Univ.M.A. Oulhadj Bouira	Examineur
MOSBAH Ferkhi	Professeur	Univ. M.S.benYahia Jijel	Examineur
ALLIOUANE Nabila	M.C.A	Univ. A. Mira Bejaia	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Électrochimie, d'Ingénierie Moléculaire et de Catalyse Redox (LEIMCR), Faculté de Technologie, Département de Génie des Procédés de l'Université Ferhat ABBAS Sétif -1, sous la direction du Professeur Mme KERAGHEL Saida.

Je tiens d'abord à remercier ALLAH qui à lui je rends grâce, pour la santé, le savoir et le courage qu'il m'a donné et qu'ils m'ont permis d'achever ce travail.

Je tiens à remercier infiniment mes Professeurs, Mme KERAGHEL Saida et Mme BENGHANEM Fatiha pour le temps qu'elles ont consacré pour le déroulement de cette thèse, pour leur présence, leur patience, leur disponibilité, leur méticulosité, et pour m'avoir accompagné avec une grande attention tout au long de ce travail, merci pour les nombreuses discussions scientifiques, ce fut pour moi un plaisir de travailler à leurs côtés.

Je remercie Madame HAFFAR Djahida professeur à l'université Farhat Abbas Sétif-1 d'avoir accepté de juger mon travail et de présider ce jury. Qu'elle sache que je suis très honoré. Je la remercie vivement.

J'adresse mes sincères remerciements à M^{me} ALLIOUANE Nabila maitre de conférence à l'université de Bejaia pour avoir consacrer une partie de son temps précieux pour examiner mon travail et participer au jury.

Je voudrai exprimer mes vifs remerciements et toute ma gratitude au professeur M. MOSBAH Ferkhi de l'université de Jijel pour avoir accepté de juger mon travail.

De même je ne saurai oublier de remercier Monsieur le professeur BENABBAS Abderrahim de l'université de Bouira pour avoir accepté de participer au jury et d'examiner mon travail.

Je tiens également à remercier les Professeurs, M. OURARI Ali, OUARI Kamel, le docteur BOURZAMI Riadh, Mme Toukal Linda, Mlle. Chahmana Safia pour leurs aides, conseils et encouragements.

Merci à toutes les personnes que j'ai rencontré au laboratoire L.E.I.M.C.R et autres et qui m'ont aidé à finaliser ce travail.

Je remercie vivement mes parents, mes frères et sœurs, ma femme, mes enfants et toute ma famille qui ont été présents dans tous les moments difficiles.

Youssef Bellal

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I	
Généralités et Rappels Bibliographiques	4
I.1.Introduction	4
I.2. Béton armé	4
I.2.1. Composition du béton	4
I.2.1.1. Le ciment	4
I.2.1.2.Les granulats	5
I.2.1.3.L'eau	5
I.2.1.4.Les adjuvants	5
I.2.2. Solution simulant le milieu interstitiel du béton	5
I.2.3.Propriétés physiques du béton armé	7
I.2.3.1. Résistivité de béton	7
I.2.3.2. Perméabilité	8
I.2.3.3. Porosité	8
I.2.4. Altérations du béton	8
I.2.4.1. Carbonatation	9
I.2.4.2. Action des chlorures	9
I.2.4.3. Action des sulfates	10
I.2.4.4.Action des micro-organismes	10
I.3. Corrosion dans le béton	11
I.3.1. Armatures	11
I.3.2. Passivation des armatures	12
I.3.3. Corrosion des armatures	12
I.3.3.1. Mécanismes de la corrosion dans un milieu contenant des chlorures	13
I.3.3.2.Hypothèses de l'initiation de la corrosion des armatures du béton	15
I.3.3.3.Causes de dépassivation des armatures	18
I.3.3.3.1.Pénétration des chlorures	18
I.3.3.3.2.Carbonatation	20
I.3.3.3.3.Action des sulfates	21

I.3.3.3.4. Autres facteurs influençant la corrosion des armatures.....	21
I.3.3.3.4.1. Oxygène.....	21
I.3.3.3.4.2. Humidité relative.....	21
I.3.3.3.4.3. Température.....	21
I.3.3.3.4.4. Composition et porosité du béton.....	21
I.3.3.3.4.5. Résistivité du béton.....	22
I.4. Protection des armatures du béton contre la corrosion.....	22
I.4.1. Généralités.....	22
I.4.2. Protection des armatures du béton par les inhibiteurs.....	24
I.4.2.1. Les inhibiteurs minéraux.....	24
I.4.2.2. Les inhibiteurs organiques.....	25
I.4.2.2.1. En milieu simulant la solution interstitielle du béton.....	26
I.4.2.2.2. En milieu béton.....	28
I.5. Base de Schiff.....	33
I.5.1. Application des bases de Schiff dans l'inhibition de la corrosion.....	34
I.5.2. Application des bases de Schiff dans l'inhibition de la corrosion en milieu basique simulant l'eau interstitielle du béton.....	35
Référence bibliographiques Chapitre I.....	38

Chapitre II Méthodes Expérimentales Utilisées et Conditions Opératoires..47

II.1. Techniques physico-chimiques utilisées.....	47
II.1.1. Chromatographie sur couche mince.....	47
II.1.2. Point de fusion.....	47
II.1.3. Analyse élémentaire.....	47
II.1.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).....	47
II.1.5. La microscopie optique.....	48
II.1.6. Diffraction des rayons X.....	48
II.1.7. Microscopie à balayage électronique (MEB).....	48
II.2. Méthodes électrochimiques.....	49
II.2.1. Conductivité molaire.....	49
II.2.2. Voltampérométrie cyclique.....	49
II.2.2.1 Détermination de la vitesse de corrosion.....	50

II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	55
II.2.3.1 Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique.....	57
II.3. Appareillages utilisés et conditions opératoires.....	58
II.3.1. Synthèse Chimique.....	58
II.3.2. Mesures électrochimiques.....	58
II.3.3. Mesures Mécaniques.....	60
Référence bibliographiques Chapitre II.....	62
Chapitre III. Synthèse et Caractérisations Physico-Chimiques.....	63
III. Synthèse et caractérisation physico-chimique des bases de Schiff : 4-hydroxy -3- [1-(3-hydroxy-naphtalén-2-ylimino) -éthyl] -6-méthyl-pyran-2-one (L ₁) et 4-(3-Hydroxy-naphthalen-2-ylimino)-pentan-2-one (L ₂).....	63
III.1. Synthèse du ligand 4-hydroxy -3- [1- (3-hydroxy-naphtalén-2-ylimino) -éthyl] -6 méthyl-pyran-2-one (L ₁).....	63
III.2. Caractérisation du ligand base de Schiff L ₁	63
III.2.1. Conductivité molaire.....	64
III.2.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infra- rouge (IR).....	64
III.2.3. Analyse élémentaire.....	65
III.2.4. Analyse par DRX.....	65
III.2.4.1. Unité asymétrique.....	66
III.2.4.2. Les liaisons hydrogène.....	68
III.2.4.3. Maille élémentaire.....	69
III.3. Synthèse du ligand 4-(3-Hydroxy-naphthalen-2-ylimino)-pentan-2-one (L ₂).....	70
III.4. Caractérisation du ligand base de Schiff L ₂	70
III.4.1. Conductivité molaire.....	70
III.4.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infra-rouge (IR).....	70
III.4.3. Analyse par DRX.....	71
III.4.3.1. Unité asymétrique.....	71
III.4.3.2. Les liaisons hydrogène.....	74
III.4.3.3. Maille élémentaire.....	75
Référence bibliographiques Chapitre III.....	78

Chapitre IV	Résultats Expérimentaux et Discussions	79
IV.1. Etude électrochimique du pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier F10		79
IV.1.1. Inhibition par L₁		79
IV.1.1.1. Mesures potentiodynamiques		79
IV.1.1.1.1. Effet de la concentration et du temps d'immersion		79
IV.1.1.1.2. Effet de la température		81
IV.1.1.2. Mesures impédancemétriques		83
IV.1.1.2.1. Effet de la concentration et du temps d'immersion		83
IV.1.1.2.2. Effet de la température		86
IV.1.1.3. Mécanisme d'adsorption de L₁ et paramètres thermodynamiques		87
IV.1.2. Inhibition par L₂		92
IV.2. 1. Mesures potentiodynamiques		92
IV.2.1.1. Effet de la concentration de L₂		92
IV.2.1.2. Effet du temps d'immersion		93
IV.2.1.3. Effet de la température		94
IV.2.2 Mesures impédancemétriques		96
IV.2.3. Mécanisme d'adsorption de L₂ et paramètres thermodynamiques		98
IV.2. Etude Morphologique		103
IV.2.1 Analyse par MEB		103
IV. 3.2 Analyse par EDX		104
IV. 3.3 Analyse par microscope optique		107
IV.3. Etude Mécanique		108
IV.4. Conclusion		109
Référence bibliographiques Chapitre IV		110

Chapitre V	Etude Théorique par DFT	111
V.1. Généralités		111
V.2. Résultats du calcul théorique par DFT et mécanisme d'action de L₁		112
V.2.1. Structure géométrique Orbitales moléculaires HOMO et LUMO		112
V.2.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)		116
V.2.3. Charges de Mulliken et analyse NBO		117
V.3. Résultats du calcul théorique par DFT et mécanisme d'action de L₂		119
V.3.1. Structure géométrique Orbitales moléculaires HOMO et LUMO		119
V.3.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)		121
V.3.3. Charges de Mulliken et analyse NBO		122
V.4. Comparaison et conclusion		124
Référence bibliographiques Chapitre V		125
Conclusion générale		126
Liste des abréviations		
Liste des figures		
Liste des tableaux		
Liste des Schémas		
Fichier Sif L₁		
Fichier Sif L₂		
Résumé		

Introduction générale

La détérioration des structures en béton armé lorsqu'elles sont exposées à la carbonatation et au milieu induit par les chlorures est reconnue à l'échelle mondiale détenant des dépenses énormes à surmonter. Bien que, la conception des barres d'acier est réalisée de telle façon à minimiser sa dégradation lorsqu'il est exposé à des facteurs induisant la corrosion, tels que la haute température et l'humidité relativement élevée, la durabilité du béton peut être limitée et compromise de différentes manières. La corrosion des armatures en acier dans le béton armé est le problème le plus important. Ce phénomène rencontré souvent dans les zones côtières et les environnements agressifs est considéré comme la dégradation la plus fréquente des ouvrages en béton armé. Cette pathologie résulte de l'agressivité de l'environnement mais aussi des défauts de conception et de mise en œuvre. Les substances corrosives telles que les chlorures, les sulfates et le dioxyde de carbone sont les plus nocives. Celles-ci peuvent entraîner une réduction de la résistance, un éclatement, une expansion ou une perte de masse dans le béton. Par conséquent, des pertes économiques énormes et de nombreux problèmes écologiques sont notés. Ces dommages nuisibles sont dus à la réduction de section des armatures, à la perte d'adhérence entre matériau métallique et le béton ou bien à l'apparition de fissures dans l'enrobage cimentaire. Ces dernières pourraient être dues à des cycles de gel/dégel, humidification/séchage ou, plus vraisemblablement, à la corrosion des armatures en acier. L'effet prononcé des ions chlorures dans l'atmosphère est un facteur primordial qui entrave et complique la tâche des ingénieurs civils en limitant la durabilité des structures en béton. Bien que l'ion chlorure ne soit pas consommé au cours du processus, il catalyse la réaction de corrosion en détruisant la couche protectrice Fe_2O_3 , déclenchant ainsi une dégradation rapide, qui finit par entraîner l'écaillage et la fissuration. La nature catalytique de la corrosion induite par les chlorures peut être minimisée.

Cette problématique représente un enjeu technologique et économique important et pousse les maîtres d'ouvrages à chercher des solutions rapides et efficaces pour prolonger la durée de vie de leurs structures, assurer la sécurité des usagers et minimiser les coûts de maintenance et de réparation. De nombreux chercheurs ont étudié de manière approfondie le problème de la corrosion dans le béton armé et formulé la solution la plus rentable consistant à ajouter des inhibiteurs pouvant être utilisés de manière préventive ou réparatrice.

Les inhibiteurs utilisés disponibles sur le marché sont très coûteux et affectent le coût total de la structure. Il est à noter aussi que les inhibiteurs minéraux à base de nitrite ont été

interdits en raison de leur caractère cancérigène. Il est donc nécessaire de trouver un produit de remplacement qui sera ajouté à des faibles concentrations pour minimiser le coût des structures de béton et qui sera capable d'inhiber la corrosion induite par les chlorures. C'est dans cette optique que les inhibiteurs organiques tels que le N, N'-Diméthylaminoéthanol, la diéthanolamine, les amines, les alcanolamines et les carboxylates ont été étudiés en tant qu'inhibiteurs de la corrosion des barres d'armatures dont la stratégie de synthèse et la nature toxique en limitent l'utilisation. En outre, d'autres classes d'inhibiteurs, polymères comme le poly (vinyle) pyrrolidone, polyéthylamine, polyaniline, polyéthylène glycol, polysiloxane, alcool polyvinylique, éther méthylique de polyéthylène glycol et des polyesters aliphatiques et aromatiques ont été utilisés dans la lutte contre la corrosion du béton armé. En générale, plusieurs espèces organiques contenant des éléments tels que l'azote, l'oxygène et le soufre ainsi que le cycle aromatique dans leurs structures facilitant leur adsorption sur la surface métallique, peuvent inhiber la dissolution des armatures. Les facteurs influençant l'efficacité de l'inhibiteur sont notamment l'effet attracteur ou donneur d'électrons, l'effet électrostatique, l'effet stérique et l'effet d'interaction latérale (planéité). Au vu des données bibliographiques sur l'inhibition de la corrosion des armatures du béton, il apparaît que les amines ou les aminoalcools sont les plus utilisés et sont très promoteurs de la conservation des structures en béton. Aucune étude n'a été trouvée sur l'inhibition des barres d'armatures dans les structures en béton par les bases de Schiff qui ont montré des propriétés inhibitrices prometteuses dans d'autres milieux notamment acides et alcalins simulant l'eau interstitielle des pores du béton.

Le présent travail a été entrepris pour explorer les propriétés inhibitrices de nouvelles bases de Schiff : 4-hydroxy -3- [1- (3-hydroxy-naphtalén-2-ylimino) -éthyl] -6-méthyl-pyran-2-one (**L1**) et le 4-(3-Hydroxy-naphthalen-2-ylimino)-pentan-2-one (**L2**) vis-à-vis de la corrosion de l'acier ordinaire en milieu béton dans un environnement chloruré 0.5M.

Pour cela, nous avons synthétisé et caractérisé par différentes méthodes physico-chimiques usuelles d'analyse les bases de Schiff **L1** et **L2**. Ensuite nous avons étudié le pouvoir inhibiteur de ces bases de Schiff contre la corrosion de l'acier ordinaire dans le béton immergé dans une solution de NaCl 0.5M. La polarisation potentiométrique et l'impédancemétrie (EIS) ont été utilisées pour cette étude. Des analyses de morphologie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie optique ont été réalisées pour confirmer l'action inhibitrice de **L1** et **L2**. La méthode de théorie de densité fonctionnelle (DFT) a été utilisée pour déterminer les paramètres chimiques quantiques, pour élucider le comportement d'adsorption et pour proposer le mécanisme d'inhibition de la corrosion dans le béton par les deux bases de Schiff élaborées. Enfin, des essais mécaniques ont été effectués

pour examiner l'effet de l'ajout des deux inhibiteurs sur la résistance mécanique du béton armé. Ce travail de recherche est original dans toutes ses parties. Les deux composés étudiés sont synthétisés, caractérisés et utilisés pour la protection des armatures du béton en milieu chloruré pour la première fois. Ainsi, l'application des bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion de l'acier de construction s'avère être promotrice dans le secteur du génie civil.

La thèse est constituée de cinq chapitres :

Le premier illustre une synthèse bibliographique sur la corrosion en générale, la corrosion des armatures du béton et les moyens de protection des armatures dans le béton. Il décrit aussi des généralités sur les bases de Schiff du même type que les nôtres et leurs applications notamment dans l'inhibition de la corrosion des aciers en milieux basiques.

Le second chapitre décrit les méthodes d'analyses spectroscopiques et électrochimiques utilisées.

Dans le troisième chapitre sont rassemblées les résultats de la synthèse et la caractérisation physico-chimique des deux nouvelles bases de Schiff : 4-hydroxy -3- [1- (3-hydroxy-naphtalén-2-ylimino) -éthyl] -6-méthyl-pyran-2 one et 4-(3-Hydroxy-naphthalen-2-ylimino)-pentan-2-one. Il présente aussi une étude structurale détaillée de **L₁** et **L₂** par diffraction des rayons X.

Au chapitre quatre, sont reportés les résultats de l'étude électrochimique de l'action inhibitrice de **L₁** et **L₂** vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux dans le béton par voltamétrie cyclique et impédancemétrie en présence de chlorures.

Au dernier chapitre est élucidée l'étude théorique par DFT pour simuler les résultats électrochimiques et définir le mécanisme d'action des composés étudiés.

Enfin une conclusion générale couronne le manuscrit.

I.1. Introduction.

La corrosion des armatures du béton est l'un des principaux facteurs limitant la durée de vie des bâtiments en béton armé [1]. La réduction du pH due à la carbonatation du béton, la pénétration d'espèces agressives telles que les chlorures et l'oxygène entraînent la corrosion des barres d'armatures [2, 3]. Il existe différentes méthodes pour protéger l'acier de la corrosion. L'utilisation d'inhibiteurs reste un moyen très simple et efficace. Un grand nombre d'inhibiteurs efficaces ont été utilisés. Parmi eux, plusieurs espèces organiques contenant des éléments tels que l'azote, l'oxygène et le soufre ainsi que le cycle aromatique dans leurs structures facilitant leur adsorption sur la surface métallique [4-6] ont donné des résultats satisfaisants. L'effet bénéfique de l'utilisation de ce type d'inhibiteurs est que la présence de ces composés dans la microstructure du béton bloque les pores en formant un film protecteur monomoléculaire entre le métal et la solution dans les pores. De ce fait, le processus de diffusion des chlorures devient difficile et la résistance de la couche diffuse augmente [7-9].

Ce chapitre comporte des généralités et des travaux antérieurs sur le béton et sur la corrosion et la protection des armatures du béton armé. De brefs rappels bibliographiques sur les bases de Schiff et leurs applications, principalement leur utilisation comme inhibiteurs de corrosion en présence de chlorures sont mentionnés. Les mécanismes majeurs qui contrôlent la vitesse de corrosion, sont distingués.

I.2. Béton armé.

Le béton armé est un matériau de choix dans le secteur de la construction dans le monde entier en raison de ses propriétés de résistance structurelle, de son coût relatif et de sa durabilité. Le béton est le plus utilisé dans le monde après l'eau [10]. Il représente 90% de la vente dans le domaine de la construction [11]. Sa durabilité est assurée par une alcalinité élevée ($\text{pH} > 12.5$) de la solution interstitielle des pores du béton. Celle-ci protège la barre d'acier par un film mince d'oxyde passif et stable provenant de produits hydratés de la pâte de ciment fortement adhérent à la surface de l'acier [12].

I.2.1. Composition du béton.

I.2.1.1. Le ciment.

Le ciment ou liant hydraulique (poudre minérale) constitue 7 à 14% en volume du béton [13]. Il comprend les silicates tricalciques ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) et bicalciques ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), les aluminates tricalciques ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) dont l'hydratation conduit à la formation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), ainsi que les aluminoferrites tétracalciques ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Des oxydes alcalins (Na_2O , K_2O) en faible quantité par rapport aux constituants minéraux sont également présents et leur dissolution partielle et progressive dans la solution interstitielle du

béton permet le maintien d'un pH élevé (entre 12.4 et 13.6) [14, 15]. Le laitier (CaO) est un autre constituant dont les propriétés hydrauliques lui permettent de réagir avec l'eau sous l'effet d'un activant [16]. La norme EN 197-1 [17] définit cinq types de ciment dont les compositions et propriétés sont discernées.

I.2.1.2. Les granulats.

Les granulats constituent 60% à 70% en volume de béton. Leur nature, leur forme et leurs caractéristiques varient en fonction des gisements et des techniques de production. Les granulats font l'objet de la norme XP P18- 545 [18].

I.2.1.3. L'eau.

La teneur en eau est un facteur très important de la composition du béton (14% à 22% en volume) et se détermine par le rapport de la masse d'eau sur la masse de ciment (noté E/C). L'influence de ce rapport aussi bien sur la porosité que sur la résistance mécanique est non négligeable. La norme NF EN 1008 fixe les propriétés de l'eau utilisée dans la formulation des matériaux cimentaires [19].

I.2.1.4. Les adjuvants.

Les adjuvants se présentent sous forme de liquide ou de poudre (inférieur à 2% en volume de béton). Ils sont incorporés en faible quantité (moins de 10 kg/m³) afin d'ajuster les propriétés des matériaux cimentaires [20]. Les adjuvants peuvent modifier l'ouvrabilité du matériau frais ainsi que sa rhéologie [21] et peuvent être incorporés sous forme de:

- Plastifiants et superplastifiants réducteurs d'eau.
- Accélérateurs de prise.
- Retardateurs de prise.
- Entraîneurs d'air.
- Hydrofuges de masse.
- Inhibiteurs de corrosion.

I.2.2. Solution simulant le milieu interstitiel du béton.

La structure du béton durci comporte des pores de différentes dimensions. Ces pores renferment une phase aqueuse appelée eau interstitielle fortement alcaline (pH=13.5). La solution interstitielle d'un béton résulte de la mise en solution des composés anhydres du ciment lors de son hydratation, ce qui conduit à la libération de grandes quantités de chaux saturant ainsi le liquide interstitiel présent dans le réseau poreux du béton [22]. Cette solution peut être extraite en appliquant des pressions de 375MPa à des pâtes de ciment durcies comme c'est décrit par P. Longuet et coll. [23, 24]. Par conséquent, la composition de la solution interstitielle peut être déterminée. Elle contient des cations tels que Ca²⁺, Na⁺ et K⁺ et

des anions comme SO_4^{2-} et OH^- . Les ions calcium proviennent du gypse et de la portlandite. Les ions sodium et potassium sont issus des oxydes alcalins, tels que Na_2O et K_2O , présents dans le ciment. Quant aux ions sulfates, ils peuvent provenir du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ajouté lors de la fabrication du ciment, d'agents de contamination (chlorures ou sulfates) provenant de l'eau utilisée lors du gâchage [25]. Ainsi la présence de portlandite fixe le pH à une valeur de 12.5 à 25°C et la concentration en calcium à 21mmol/kg selon l'équilibre suivant (1):



La présence d'ions alcalins (Na^+ , K^+) augmente le pH de la solution interstitielle à 13.5. De ce fait, la composition de la solution porale dépend du type du ciment employé ainsi que de l'âge du béton [26, 27]. Suite à ces transformations la composition de la phase liquide interstitielle évolue en fonction du temps (Figure.I.1).

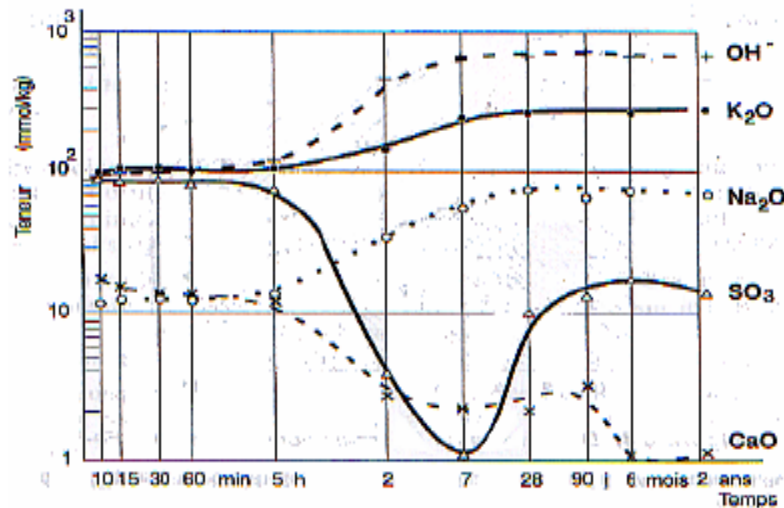


Figure I.1: Evolution de la composition de la phase interstitielle aqueuse [28].

D. Rothstein et coll. [29] ont constaté que la consommation du gypse induit une forte diminution des concentrations en calcium et sulfate [30]. A. Leeman et coll. [30] ont montré que la concentration de potassium évolue lentement en fonction du temps et chute considérablement suite à la consommation du gypse. S. Diamond [31], a mis en évidence le fait que pour une solution interstitielle d'une pâte de ciment, les concentrations ioniques atteignent des valeurs constantes après seulement quatre jours. Il en est de même pour la valeur du pH de la solution qui se stabilise entre 12 et 13 en fonction de la nature du ciment.

Un milieu simulant le béton doit posséder les mêmes propriétés que la solution interstitielle du béton particulièrement, le pH et la teneur des espèces agressives (Cl^- , SO_4^{2-} ,

CO_3^{2-}). Les solutions les plus utilisées dans la littérature [32-36], pour reproduire de façon simplifiée les caractéristiques chimiques d'un béton sain ou carbonaté sont:

- Solution alcaline pour le béton sain: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation sans et avec NaOH ou KOH.
- Filtrat de ciment.
- Solution à base de carbonate: NaHCO_3 , Na_2CO_3 pour un béton carbonaté.

Différents ajouts d'espèces sont souvent considérés pour être plus représentatif du milieu considéré:

- Les chlorures sous forme de NaCl ou CaCl_2 [37, 38].
- Les silicates sous forme de Na_2SiO_3 .
- Les sulfates sous forme de Na_2SO_4 .

Les solutions à base de carbonates sont toujours préparées en système fermé. Deux types de solutions à base de carbonate sont réalisés [39, 40]:

- Les solutions à pH constant mais à force ionique variable.
- Les solutions à pH variable mais à force ionique constante.

Il est important de noter que plusieurs auteurs ont utilisé les solutions alcalines avec ajout de chlorures afin d'élucider le mécanisme de dépassivation. En revanche, peu d'auteurs ont utilisé des solutions de carbonates tamponnées pour étudier l'évolution des zones d'activité et de passivité des armatures en acier dans le béton armé [41, 42]. La corrosion des aciers doux en milieu géologique dans le contexte du stockage des déchets nucléaires [43] ou bien pour la synthèse des produits de corrosion intermédiaires du fer (rouille verte chlorurée, sulfatée ou carbonatée) et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques [44].

I.2.3. Propriétés physiques du béton armé.

Les principaux facteurs responsables de la corrosion d'acier par les chlorures sont reliés aux propriétés physico-chimiques de l'enrobage du béton.

I.2.3.1. Résistivité de béton.

La résistivité de béton affecte de manière significative la corrosion des armatures. Il existe une relation étroite entre la corrosivité et la résistivité du béton. Cette dernière dépend de la composition de la solution interstitielle, de la microstructure du béton (taille et distribution des pores), de l'humidité et de la teneur en sels ainsi que de la température [45]. La corrosion des armatures a lieu pour une résistivité inférieure à $5\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$. Il s'est avéré que, lorsque la quantité d'eau dans le béton augmente, la résistance de l'électrolyte diminue et la corrosion est alors possible. Le **tableau I.1** présente la corrélation établie entre la résistivité mesurée du béton et la probabilité de corrosion des armatures.

Tableau I.1. Probabilité de corrosion en fonction de la résistivité [45].

Résistivité du béton (kΩ.cm)	Probabilité de corrosion
< 5	Corrosion quasi-certaine
5-12	Corrosion probable
>12	Corrosion improbable

I.2.3.2. Perméabilité.

La perméabilité du béton est une caractéristique physique fondamentale jouant un rôle déterminant dans le processus de corrosion des armatures et la résistance à la diffusion des eaux. Plus précisément, la diffusion est contrôlée par la porosité capillaire entre les divers constituants solides dans la pâte du ciment hydratée [46]. L'utilisation de la mesure de la perméabilité est largement répandue en tant qu'indicateur de durabilité du béton.

I.2.3.3. Porosité.

Une des caractéristiques les plus importantes du béton est sa porosité. Elle caractérise l'importance des vides qu'il contient. Elle est définie par le rapport entre le volume des pores (V_p), et le volume total (V_t).

$$\emptyset = (V_p/V_t) = (V_p / (V_p + V_s)) \quad (I.2)$$

où V_s est le volume des grains solides.

Elle est généralement supérieure à 10% pour un béton courant, dépend de plusieurs facteurs: le rapport massique Eau sur Ciment (E/C), la compacité du béton frais, le volume pâte/granulats et la porosité des granulats.

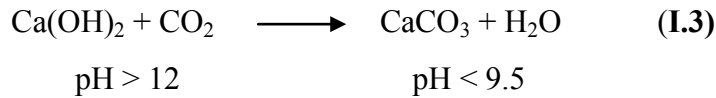
I.2.4. Altérations du béton.

A côté des altérations chimiques se produisant au sein de la matrice du béton qui induisent sa fragilisation, la corrosion des armatures est la cause majeure de vieillissement du béton armé et de sa fissuration. Ainsi les agents agressifs tels que les chlorures, les sulfates et le gaz carbonique pénètrent à la surface de l'armature et cause sa dissolution.

La dépassivation de l'acier dans le béton se produit le plus souvent par l'action de deux agents qui peuvent se présenter simultanément : le dioxyde de carbone (carbonatation) et les chlorures se trouvant au niveau des armatures. Ces deux agents interagissent entre eux puisque la carbonatation peut affecter la diffusion des chlorures au sein du béton en changeant la structure des réseaux poreux. La carbonatation pourrait provoquer une réduction de la porosité totale et une redistribution de la taille des pores. Cela pourrait rendre la pénétration des chlorures plus difficile.

I.2.4.1. Carbonatation.

L'état de corrosion actif fait suite à la carbonatation du béton d'enrobage qui correspond à la formation de carbonate de calcium (CaCO_3) à partir de la portlandite, et à une diminution simultanée du pH de la solution interstitielle du béton:



Dans un tel béton la couche passive ne résiste pas et la corrosion démarre.

I.2.4.2. Action des chlorures.

Lorsque les agents agressifs ont atteint l'interface acier-béton, la rouille produite par les réactions d'oxydation à la surface du métal se propage. La formation des produits d'oxydation provoque un gonflement qui finit par provoquer la fissuration de l'enrobage.

Les chlorures peuvent exister dans le béton selon les trois formes suivantes:

- ✓ Libres et dissous dans la solution interstitielle.
- ✓ Absorbés physiquement sur les parois des pores du béton.
- ✓ Chimiquement liés, principalement sous la forme de chloroaluminates résultant des réactions chimiques entre les chlorures et des phases du ciment hydraté.

Ces trois formes sont en équilibre et leurs proportions respectives varient en fonction de nombreux facteurs tels que la teneur globale en chlorures, la nature du ciment, la composition et l'humidité du béton, son âge et la température. D'un point de vue de la corrosion des armatures, ce sont les chlorures libres dissous (la première forme), qui participent au phénomène de corrosion.

Les chlorures présents dans le béton peuvent avoir été introduits lors du gâchage, ou avoir pénétré à partir du milieu environnant.

La vitesse de pénétration des chlorures dans les pores du béton varie selon la structure poreuse et les conditions d'exposition. En milieu saturé, elle peut être décrite par un processus de diffusion respectant la loi de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{(I.4)}$$

où : D_a est le coefficient de diffusion apparent qui prend en compte la possibilité de « Piégeage » des ions chlore par réaction chimique avec les aluminates ou par adsorption à la surface des pores et $C(x,t)$ est la concentration en ions chlore, à une profondeur x au bout du temps t .

Les chlorures qui pénètrent dans le béton peuvent en effet réagir chimiquement avec le C_3A du ciment. Cette réaction produit des monochloroaluminates hydratés ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$) qui sont des hydrates relativement stables dans le béton. La formation des chloroaluminates permet de fixer des chlorures dans le béton, ce qui réduit en conséquence la teneur en chlorures libres et, par le fait même, les risques de corrosion. Ce phénomène explique pourquoi les ciments riches en C_3A offrent en général une meilleure protection contre la corrosion des aciers.

I.2.4.3. Action des sulfates.

Les solutions aqueuses de sels sulfatés présentes dans certains sols et eaux souterraines attaquent le béton à base de ciment Portland. La rapidité et la gravité de l'attaque dépendent de la quantité de sulfate (soluble) disponible, de la présence d'eau, de la composition du ciment et de certaines caractéristiques du béton telle que la perméabilité. À mesure que progresse cette attaque, la pâte de ciment durcie perd progressivement sa résistance. Le processus se termine par la désagrégation du béton.

Les semelles, les murs de fondation, les murs de soutènement, les piliers, les pieux, les ponceaux, les tuyaux et les dalles de surface sont susceptibles de subir l'attaque des sulfates. L'attaque la plus sérieuse se produit sur les éléments dont une face est en contact avec les solutions de sulfates, tandis que l'autre face permet l'évaporation (murs de soutènement).

L'eau de mer est chargée en ions sulfates. Ces ions ne sont pas passifs vis à vis de la matrice cimentaire. Les modes d'action des sulfates dans le béton sont complexes, nombreux, et pas tous encore identifiés. Cependant la formation de certains composés chimiques a permis d'expliquer le gonflement résultant de la pénétration des ions sulfates. Les sulfates, véhiculés par l'eau, en pénétrant dans le béton vont réagir chimiquement avec la matrice cimentaire pour former de nouveaux hydrates qui sont expansifs (sels de condlots), ces gonflements entraînent des tensions au sein du béton qui engendrent la fissuration.

I.2.4.4. Action des micro-organismes.

La dégradation des bétons par les microorganismes se produit essentiellement en milieu anaérobie riche en matières organiques tel que les effluents résiduaux. Les bactéries qui prédominent dans ces milieux sont de type sulfato réductrices. Elles se développent dans des effluents de pH compris entre 5 et 9.5, à des températures s'échelonnant de $-5^{\circ}C$ à $+75^{\circ}C$ et dans des milieux caractérisés par un potentiel d'oxydoréduction assez bas.

L'augmentation dans le milieu de la teneur en sulfures provenant de la réduction des composés oxydés du soufre (sulfate, thiosulfate) par les bactéries sulfurogènes conduit à la

formation de sulfures qui dégazent dans l'atmosphère sous forme d' H_2S . Dans les ouvrages comportant une partie émergée tels que les ouvrages d'assainissement, les sulfures gazeux peuvent se recondenser sur les parois en béton et s'oxyder en acide sulfurique et sulfates sous l'action de bactéries aérobies de type Thiobacillus, Thiooxydans, etc... L'acide ainsi produit conduit à une dégradation du béton par une succession de réactions chimiques qui aboutissent essentiellement à la formation de gypse. Ce dernier peut ensuite réagir avec l'aluminate tricalcique (C_3A) du ciment et former de l'ettringite ($Ca_3Al_2O_6, 3CaSO_4, 31 H_2O$) entraînant le gonflement puis l'éclatement du béton.

Les principaux paramètres qui influent sur la vitesse de dégradation des bétons par les bactéries sont:

- **La composition du milieu et notamment la teneur en H_2S** qui influence la croissance des bactéries. En dessous d'une teneur en sulfures de 1 mg/l dans l'effluent, l'attaque du béton est faible. Elle ne devient importante qu'à partir de 5 mg/l.

- **L'humidité** : elle est nécessaire à la fois pour la formation du biofilm et pour le développement de l'attaque acide.

- **La température** : elle joue surtout un rôle sur la réactivité de la biomasse produisant les sulfures.

- **La vitesse d'écoulement** est notamment la formation de turbulences.

I.3. Corrosion dans le béton.

I.3.1. Armatures.

Pour améliorer la très faible résistance mécanique du béton, différents types d'armatures sont utilisées. L'acier doux nommé aussi acier au carbone ayant une grande limite élastique, est le plus adéquat. L'utilisation d'armatures résistantes à la corrosion telles que les aciers inoxydables ou celles en polymères renforcés de fibres ou armatures composites est onéreuse et insatisfaisante. Actuellement, l'utilisation des aciers au carbone s'avère être la solution préférée, notamment vis-à-vis de la qualité et du prix. Les normes AFNOR NF A 35015 et NF A 35016 précisent les caractéristiques des armatures.

L'acier est un alliage contenant une proportion importante de fer avec peu de carbone. D'autres éléments peuvent également être présents avec des proportions variables. La composition standard de l'acier utilisé dans le béton armé est représentée au **tableau I.2 [47]**.

Tableau I.2: Composition chimique de l'acier utilisé dans un béton armé [47].

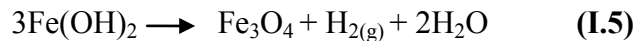
Élément	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	P	S	Co	Fe
% Massique	0.26	0.27	1.10	0.05	0.07	0.21	0.01	0.03	0.01	Le reste

I.3.2. Passivation des armatures.

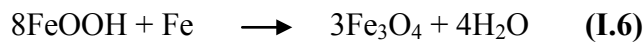
Les couches passives sont des films extrêmement minces dont l'épaisseur est généralement de l'ordre de quelques nanomètres et constitués d'oxydes et/ou d'hydroxydes métalliques.

En contact avec l'air sec, sous les conditions climatiques naturelles, l'acier se transforme en oxydes et hydroxydes: la magnétite, la goethite, la lépidocrocite et éventuellement la maghémite suivant le temps d'exposition à l'air.

Dans l'eau, le fer se transforme facilement en hydroxyde ferreux qui est instable à température ambiante et se transforme en magnétite [48]:



L'acier est passivé par cette couche de même composition aussi bien dans l'air que dans l'eau. Lorsque l'acier est immergé dans une solution alcaline ($\text{pH} > 8$), cas correspondant aux aciers dans le béton armé, une réduction des oxydes hydratés comme la goethite et la lépidocrocite se réalise pour former de la magnétite [49]:



La durabilité du béton armé est assurée par une alcalinité élevée ($\text{pH} > 12.5$). La barre d'acier est protégée par un mince film d'oxyde passif et stable.

I.3.3. Corrosion des armatures.

En présence d'eau et d'oxygène et pour des valeurs de pH inférieures à 10.5, le film passivant devient instable et se dégrade. Dans un environnement nocif, les agents de corrosion (CO_2 , Cl^- , SO_4^{2-}) réduisent l'alcalinité du béton et décomposent le film d'oxyde passif protecteur sur la barre d'acier, le rendant ainsi susceptible aux attaques de corrosion. La carbonatation due au gaz carbonique (CO_2), la dépassivation par les chlorures provenant de solutions salines (sels de déglçage) ou atmosphère marine, la fissuration induite par les sulfates, l'influence des pluies acides aux environs des activités industrielles ou les altérations causées par les microorganismes dans les eaux usées sont les agents les plus responsables du phénomène de corrosion des armatures du béton. Dans ce processus, la surface de l'acier est une électrode mixte dont les anodes et les cathodes sont reliées électriquement par la matrice de l'acier lui-même. Des réactions parallèles et simultanées s'effectuent sur les sites métalliques polarisés positivement ou négativement. L'eau interstitielle du béton constitue l'électrolyte. Les produits de corrosion formés sur les barres d'armatures en acier étant expansives au sein du béton, induisent une faible résistance structurelle de ce dernier et conduisent à sa fissuration. Les deux types de corrosion les plus rencontrés dans le béton armé sont la corrosion uniforme (causée par la carbonatation du béton) et la corrosion localisée par

piqûre (observée en présence de chlorures). Le premier type de corrosion intervient si la zone de réaction cathodique est loin de celle de dissolution et si les zones cathodiques et anodiques sont très petites régulièrement alternées. Elle se caractérise de plusieurs processus électrochimiques élémentaires.

Lorsque les zones anodiques sont petites et se trouvent dans des endroits fixes, il apparaît de petites piqûres de corrosion. Ce type de corrosion est rencontré si la surface des zones cathodiques est plus élevée que celle des zones anodiques.

Les trois grands facteurs responsables de la dégradation par ce type de corrosion sont:

- La diminution de la teneur en oxygène.
- L'acidification locale de la solution.
- La densité de courant d'électrolyse qui atteint de fortes valeurs en raison de la petite surface anodique.

1.3.3.1. Mécanismes de la corrosion dans un milieu contenant des chlorures.

La salinité de l'eau de mer peut varier d'un endroit à l'autre. Cette différence vient principalement des conditions atmosphériques. La norme ASTM D1141 donne les dix principaux constituants de l'eau de mer et sert de référence pour recréer une eau de mer artificielle (**Tableau I.3**). De nombreux auteurs ne prennent en compte que les six premiers éléments pour la fabrication de l'eau de mer artificielle (EDMA) [50, 51].

Tableau I.3: Composition chimique de l'eau de mer selon la norme ASTM D1141 [50].

Sels	Concentrations (g/L)	Concentrations (mol/L)
NaCl	24.545	0.420
MgCl ₂ , 6H ₂ O	11.101	0.0546
Na ₂ SO ₄	4.091	0.0288
CaCl ₂ , 2H ₂ O	1.544	0.0105
KCl	0.695	0.0093
NaHCO ₃	0.235	0.0028
KBr	0.101	0.0009
H ₃ BO ₃	0.027	0.0005
SrCl ₂ , 6H ₂ O	0.042	0.00016
NaF	0.003	0.00007

L'équilibre entre le CO₂ atmosphérique et le CO₂ dissous stabilise le système carbonique, responsable des propriétés tampon de l'eau de mer, ce qui permet de maintenir un pH de l'ordre de 8.2 pour l'océan atlantique.

L'agressivité de l'eau de mer vient principalement de la quantité des ions chlorures. Il en résulte deux conséquences. D'une part, une conductivité élevée qui facilite le couplage galvanique sur de plus grandes distances que dans une eau douce. D'autre part, les ions chlorures accélèrent les processus de corrosion par piqure ou crevasse, notamment pour les aciers inoxydables.

Lorsque le fer est exposé à un milieu contenant des chlorures, deux produits peuvent être formés: l'akaganéite de couleur brune et la rouille verte de couleur verte. L'akaganéite est l'un des polymorphes de l'oxyde hydraté (FeOOH) et l'un des principaux produits de la corrosion atmosphérique de l'acier dans les environnements marins [52, 53]. En ce qui concerne la rouille verte (GR), elle est l'un des produits du groupe de la rouille notées $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$, $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$, $\text{GR}(\text{Cl}^-)$. Les cristaux de GR (Cl^-) contiennent les deux ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , la proportion molaire $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ allant de 2.2 à 3. La formulation de $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ proposée par P.H. Refait et coll. [54] peut donc être appliquée entre $\text{Fe}^{2+}_{2,2} \text{Fe}^{3+}(\text{OH})_{6,4}\text{Cl}.n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}^{2+}_3 \text{Fe}^{3+}(\text{OH})_8\text{Cl}.n\text{H}_2\text{O}$, avec n probablement égal à 2. On trouve souvent $\text{GR}(\text{Cl}^-)$ sous la forme $\text{Fe}_4(\text{OH})_8\text{Cl}$ [55, 56]. Les rouilles vertes ont été identifiées sur des aciers corrodés dans des milieux aqueux neutres ou légèrement basiques [57-60].

La propagation de corrosion est susceptible d'être modélisée par une approche électrochimique [61-63]. L'évolution de la corrosion des armatures du béton armé s'effectue généralement en deux phases (**Figure I.2**):

1- Dans la première phase et pendant la première période, les caractéristiques chimiques du milieu cimentaire au voisinage de l'armature ne sont pas modifiées et la vitesse de corrosion reste négligeable. La solution alcaline dans les pores du béton, produit une oxydation rapide en surface de l'acier pour former une couche protectrice appelée film passif [25, 64, 65]. Ce phénomène n'arrête pas la réaction de corrosion, mais limite considérablement sa progression à un taux de quelques microns par année. Durant la deuxième étape, les espèces néfastes vis-à-vis de la corrosion (Cl^- , CO_2 ...) pénètrent dans le béton et leur teneur au niveau de l'acier atteint un seuil suffisant pour entraîner sa dépassivation. Cette étape est appelée « phase d'initiation du processus de corrosion ».

2- La deuxième phase correspond à la propagation de la corrosion et l'armature est dite « à l'état actif ». Pendant cette période, les produits de corrosion s'accumulent à la surface de l'acier. La formation de ces composés d'oxydation expansifs va alors entraîner un gonflement qui finira par provoquer la fissuration de l'enrobage du béton. Ceci va conduire à une accélération de la corrosion en créant de nouveaux chemins préférentiels pour les agents agressifs [66].

Un deuxième processus de corrosion a été proposé par C. Andrade et coll. [67], concernant les ouvrages de stockage des déchets radioactifs (courbe en pointillés de la **figure I.2**). Selon ces auteurs, durant le $t_{1/2}$ (durée de demi-vie) les produits de corrosion s'accumulent progressivement à la surface de l'acier entraînant un endommagement mécanique non négligeable du béton et par suite la corrosion se propage.

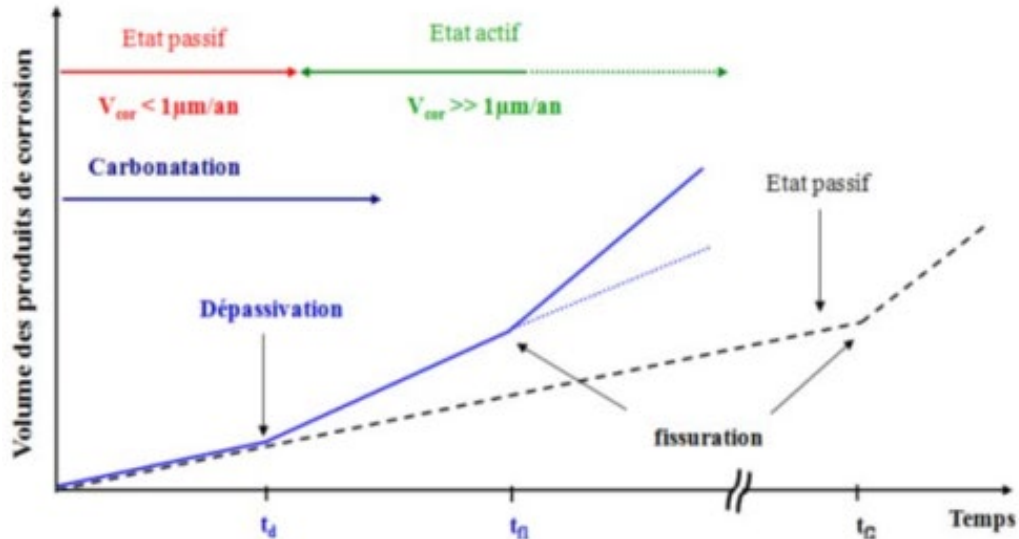


Figure I.2: Diagramme de K. TUUTTI (t_d date de dépassement, t_f date d'apparition de la première fissure) [68].

I.3.3.2. Hypothèses de l'initiation de la corrosion des armatures du béton.

L'initiation de la corrosion est une phase pendant laquelle les agents agressifs pénètrent dans le béton et contribuent à amorcer la corrosion. Afin de comprendre ce mécanisme d'initiation, il semble nécessaire de distinguer à nouveau deux phénomènes : la dépassement et l'initiation. La dépassement est ici définie comme le processus de dégradation de la couche passive de l'armature, l'initiation étant l'ensemble des conditions pour lesquelles l'armature commence à se corroder notamment en présence d'oxygène.

Le mécanisme de dépassement est d'abord considéré, en 1964 par J.A.M. Kolotyrykin [69], comme un mécanisme d'adsorption physique des anions agressifs sur la surface de la couche passive. Ceci augmente le transfert des cations Fe^{2+} et Fe^{+3} vers l'électrolyte (**Figure I.3**). Plus tard, F. Dabosi et coll. [70] proposent, en outre, que la couche passive s'amincit par dissolution de ses constituants jusqu'à une dissolution complète éventuelle (**Figure I.4**).

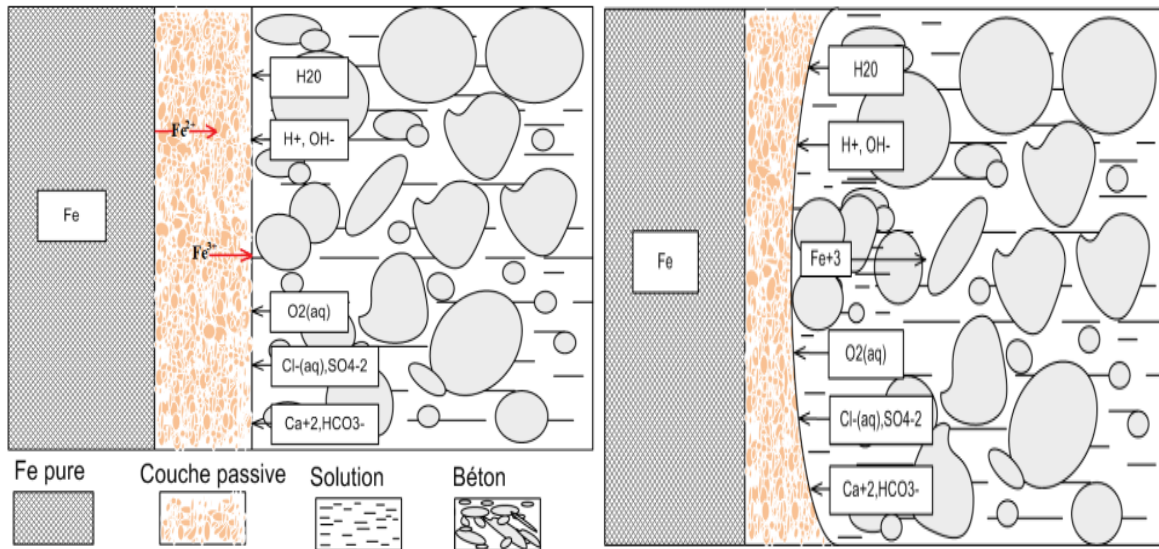
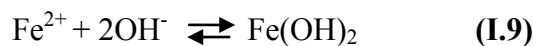
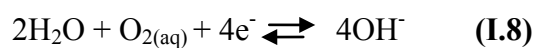
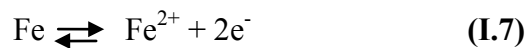


Figure I.3: Adsorption physique des ions à la surface de la couche passive.

Figure I.4: Adsorption chimique conduisant à l'amincissement de la couche passive.

Le mécanisme de pénétration proposé par T.P. Hoar et coll. en 1965 [71] est très différent puisqu'il ne considère que le transport des agents agressifs à travers la couche passive pour atteindre l'interface "fer/couche passive", zone dans laquelle ces agents sont les plus actifs (**Figure I.3**). Le fer est alors directement en contact avec les agents agressifs. Il se dissout en ion ferreux Fe²⁺ (I.5) qui, lui-même, réagit avec l'ion hydroxyde OH⁻, produit de réduction du di-oxygène aqueux (I.8). L'association de ces ions produit de l'hydroxyde de fer Fe(OH)₂ (I.7), lequel peut ensuite réagir avec d'autres ions pour former d'autres oxydes/hydroxydes. Ces produits précipitent enfin à l'interface "fer/couche passive" (**Figure I.5**). Les volumes molaires des produits formés étant plus grands, une pression engendre des contraintes dans la couche passive pouvant aboutir à la fissuration de celle-ci (**Figure I.6**).



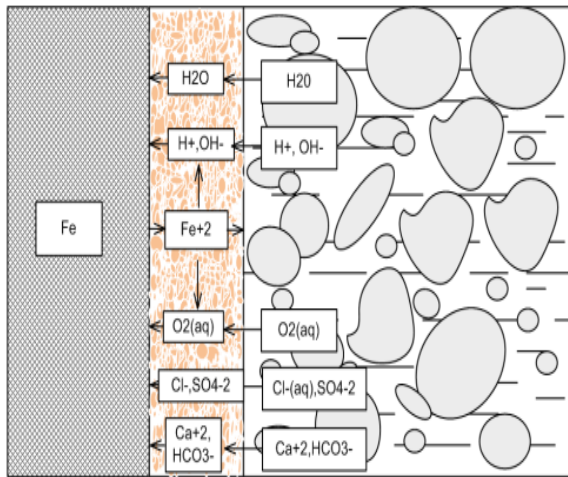


Figure I.5: Diffusion des ions dans la couche passive.

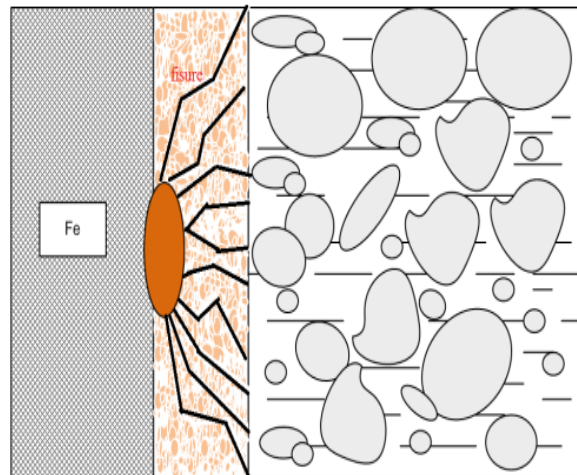


Figure I.6: Apparition de fissures par formation d'oxydes et hydroxyde à l'interface passive-fer.

En 1970, K.J. Vetter et coll. [72] proposent un mécanisme relativement similaire à celui décrit précédemment. Ils font néanmoins l'hypothèse que la couche passive est préalablement endommagée et comporte des microfissures. La propagation des agents agressifs à travers ces fissures est alors aisée. Les produits de corrosion résultant de la réaction des agents agressifs avec le fer "sain" conduisent eux aussi à une dégradation mécanique de la couche passive. En 1976, H.H. Strehblow et coll. [73] n'opposent pas ces différents mécanismes. Au contraire, selon eux, la dépassivation est caractérisée par trois mécanismes principaux: (1) mécanisme d'adsorption (physique et chimique), (2) mécanisme de pénétration des agents agressifs à travers la couche passive, (3) mécanisme de rupture de la couche due à la formation de produit de corrosion à l'interface fer/couche passive. Ces trois mécanismes peuvent tous trois intervenir lors du processus de dégradation.

En outre, les phénomènes associés à l'un ou l'autre de ces mécanismes peuvent influencer les autres. L.S. McNeill et coll. [74] recensent, quant à eux, cinq paramètres influençant le processus de corrosion: l'activité biologique, la solubilité du dioxygène aqueux dans l'eau, les propriétés de la solution (la viscosité, par exemple), les propriétés thermodynamiques des oxydes-hydroxydes de fer et la cinétique d'oxydation des ions ferreux Fe^{+2} en ions ferriques Fe^{+3} (**Figure I.7**). Chacun de ces paramètres peuvent varier avec la température dont les effets sont peu étudiés dans la littérature.

Enfin, la compréhension de ces mécanismes requiert une bonne connaissance de la nature et de la géométrie de la couche passive. Dans un milieu fortement basique, le processus

de dépassivation dépend également de la concentration de la solution interstitielle et de sa teneur en chlorure (concentration critique) [75].

I.3.3.3. Causes de dépassivation des armatures.

La diminution de l'alcalinité de la solution interstitielle sous l'action du dioxyde de carbone (carbonatation) et des ions chlorures [76-79] ainsi que des sulfates [80, 81] conduit à la dépassivation de l'acier [82, 83].

I.3.3.3.1. Pénétration des chlorures.

Le processus de corrosion diffère un peu de celui qui s'initie après carbonatation : la corrosion s'amorce par phénomène de piqûre après la formation de micro-piles (**Figure I.7**).

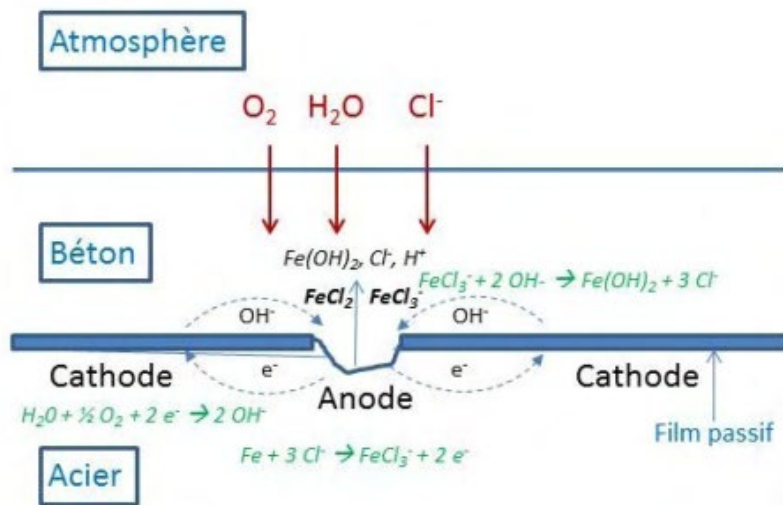


Figure I.7: Processus de corrosion par les chlorures.

Selon P. Sandberg [84], les ions chlorures agissent :

- Par la formation des ions FeCl₃⁻ ou FeCl₂, à partir des réactions:



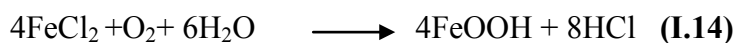
- Ensuite, les ions formés consomment les hydroxydes présents, selon les réactions :



- En l'absence d'oxygène



- En présence d'oxygène en quantité suffisante



Cette réaction montre d'une part que les ions chlorure sont « recyclés » en permanence, et d'autre part que la consommation des ions OH⁻ entraîne une diminution du pH

au niveau de l'interface acier/béton. Selon Y. Liu [85], les produits de corrosion formés sont principalement constitués de :

- Composés amorphes, tels que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et FeOOH , de l'ordre de 55 à 65%.
- Composés cristallins, tels que la magnétite (Fe_3O_4), la goethite ($\alpha\text{-FeO.OH}$) et la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeO.OH}$) de l'ordre de 30%.
- D'autres types de composés hydratés.

Les données de la littérature ne sont pas tout à fait homogènes vis-à-vis de la nature et de la microstructure des produits de corrosion formés suite à une initiation de la corrosion par les chlorures. Mais l'ensemble de la communauté scientifique s'accorde sur l'existence d'une concentration critique en chlorures à atteindre pour permettre la dissolution de la couche passive (**Figure I.7**).

Toute la difficulté réside dans la détermination de la concentration critique de chlorures qui amorce la dépassivation.

D'un point de vue expérimental, de nombreux chercheurs tentent, encore aujourd'hui, d'identifier et de mesurer un seuil critique mettant en jeu la concentration en ions chlorures au-delà duquel l'initiation de la corrosion débute. C'est ainsi que l'a conçu K. Tuutti[68] en établissant son diagramme (**Figure I.2**). Néanmoins, l'expression de ce seuil ne fait pas consensus. Aujourd'hui, quatre formes sont courantes: la concentration en chlorures totaux [86, 87], la concentration en chlorures libres [88], le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ [89, 90] et le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{ANC}]$ [91]. Dans le dernier cas, ANC désigne la capacité de neutralisation d'un acide (ou alcalinité). Cette dernière est définie de la façon suivante [92]:

$$[\text{ANC}] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{I.15})$$

Plus tard, U. Angst et coll. [93] montrent que ces seuils ne semblent pas être universels. Leurs valeurs mesurées sont extrêmement variables notamment parce qu'ils dépendent de la nature du ciment, des conditions environnementales ainsi que des procédures expérimentales. K.Y. Ann et coll. [94], et G.K. Glass et coll. [91] montrent que la concentration en chlorures totaux rapportée à la masse de ciment est plus pertinente que la seule concentration en chlorures libre ou que le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. D.A. Hausmann [89], et S. Diamond [95] considèrent que le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ est constant quel que soit le type de béton. V.K. Gouda [90] propose une valeur constante $[\text{Cl}^-]^{0.83}/[\text{OH}^-]$. L. Li et coll. [96], M.

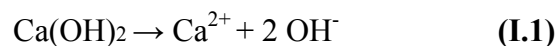
Moreno et coll. [97] montrent que le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ augmente si le pH de la solution interstitielle augmente.

En ce qui concerne l'effet de la température sur la dépassivation de l'acier dans le béton, S.E. Hussain et coll. [98] considèrent que le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ est constant et égal à 0.3 quel que soit la température. Pratiquement, l'amorçage de la corrosion ne peut être estimé que si la teneur totale en chlorures dépasse 0.4% à 0.6% en poids par rapport au ciment [98].

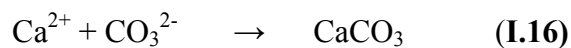
I.3.3.3.2. Carbonatation.

La carbonatation modifie la microstructure du béton: la précipitation de $CaCO_3$ cause une diminution de la porosité totale suite à la précipitation de $CaCO_3$.

Dans les conditions normales de température et d'humidité, le CO_2 se dissout dans la solution interstitielle sous la forme d'acide carbonique H_2CO_3 . Ce diacide se dissocie et libère des ions H^+ dans le milieu ce qui provoque une diminution du pH (pouvant aller jusqu'à une valeur de 9 [99, 100]. Ceci détruit la couche de passivité de l'armature. Néanmoins, la portlandite réagit en tant que tampon et se dissout pour rétablir le pH dans cette solution interstitielle (réaction (I.1)) [101].



Les ions calciums libérés par la portlandite réagissent avec les ions carbonates pour former de la calcite (carbonate de calcium).



Ainsi la carbonatation de la portlandite a lieu réaction (I.3).



Les silicates de sodium hydratés (CSH) se carbonatent aussi et se transforment en une silice amorphe en équilibre avec les ions silicates et le $CaCO_3$.

De leur côté, les ions alcalins Na^+ et K^+ se carbonatent rapidement en Na_2CO_3 et K_2CO_3 en présence d'ions carbonates [102] :



avec $X = Na$ ou K

Le taux de carbonatation dépend principalement de l'humidité relative, de la concentration en CO_2 , de la température et de l'environnement où le béton est placé [103].

La présence de cendres volantes et de laitiers peuvent aussi accélérer la vitesse de carbonatation [104]. Cette dernière dépend de:

* Le rapport E/C : la porosité des matériaux cimentaires est influencée par le rapport E/C. Une grande quantité d'eau conduit à un excès de porosité favorisant la pénétration de gaz et en particulier du CO_2 .

* Le dosage du ciment : plus le dosage en ciment est élevé, plus la quantité de matière susceptible de se carbonater est importante.

* Le type de ciment : les ciments avec des constituants secondaires (laitiers, cendres volantes, pouzzolane) ont naturellement une teneur en composés susceptibles de se carbonater inférieure à celle du ciment Portland.

I.3.3.3.3. Action des sulfates.

Les ions sulfates peuvent provenir d'une source externe comme les sols, les eaux souterraines, les eaux d'infiltration ou l'atmosphère, mais aussi, des adjuvants, de l'eau de gâchage ou du ciment lui-même comme source interne.

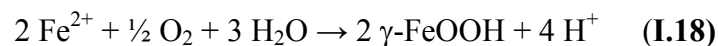
L'action des ions sulfate sur le béton se traduit par la formation de l'ettringite hydratée ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaOSO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), Ceci conduit au gonflement du béton. Aussi, les sulfates libérés dans le béton durci provoquent des expansions et augmentation de la porosité.

L'effet néfaste des ions sulfates sur la corrosion d'acier doux est démontré par plusieurs auteurs [32, 80, 105].

I.3.3.3.4. Autres facteurs influençant la corrosion des armatures.

I.3.3.3.4.1. Oxygène.

C'est le moteur de corrosion. Il joue un rôle important dans le processus cathodique de réduction (réaction (I.2)). Le mécanisme réactionnel donné par Landolt [106] conduit à la formation de lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$:



La présence de cette couche conduit à la diminution de la diffusion de l'oxygène.

I.3.3.3.4.2. Humidité relative.

Le taux d'humidité a une influence directe sur la conductivité ainsi que sur la porosité. Il est montré que pour un degré d'humidité relative critique voisin de 60%, aucune corrosion notable ne se produit. L'apparition de la corrosion est au environ d'une valeur de 70% à 80% [107] quant au degré de l'humidité relative critique. A noter que plus le taux d'humidité augmente, plus la conductivité du béton augmente par contre la diffusion de l'oxygène vers les armatures devient de plus en plus difficile.

I.3.3.3.4.3. Température.

Il est démontré qu'une diminution du courant de corrosion est observée lorsque la température augmente de 40 à 60°C. Ceci est dû à la baisse du degré de saturation en humidité relative.

I.3.3.3.4.4. Composition et porosité du béton.

M.F. Montemor et coll. [109] ont montré une augmentation d'un facteur 10 de la

vitesse de corrosion avec un ciment Portland contenant 50% de cendres volantes par rapport au même ciment sans cendre.

L'augmentation du rapport E/C réduit la résistance du béton et conduit à un coefficient de diffusion de l'oxygène plus important [110]. Ainsi à une humidité relative constante, on observe expérimentalement un accroissement de la corrosion avec le rapport E/C et la porosité [111, 112].

I.3.3.3.4.5. Résistivité du béton.

La résistivité du béton varie de 1 à 10^5 k Ω .cm en fonction du rapport E/C, du dosage de ciment, de la teneur en chlorures, des composants chimiques, de l'humidité et de la température. R.B. Polder et coll. [113] ont montré que l'augmentation de la température s'accompagne d'une baisse de la résistivité, à cause de la mobilité élevée des ions dans la solution interstitielle des pores du béton.

I.4. Protection des armatures du béton contre la corrosion.

I.4.1. Généralités.

Plusieurs moyens de protection contre la corrosion sont mis en œuvre pour réduire ou arrêter le processus de corrosion des armatures du béton [114- 116]. Seulement ces techniques ont des inconvénients qui obligent les maitres d'ouvrage à chercher d'autres méthodes fiables, rentables et surtout économiques et non nuisibles à l'environnement. L'utilisation des revêtements organiques (résines époxy) ou métalliques (phosphatation) diminue l'adhérence entre le béton et la barre d'acier. La protection cathodique utilisée généralement pour les structures en béton carbonaté est d'usage limité. La réalcalinisation électrochimique et l'extraction électrochimique des chlorures (ECE) sont aussi des méthodes coûteuses utilisées avec des restrictions. L'emploi des inhibiteurs de corrosion est le moyen le plus simple et le moins coûteux.

Conformément à la définition donnée par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) "un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [117].

L'action d'un inhibiteur de corrosion est soit par abaissement de la vitesse de dissolution et/ou de réduction du moteur de corrosion ou soit par modification de l'agressivité de l'électrolyte, (changement de l'interface matériau/milieu).

Elle peut être une protection permanente ou une protection temporaire (pendant le stockage). Deux classes d'inhibiteurs sont connues :

- inhibiteurs minéraux
- inhibiteurs organiques

D'après leur mode d'action, on distingue : les inhibiteurs d'adsorption et passivants alors que selon leur mécanismes ils sont soit des :

- inhibiteurs anodiques
- inhibiteurs cathodiques
- inhibiteurs mixtes

On peut les distinguer aussi selon leur composition chimique

a/ Les inhibiteurs minéraux : Les inhibiteurs minéraux tels que : les chromates, les molybdates, les silicates et les phosphates sont utilisés souvent en milieux alcalins notamment dans le béton. Ces composés sont généralement toxiques, onéreux et d'utilisations limitée comme inhibiteur anodiques d'où la diminution de plus en plus de leur emploi. Il est noté qu'une concentration insuffisante provoque une accélération de la piqûration. La concentration requise en inhibiteur passivant est fonction de la température, le pH, la présence d'ions agressifs comme Cl^- ou S^{2-} et est souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol.l⁻¹ [118].

Quant aux inhibiteurs cathodiques ils font augmenter la surtension cathodique. Ainsi une diminution du potentiel de corrosion a lieu. Ces inhibiteurs conduisent souvent à la précipitation des sels et des hydroxydes du fait de l'accumulation d'ions OH^- sur les surfaces cathodiques. Comme ils conduisent à la formation de couche ou film bloquant les sites métalliques de dissolution par suite de leur adsorption.

b/ Les inhibiteurs organiques : Les inhibiteurs organiques développés dans les années 1950 pour le secteur de l'industrie pétrolière et au début des années 1990 dans le domaine du matériau béton, sont très importants et les plus utilisés. Leur action de protection est due à leur pouvoir de s'adsorber sur les surfaces métalliques. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée.

Généralement, ils sont de type mixte. Les plus efficaces de ces inhibiteurs sont ceux comportant dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène.

Les groupes fonctionnels usuels permettant leur fixation sur le métal ou alliage sont généralement des amines ($-\text{NH}_2$), des hydroxyles ($-\text{OH}$), des thiols ($-\text{SH}$) ou des carboxyles ($-\text{COOH}$).

D'après M. Ormellese et coll. [119], était les amines sont très volatiles, les aminoacides ont des contraintes d'applications en milieu industriels par contre les carboxylates sont de bons inhibiteurs. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité. Néanmoins, le principal inconvénient de ces inhibiteurs organiques réside dans

leur mode d'action : leur capacité à s'adsorber pourrait les faire réagir avec n'importe quelle surface. Les granulats, par exemple, pourraient piéger les molécules de l'inhibiteur avant qu'elles n'atteignent la surface de l'acier.

Dans certaines conditions, les inhibiteurs de corrosion peuvent contribuer à l'amélioration de la durée de vie des ouvrages en retardant la dépassivation des armatures ou en diminuant la vitesse de propagation de la corrosion si celle-ci est amorcée. L'efficacité des inhibiteurs de corrosion est influencée par les facteurs suivants :

- * la teneur en chlorures au niveau de l'armature, qui doit être inférieure à 1.2% par rapport à la masse de ciment;
- * le degré de carbonatation en cas de couplage carbonatation/chlorures;
- * le rapport des concentrations inhibiteur/chlorures;
- * la perméabilité du béton;
- * les conditions expérimentales, notamment les facteurs influençant le taux de saturation du béton.

I.4.2. Protection des armatures du béton par les inhibiteurs.

Afin de stopper l'évolution de la dégradation des structures en béton armé, les inhibiteurs sont utilisés pour la prévention dans les nouvelles structures (ajout dans l'eau de gâchage ou application à la surface de l'acier), ou pour la cure (application à la surface du béton). Les inhibiteurs migrateurs employés sous forme de peinture liquide appliquée sur le béton durci sont des inhibiteurs inorganiques tels que les nitrites et le monofluorophosphate de sodium (MFP). Des mélanges d'alcanolamines, amines ou d'acides aminés, ou des émulsions d'ester d'acide gras en tant qu'inhibiteurs migrateurs (appliqués à la surface du béton) ou en tant qu'adjuvants (ajoutés en masse lors de la fabrication du béton) représentent les principaux inhibiteurs organiques utilisés [119, 120].

Les premières molécules étudiées en tant qu'inhibiteur de corrosion furent les chromates, les phosphates, les hypophosphates, les nitrites et les fluorures [121].

I.4.2.1. Les inhibiteurs minéraux.

Le nitrite de calcium et de sodium sont efficace et très utilisés dans la protection de l'acier dans le béton. Leur efficacité est proportionnelle à leur concentration molaire ainsi qu'au rapport $[Cl^-]/[NO_2^-]$ qui est inférieur à 1 [122-124]. Il a été constaté que les ions bicarbonate/carbonate ont un effet bénéfique sur la résistance au transfert de charge (R_p et R_{ct} sont plus élevées) suggérant ainsi que le bicarbonate aide à stabiliser un film protecteur sur l'interface acier/électrolyte. Le seuil critique de concentration en chlorure nécessaire pour la piqûration a été identifié. Il est compris entre 8.5 et 56 $10^{-3}M$ de Cl^- au pH 12.5 et entre 0 et

$0.8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de Cl^- à pH 11. En présence de NaHCO_3 , la concentration seuil était comprise entre 0.8 et $2.8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de Cl^- à pH 11, entre 0.3 et $2.8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de Cl^- à pH 10 et entre 2.8 et $28 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de Cl^- à pH 9 [125].

L'ajout d'inhibiteur à base de phosphate ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) augmente considérablement le rapport critique $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ de 0.4 à 5. Les courbes de polarisation montrent que le potentiel de corrosion (E_{corr}) est passé à des valeurs plus nobles. L'annoblissement des valeurs de E_{corr} ainsi que la diminution de la densité de courant (i_{corr}) ont indiqué que le $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (TSP) agissait en tant qu'inhibiteur anodique. Ce qui concorde avec l'analyse EDX qui a révélé la présence d'élément phosphore dans les zones anodiques [126].

Il est prouvé que LiNO_2 présente une efficacité de 63.67% à $[\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-] = 0.6$ dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contaminée par 0.99g/l de NaCl . Le LiNO_2 agit comme inhibiteur de corrosion de type mixte en stabilisant les oxydes/hydroxydes de fer sous leur forme stable et en étouffant la corrosion des barres d'acier [127].

Aussi, il a été démontré par des méthodes électrochimiques et acoustiques et par les caractérisations (MEB, DRX), des mesures mécaniques (résistance à la flexion et à la compression) que l'addition de l'inhibiteur de phosphate (Na_3PO_4) entraîne une amélioration de la résistance à la corrosion en diminution le taux de corrosion avec une légère perturbation sur les résistances mécaniques [128].

I.4.2.2. Les inhibiteurs organiques.

Les inhibiteurs de corrosion organiques ont été appliqués au domaine du matériau béton dès le début des années 1990, en particulier les produits à base d'amines et amino-alcools [129, 130]. Les principaux inhibiteurs de corrosion mixtes et volatiles à base d'alcanolamines (AMA) sont l'éthanolamine ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) et le diméthyléthanolamine ($(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), qui en formant une couche protectrice recouvrent la totalité des surfaces anodiques et cathodiques. Les alcanolamines et amines [143, 167] ainsi que leurs sels et leurs acides organiques et inorganiques sont utilisées dans la formulation des mélanges complexes d'inhibiteurs de corrosion [130]. Le transport des inhibiteurs migrant à base d'AMA et d'acide dans le béton dépend du taux d'humidité. Quand le béton est très sec, le transport se fait par capillarité dans les premiers millimètres, puis par diffusion par la solution interstitielle. Ceci est difficilement réalisable lorsque le béton est carbonaté ou contaminé par des chlorures [129]. Quelques résultats de la littérature montrent que l'acide associé à l'amine peut former un sel de calcium insoluble qui peut colmater la porosité du béton et empêcher la pénétration de l'AMA [131]. La pénétration des inhibiteurs à

base d'AMA est alors plus facile dans les bétons carbonatés dû à la forte solubilité des composés en présence d'un pH faible et du fait qu'aucun gel de calcium ne bouche les pores.

L'utilisation des inhibiteurs organiques est fortement rapportée dans la littérature. Les études sont réalisées aussi bien dans le béton que dans les solutions simulant le milieu interstitiel des pores du béton [119, 132]. Différentes propositions sont données quant aux mécanismes d'action de ce type d'inhibiteurs. P. Kern et coll. [133] rapportent que l'inhibiteur organique en s'adsorbant sur la surface réduit ou élimine la dissolution de l'acier.

D'autres chercheurs proposent que l'inhibiteur organique bloque les réactions cathodiques et anodiques se produisant à la surface de l'acier en contact avec la solution des pores du béton [134-137]. L'efficacité des inhibiteurs organiques est directement liée à leur capacité d'adsorption qui est fonction de la nature et de l'état de surface du métal ainsi que de la nature et la composition du milieu corrosif [121, 130]. L'adsorption dépend aussi de la structure chimique de l'inhibiteur. Des études rapportent que l'adsorption des inhibiteurs organiques dépend principalement de certaines propriétés physicochimiques de la molécule liée à ses groupes fonctionnels, aux effets stériques possibles et densité électronique du donneur des atomes. L'adsorption est supposée dépendre aussi des interactions possibles des p-orbitales de l'inhibiteur avec les d orbitales des atomes de surface, qui induisent une plus grande adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone.

Dans ce qui suit nous rappelons quelques travaux effectués sur la protection de la corrosion des armatures du béton par les inhibiteurs organiques réalisés soit en milieu simulant la solution interstitielle des pores du béton soit directement dans des éprouvettes en béton.

I.4.2.2.1. En milieu simulant la solution interstitielle du béton.

Plusieurs composés organiques ont été testés pour leur pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion l'acier doux en milieu simulant l'eau interstitielle du béton en présence de chlorures [119, 136-146, 152]. A titre d'exemple, nous citons quelques résultats.

L'étude électrochimique et les analyses de surfaces effectuées par F. Fei et coll. [136] ont indiqué que l'ammonium quaternaire de l'imidazoline peut améliorer de manière significative la résistance à la polarisation et le potentiel de piqûration et réduire la densité de courant de corrosion. Le principal mécanisme d'inhibition déterminé est l'adsorption du composé inhibiteur de corrosion sur la surface de l'acier [136].

L'amino-alcool étudié par H. Zheng et coll. [142] a montré un bon pouvoir d'inhibition vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone immergé dans la solution saturée de Ca(OH)_2 contaminé par différentes concentrations d'ions chlorures. L'action de ce composé

est l'adsorption qui s'avère être très rapide vu qu'une couche protectrice formée bloque l'arrivée des substances nocives (Cl^-).

D'autres produits tels que le calcium lignosulfonate (CLS, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CaO}_{10}\text{S}_2$) et le sodium oleate (SO, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{Na}$) sont utilisés aussi comme inhibiteurs de corrosion d'un acier de carbone dans une solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en présence de 0.1 mol/L en NaCl (pH 12.5). L'acier au carbone présente un comportement montrant que le CLS et SO ont réduit efficacement la densité de courant à une concentration optimum de 10^{-3} mol/L. L'efficacité d'inhibition du CLS déterminée par la méthode électrochimique est supérieure à 97% confirmant ainsi celle trouvée par un test de perte de poids pour $t=7200$ h, où une efficacité d'inhibition élevée supérieure à 90% est notée. L'étude théorique par DFT a montré que l'orbitale moléculaire occupée de la plus haute énergie (HOMO) de CLS et SO est principalement distribuée sur les groupes sulfonate à l'extrémité de la chaîne et sur le groupe acide oléique, tandis que l'orbitale moléculaire inoccupée de la plus basse énergie (LUMO) de CLS et SO est principalement distribuée sur le monomère d'alcool sinapylique au milieu de la chaîne carbonée, respectivement. La valeur E_{LUMO} de CLS est supérieure à celle de SO, ce qui suggère que le monomère d'alcool sinapylique est le site actif préféré pour accepter les électrons. Ainsi les images M-IR montrent qu'au début de l'immersion, une adsorption caractéristique peut se produire pour le CLS aux zones corrodées localement à la surface, ce qui empêcherait l'initiation et la propagation de la corrosion généralisée et de la corrosion par piqûre. L'adsorption caractéristique du CLS s'est produite sur le monomère d'alcool sinapylique avec un temps d'immersion plus long. Un film d'homogénéité d'adsorption se forme à la surface [144].

C.B.N. Unnisa et coll. [145] ont travaillé sur la protection des armatures du béton par un dépôt superficiel de deux polymères synthétisés de polyester, à savoir le Poly glycérol azealate (PGAZ) et le 4- (1- (Le 9-oxodécanoate de 4-méthoxyphényl) cyclohexyl) phényle (MPOD) à différentes concentrations à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique et de la polarisation potentiodynamique. L'augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) suggère la formation d'une monocouche barrière. Les diagrammes de Tafel ont montré une inhibition cathodique. L'adsorption obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les deux méthodes utilisées ont confirmé que l'efficacité maximale d'inhibition est de 71.81% pour la MPOD et de 57.64% pour la PGAZ. La différence est due à la variation de structures principalement la présence ou absence des sites aromatiques.

Le comportement d'inhibition du N, N'-Diméthylaminoéthanol (DMEA) en tant qu'inhibiteur de corrosion organique pour l'acier au carbone dans une solution simulée des pores du béton contaminée par des ions chlorures de l'eau de mer de la méditerranée (0.5mol L^{-1}), à différentes températures, a été étudié par perte de masse, par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et par polarisation potentiodynamique. Les résultats obtenus confirment que le DMEA est un inhibiteur de corrosion efficace sur toute la plage de températures étudiée; il peut réduire considérablement le taux de corrosion de l'acier au carbone. L'efficacité d'inhibition (EI%) augmente lorsque la concentration de DMEA augmente; il atteint sa valeur moyenne maximale de 80% à environ 0.125mol L^{-1} . L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par le DMEA se produit par la chimisorption des molécules d'inhibiteur sur les sites actifs, selon l'isotherme de Langmuir. Ceci conduit à la formation d'une couche passive sur la surface métallique qui sépare le métal et le milieu corrosif et maintient ainsi l'interface dans un état passif. Les paramètres d'activation sont déterminés [146].

I.4.2.2.2. En milieu béton.

L'utilisation des revêtements polymériques pour protéger les armatures sont souvent utilisés. Dans l'étude de S. Pour-Ali et coll.[147], un nanocomposite époxy / polyaniline-camphorsulfonate (époxy / PANI-CSA) est utilisé pour protéger les aciers d'armatures dans un environnement de béton chargé de chlorures. Les barres d'armatures en acier recouvertes de nanocomposites ont été incorporées dans des bétons normaux et auto-compactants. Pour évaluer leur comportement à la corrosion, des mesures de potentiel de circuit ouvert et d'impédance ont été effectuées pendant une durée d'un an. La force de liaison ultime du béton avec les barres de renforcement a été mesurée dans des conditions corrodées et non corrodées. Il a été constaté que le revêtement époxy / PANI-CSA offre une bonne résistance à la corrosion et une force de liaison durable avec le béton pour l'armature en acier.

Il est montré que le benzotriazole et certains de ses dérivés ont une capacité inhibitrice qui dépend à la fois de la structure d'inhibiteur et de sa concentration, ainsi que de la teneur en ions chlorure [148]. L'inhibition par ces composés est supposée se produire par la formation de complexes de fer-chlorobenzotriazoles et/ou l'adsorption d'espèces déprotonées sur la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques K_{ads} et $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ du processus d'adsorption sont calculés et discutés. Les ajouts du benzotriazoles déplacent le potentiel de corrosion par piqûre dans le sens positif, ce qui accroît la résistance à la piqûration.

J.O.Okeniyi et coll. [149] ont examiné les performances d'inhibition de la corrosion et de la résistance à la compression des adjuvants $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dichromate de sodium) toxique et $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (éthylènediamine tétra acétique disodique : EDTA- Na_2) écologique dans du béton armé immergé dans des environnements corrosifs NaCl et H_2SO_4 . Par des méthodes électrochimiques. Différentes concentrations d'adjuvants individuels et en synergies, sont rajoutées dans les bétons renforcés d'acier. Après l'expérience électrochimique, les échantillons de béton armé d'acier ont été soumis aux tests de résistance à la compression et aux analyses des normes ASTM C39 / C39M-03 et ASTM C267-01. Les résultats ont montré que l'utilisation de produits écologiques L'EDTA- Na_2 pour remplacer partiellement le produit chimique toxique $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a présenté une meilleure inhibition de la corrosion et une amélioration de la résistance à la compression dans les bétons immergés dans du NaCl , par rapport aux bétons immergés dans du H_2SO_4 . Il ressort de cette étude que le mélange 2g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 6g EDTA- Na_2 (représentant un modèle de remplacement partiel de 6g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ par 6g d'EDTA- Na_2) présentait une corrosion optimale et une efficacité d'inhibition, $\eta=99.0\%$, et un très bon avantage d'amélioration de la résistance à la compression dans les bétons immergés dans du NaCl . En revanche, la résistance à la compression comparativement faible le compromis de réduction avec la bonne efficacité d'inhibition de $\eta=79.9\%$ est favorable à l'utilisation d'un mélange de 6 g d'EDTA- Na_2 uniquement (c'est-à-dire sans addition de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) pour inhiber la corrosion de l'acier dans les bétons immergés dans H_2SO_4 .

Dans une autre étude, J.O. Okeniyi et coll. [137] ont examiné les mécanismes d'inhibition et d'adsorption de $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}$ (sel d'acide disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique) sur la corrosion des armatures en acier dans le béton immergé dans des environnements corrosifs en utilisant des techniques électrochimiques. Pour cela, sept concentrations différentes allant de 0% à 0.667% de ce composé par poids de ciment ont été mélangées dans des bétons renforcés d'acier immergés dans une solution saline et dans un milieu d'acide sulfurique. Les analyses statistiques de la dispersion des données mesurées ont montré que les adjuvants $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}$ offraient une excellente efficacité pour inhiber la corrosion des armatures d'acier dans un environnement salin. Cependant, l'atteinte d'une inhibition comparativement élevée de la corrosion des armatures en acier dans le béton immergé dans un environnement acide sulfurique révélait une plus grande dépendance vis-à-vis de la concentration élevée d'adjuvant $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}$ dans les bétons à armature en acier. Différents modèles d'isothermes d'adsorption portent des indications sur l'adsorption

chimique. La chimisorption est le mécanisme prédominant d'adsorption de $C_{10}H_{18}N_2Na_2O_{10}$ sur l'acier dans les deux environnements corrosifs.

C. Xu et coll. [150] ont étudié l'efficacité inhibitrice du triéthylentetramine (TETA) vis-à-vis la corrosion des armatures du béton déjà contaminé par les chlorures à l'aide de deux nouvelles méthodes «réhabilitation électromagnétique bidirectionnelle» (BIEM) et l'extraction électrochimique des chlorures (ECE). IL résulte que le TETA fonctionne en tant qu'inhibiteur de la corrosion de l'armature en acier noyée. Vu que le rapport OH^- / Cl^- a augmenté parce que la concentration en ions chlorures a diminué et que la concentration en ions hydroxyles a aussi augmenté dans la couche du béton, la repassivation du ferrailage est favorisée car la migration de TETA a diminué avec la diminution du rapport E/C qui signifie une structure interne en béton plus dense et une alcalinité plus élevée. Ceci était défavorable au transfert de certaines particules dans le processus électrochimique. Le BIEM est bénéfique pour la migration de TETA vers l'armature dans un béton carbonaté que dans le non carbonaté. En revanche, les résistances mécaniques diminuent de façon critique de 10 à 50% dû aux accumulations des chlorures à la surface de béton, par contre la méthode ECE servant à déchlorurer la surface du béton augmente la résistance mécanique de l'ordre de 30%. A cet effet la technique BIEM suivie par la technique ECE est favorable pour minimiser les dégâts de rupture du béton et augmenter l'efficacité de réparation des bétons armé carbonaté et contaminé par Cl^- .

Pour prévenir et contrôler la corrosion des barres d'armature dans le béton, les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés à la fois comme technique préventive s'ils sont ajoutés au béton frais et comme système de réparation s'ils sont appliqués à du béton durci. Des inhibiteurs de migration organiques ont été appliqués sur des échantillons de béton et leur capacité à contrôler la corrosion a été examinée. Les résultats décrits permettent d'affirmer que les inhibiteurs sont capables de retarder le temps de corrosion, tandis qu'un effet négligeable a été observé sur la réduction du taux de corrosion. La migration de l'inhibiteur dans le béton a été aussi analysée afin de quantifier la profondeur de pénétration de l'inhibiteur et le mécanisme principal de pénétration [151].

Les recouvrements des armatures par des films de bio polymères tels que : l'hydroxypropyl methylcellulose (HPMC), l'hydroxypropyl methylcellulose phthalate (HPMCP), et l'hydroxypropyl methylcellulose acetate succinate (HPMCAS) sont aussi un moyen de protection des armatures en béton. S.C. Shi et coll. [153] ont étudié leurs pouvoirs inhibiteurs vis à vis de la corrosion d'armatures du béton. Les résultats électrochimiques ont prouvé la performance des deux composés HPMC et HPMCP qui est meilleure si l'épaisseur

du film est plus élevée. Néanmoins, le composé HPMCP présente une activité inhibitrice plus grande que son homologue HPMCAS à cause de l'hydrophobicité de la surface et la faible présence des moisissures. Ces dérivés, des bio polymères sont non nocifs écologiquement et d'une importance notables dans la protection des armatures du béton.

Des recherches entamées récemment sur les inhibiteurs naturels [154] ont montré que ce type d'inhibiteur est excellent. L'efficacité d'inhibition = 80.7% croit avec la concentration. La proportion d'inhibiteurs naturels tels que NEEM, PONGAM, JULIFERA est respectivement de 5%, 10%, 15% et d'inhibiteurs chimiques tels que 2-2 '1E, 1E' Ethane 1-2-diyblis azan-1-yl-1-ylidiène bis méthane -1-yl-1-yidiène diphenol et 2-2 '1E, 1E' Ethane 1-2-diyblis azan-1-yl-1-ylidiène bis méthane-1-yl-1-yidiène nitro phénolique pris 2 ml, 4 ml, 6 ml dissous dans 1000cc d'eau pour préparer une concentration de 0%, 5%, 10%, 15%.

S. Swada et coll. [155] ont étudié deux bases organiques de différentes concentrations: l'éthanolamine et la guanidine. Ils ont conclu que la carbonatation du béton influe sur l'efficacité de l'inhibiteur. Le pH de la solution interstitielle influe sur le degré d'ionisation des bases organiques et sur leur pouvoir de migration et de neutralisation des ions hydroxyle générés de manière cathodique. Les caractéristiques d'inhibition du N, N-diméthylaminoéthanol (DMEA) ont été évaluées dans des échantillons de mortier de ciment. Les résultats ont montré que l'addition de DMEA dans le béton contaminé par des ions chlorure diminuait la vitesse de corrosion des armatures en acier [156]. Junichiro Kubo et coll. [157] ont étudié le traitement curatif par application de solutions aqueuses d'inhibiteurs de corrosion à base organique (éthanolamine) sur la surface du béton. Après ce traitement électrochimique, aucune fissure ou défaut n'a été observé à la surface du béton. G. Mangayarkarasi et coll. [158] ont étudié plusieurs solutions de thiosemicarbazide, de triéthanolamine, de guanidine et d'acétate d'éthyle qui ont été utilisées comme électrolyte pour la corrosion de l'acier dans différents types de béton avec des taux de chlorure variables au cours du processus d'électro-injection. Les résultats des études de polarisation potentiodynamique ont montré que l'injection d'inhibiteurs à plusieurs composants présentait une efficacité supérieure à 95% dans les différents bétons.

Récemment, J. Abdu El Bari et coll. [159] ont rapporté des recherches sur le mécanisme de protection vis-à-vis de la corrosion par inhibition dans le béton. Un grand nombre d'inhibiteurs de corrosion des armatures dans le béton ont été brièvement décrits en mettant l'accent sur les inhibiteurs anodiques. Il est démontré que les benzotriazoles ont un bon effet inhibiteur contre la corrosion par piqûre de l'acier renforcé [160].

La détérioration du béton armé due à l'acidification de l'environnement suite à l'activité microbienne affecte les performances de l'acier. Les études sur l'exploration de ce domaine sont rarement rapportées et font encore l'objet de discussion. E. Volpy et coll. [161] ont étudié comme inhibiteur de corrosion le colorant bleu de méthylène et le phosphate trisodique pour la protection de l'acier dans H_2SO_4 dilué. Les résultats ont confirmé les propriétés inhibitrices et prometteuses des composés choisis.

On remarque qu'aucune étude de laboratoire réalisée en peu de temps ne permet de simuler complètement l'action des inhibiteurs sur les structures en béton. U.M. Angst et coll. [162] ont rapporté des observations à long terme (18 ans) portant sur des expériences d'inhibiteurs de corrosion organiques, notamment d'alcanolamines pour béton armé. En conséquence, le temps d'initiation de la corrosion de l'acier d'armature induit par le chlorure double en présence de l'inhibiteur de corrosion. En effet, il a été constaté que l'acier armé était exempt de corrosion après 18 ans, alors que l'initiation de la corrosion se produit généralement après environ 8 à 9 ans dans le béton de référence. D'autres études sur les inhibiteurs de corrosion organiques migrants utilisés depuis plus de 30 ans comme moyen économique d'atténuer la corrosion dans le secteur de la construction ont été présentées [163].

L'efficacité a été fournie sur de nombreux types et âges de construction. Les inhibiteurs de corrosion organiques sont des produits chimiques à base d'amine qui ont une pression de vapeur saturée appréciable dans des conditions atmosphériques. Cette propriété importante permet le transport de vapeur de ces espèces par diffusion à travers les pores des structures en béton pour donner une couche moléculaire protectrice. Les inhibiteurs de corrosion organiques se révèlent être de type mixte. L'inhibition de la réaction cathodique est obtenue par l'addition d'un ou plusieurs radicaux oxydants dans les molécules organiques, qui sont hydrolysés puis adsorbés à la surface du métal. L'atome d'azote est coordonné à la barre d'acier, améliorant ainsi le processus d'adsorption. Par conséquent, la résistance du métal à la corrosion augmente car le pH à l'interface est supérieur à 9. Le type et la méthode d'application des inhibiteurs de corrosion organiques affectent leur processus de migration à travers le béton. Les carboxylates d'amines ont été introduits pour la première fois au début des années 90, mais les alcools d'amines étaient utilisés auparavant. Ce type d'inhibiteurs, associé à certains matériaux retardateurs de prise, peut augmenter les temps de prise, mais en général, aucune autre propriété du béton n'est affectée. La capacité significative d'augmenter la durée de vie des structures avec une seule application de ces inhibiteurs pendant la construction, la réparation ou dans une nouvelle application a été remarquée [164].

D'autre part, la présence d'inhibiteurs organiques dans les structures en béton affecte sa résistance à la compression. Cette dernière propriété des échantillons de béton avec inhibiteur était supérieure à celle de l'échantillon de contrôle [149, 165]. L'élévation de la résistance à la compression de 19 - 24% mesurée pour les échantillons contenant de la polyvinylpyrrolidone PVP est notée [166].

De manière générale, il ressort de la littérature que les mécanismes d'interaction des inhibiteurs avec un film protecteur en acier passivé doivent être mieux compris. À cette fin, les méthodes de calcul de la chimie quantique (DFT) et de simulation de la dynamique moléculaire (MD) ont été utilisées. L'utilisation de ces techniques permet de simuler les données électrochimiques, d'élucider le processus d'adsorption et d'expliquer le mécanisme d'inhibition de la corrosion dans plusieurs milieux industriels, notamment dans une solution alcaline riche en chlorure simulant la solution porale du béton [167-169]. Des études de simulations quantiques en dynamique chimique et moléculaire ont été rapportées sur les performances d'inhibition de certains inhibiteurs organiques contre la corrosion du fer [168-175]. Les calculs de DFT montrent que la région N=C-N dans le cycle aromatique est le site actif préférentiel pour l'adsorption. Les interactions donneur-accepteur se produisent entre les paires d'électrons uniques des atomes d'azote et les électrons π de l'hétérocyclique et l'orbitale d vacant des atomes de fer. L'adsorption des bases de Schiff suit un mécanisme physico-chimique. Le processus est spontané, exothermique et obéit à l'isotherme de Langmuir. Les bases de Schiff sont un type d'inhibiteur cathodique dans NaOH. Il est démontré que la zone contenant les atomes de N et O est le principal site de coordination du métal [171].

I.5. Bases de Schiff.

Décrites pour la première fois par Schiff en 1864 (Figure I.8) [176], les bases de Schiff sont des produits de condensation d'amines primaires avec des composés carbonylés (cétones ou aldéhydes).

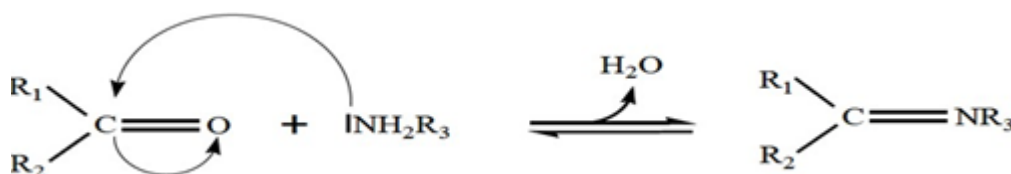


Figure I.8: Formation d'une base de Schiff.

La caractéristique structurelle commune de ces composés est le groupe azométhine avec une formule générale $R_1R_2C = N-R_3$, où R_1 , R_2 et R_3 sont des groupes alkyle, aryle, cycloalkyle ou hétérocycliques qui peuvent être substitués de différentes manières.

Ces composés sont également connus sous le nom d'anilles, d'imines ou d'azométhines. La présence d'une seule paire d'électrons dans une orbitale hybride sp^2 d'azote du groupe azométhine a une importance chimique et biologique considérable telles que la complexation, l'activité antibactérienne et antifongique [177, 178]. Leurs complexes métalliques ont été largement étudiés car ils ont des applications anticancéreuses et herbicides [179, 180]. En raison de la relative facilité de préparation, de la souplesse synthétique et de la propriété particulière du groupe $C=N$, les bases de Schiff sont généralement d'excellents agents chélateurs [179-184], en particulier lorsqu'un groupe fonctionnel tel que $-OH$ ou $-SH$ est présent à proximité du groupe azométhine, de manière à former un cycle à cinq ou six chaînons avec l'ion métallique. Les bases de Schiff ont un potentiel dans les applications analytiques telles que la catalyse, les réactions enzymatiques et dans le traitement de l'eau en raison de leur grande capacité de former des complexes avec les ions des métaux de transition. D'autres bonnes applications pharmaceutiques dues à leur forte réactivité contre les bactéries et les champignons, les bases de Schiff sont un candidat potentiel pour l'industrie des médicaments et comme antifongiques, antibactériens et antibiotiques. La polyvalence des ligands à base de Schiff et les applications biologiques, analytiques et industrielles de leurs complexes rendent tout complément d'investigation dans ce domaine hautement souhaitable.

I.5.1. Application des bases de Schiff dans l'inhibition de la corrosion.

Une des applications très diversifiées des bases de Schiff est leur utilisation en tant qu'inhibiteur de corrosion efficace. Leur capacité à former spontanément une monocouche stable sur la surface à protéger, leur confère cette importance. De nombreux inhibiteurs commerciaux dont les structures comportent des aldéhydes ou des amines et probablement à cause de la liaison $C=N$, les bases de Schiff inhibent la corrosion efficacement dans de nombreux cas [185]. L'interaction principale entre l'inhibiteur et la surface du métal est la chimisorption [185]. La molécule d'inhibiteur doit avoir des centres capables de former des liaisons avec la surface du métal par transfert d'électrons. Dans de tels cas, le métal agit comme un électrophile et l'inhibiteur agit comme une base de Lewis. Les centres nucléophiles, tels que les atomes d'oxygène et d'azote, du composé protecteur ont des paires d'électrons libres qui sont facilement disponibles pour le partage. Avec les atomes des cycles benzéniques, ils créent de multiples sites d'absorption pour l'inhibiteur, permettant ainsi la formation d'une monocouche stable [186].

I.5.2. Application des bases de Schiff dans l'inhibition de la corrosion en milieu basique simulant l'eau interstitielle du béton.

Des travaux sur l'étude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux par des composés organiques bases de Schiff dans un milieu agressif basique ou simulant l'eau interstitielle des pores du béton ont été effectués [168, 172-174].

Dans notre laboratoire (laboratoire d'Electrochimie d'Ingénierie, Moléculaire et Catalyse Redox (LEIMCR)), certaines bases de Schiff synthétisées et caractérisées pour la première fois par différentes méthodes physico-chimiques ont été étudiées comme inhibiteurs de corrosion de l'acier doux en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence et en absence de différentes concentrations en chlorures (**Tableau I.4**).

Ces études révèlent l'influence de la structure notamment la nature des substituants et la longueur de chaîne carbonée sur l'efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en solution simulant le béton. Il est montré que :

- * Les taux d'inhibition déterminés sont élevés.

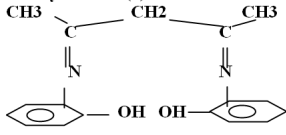
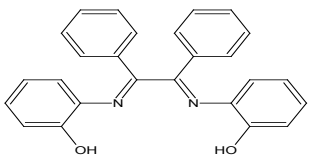
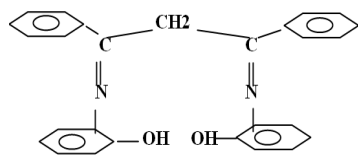
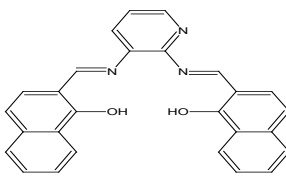
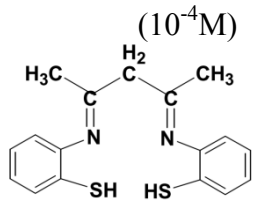
- * Le mécanisme d'action de ces composés est l'adsorption via les sites actifs préférentiels à savoir la double liaison C=N et les cycles aromatiques ainsi que les hétéroatomes des substituants. Les interactions donneur-accepteur se produisent entre les paires d'électrons uniques des atomes d'azote et les électrons π de l'hétérocyclique et l'orbitale d vacant des atomes de fer.

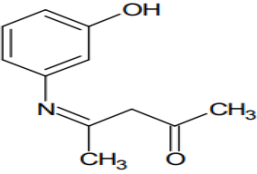
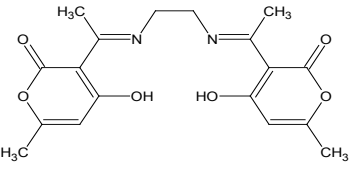
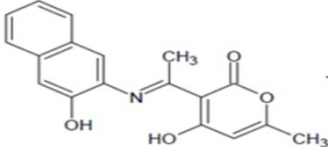
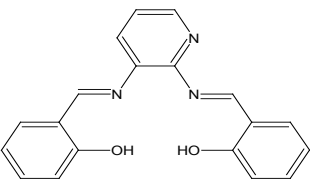
- * Le processus d'adsorption est spontané, exothermique et obéit à l'isotherme de Langmuir.

- * Les bases de Schiff étudiées sont des inhibiteurs cathodiques en milieu basique simulant l'eau interstitielle des pores du béton en présence et en absence de chlorures.

Au vu de cette synthèse bibliographique, aucune recherche sur l'utilisation des bases de Schiff comme inhibiteur de corrosion des armatures du béton armé en milieu béton, n'a été rapportée dans la littérature.

Tableau I.4: Quelques inhibiteurs bases de Schiff étudiés au laboratoire LEIMCR.

Inhibiteurs	Ions agressifs	τ_{inh} (%)	Référence
<p>2,4 Bis (2-hydroxyphényl imino) pentane</p> 		98.50	
<p>1,2 diphényl 1,2 (2'-hydroxyphényl imino) ethane</p> 	Chlorures	97.00	[187]
<p>1,3 diphényl 1,3 (2'-hydroxyphényl imino) propane</p> 		92.88	
<p>bis 2,3 (2-hydroxyimin-ométhyl naphtalène) pyridine</p> 	Chlorures Sulfates	92.04 89.21	[188]
<p>Bis 2,4 (2- iminoben-zenethiol) pentane (10^{-4}M)</p> 	Chlorures Sulfates Nitrates	98.5 62.37 56	[189]

<p>2-Oxo-4-pentylidene-3' -iminophenol</p> 	<p>Chlorures</p>	<p>92.84</p>	<p>[190]</p>
<p>1, 2-déhydroxyacétique acide éthylène diamine ($10^{-6}M$)</p>  <p>3-amino -2-Naphtol déhydroxyacétique acide ($10^{-6}M$)</p> 	<p>Chlorures</p>	<p>97.86</p> <p>98.74</p>	<p>[191]</p>
<p>2,3-bis(3-hydroxybenzylidèneamine) pyridine ($10^{-5} M$)</p> 	<p>Chlorures Sulfates</p>	<p>70.05 69.01</p>	<p>[192]</p>

RÉFÉRENCES CHAPITRE I

- [1]: M. Osial, D. Wiliński, J. Build. Chem., 1 (2016) 42.
- [2]: B. Huet, V. L'Hostis, F. Miserque, H. Idrissi, Electrochim. Acta., 51(2005) 172.
- [3]: V. Kumar, R. Singh, M. A. Quraishi, J. Mater. Environ. Sci., 4(2013) 726.
- [4]: R. R. Moreira, T. F. Soares, J. Ribeiro, Adv. Chem. Eng. Sci., 4 (2014) 503.
- [5]: A. S. Abdulrahman, M. Ismail, M. S. Hussain, Sci. Res. Essays., 6 (2011) 4152.
- [6]: M. Ormellese, L. Lazzari, S. Goidanich, G. Fumagalli, A. Brenna, Corros, Sci., 51 (2009) 2959.
- [7]: J. Abdul Bari, M. Velumaniet B. Monisha, Int. J. Eng. Tech. Sci. Res., 4 (2017) 1.
- [8]: M. Criado, C. Monticelli, S. Fajardo, D. Gelli, V. Grassi, J. M. Bastidas, Constr. Build. Mater., 35 (2012) 30.
- [9]: M. Pandiarajan, S. Rajendran, J. Sathiyabama, J. L. Christy, J. Jeyasundari, P. Prabhakar, Eur. Chem. Bull., 2 (2013) 21.
- [10]: J-H. Xu, T. Fleiter, Y. Fan, W. Eichhammer, Appl Energ., 130, (2014)592.
- [11]: J. P. Ollivier, A. Vichot, La durabilité des bétons. Association technique de l'industrie des liants Hydrauliques (2008).
- [12]: Y. M. Tang, R. Miao, Y. F., Zuo, Y. Zhang, G. D. Wang, Constr. Build. Mater., 30 (2012) 252.
- [13]: J. Baron, R. Sauterey, Le béton hydraulique. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (1981).
- [14]: F. Larrard, Construire en béton. L'essentiel sur les matériaux Paris : Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées, (2002) 197.
- [15]: F. Derrein, CSTB., (1990) 219.
- [16]: Y. F. Houst, Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1993).
- [17]: AFNOR, Norme française EN 197-1 Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, (2001) 1.
- [18]: AFNOR, Norme française XP P18-545, Granulats - Éléments de définition, conformité et Codification, (2004)1.
- [19]: AFNOR, Norme française NF EN 1008, Eau de gâchage pour bétons – Spécifications d'échantillonnage, d'essais et d'évaluation de l'aptitude à l'emploi, y compris les eaux des processus de l'industrie du béton, telle que l'eau de gâchage pour béton, (2008) 1.
- [20]: AFNOR, Norme française NF EN 934-2, Adjuvants pour béton, mortier et coulis –

- Partie2: adjuvants pour béton - Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage, (2002) 1.
- [21]: CIMBETON, Tome 1. Les constituants des bétons et des mortiers. Collection Technique Cimbéton, (2005).
- [22]: S. M. Abd El Haleem, E. E. Abd El Aal. S. Abd El Wanees, A. Diab, Corro. Sci., 52 (2010) 3875.
- [23]: P. Longuet, L. Burglen, A. Zelwer, RMC., 676 (1973) 35.
- [24]: P. Longuet, P. Peguin, M. Rubaud, A. Zelwer, Corrosion Traitement Protection Finition, (1973)155.
- [25]: P. Ghods, Isgor, O. B., McRae, G., Miller, T., Cement Concrete Comp., 31 (2009) 2.
- [26]: S. Diamond, Cement Concrete RES., (1975) 607.
- [27]: K. Byfors, C. M. Hansson, j. Tritthart, Cement Concrete RES., 44 (1986) 760.
- [28]: V. T. Ngala, C. L. Page, M. M. Page, Corros. Sci., 45 (2003) 1523.
- [29]: D. Rothstein, J. J. Thomas, B. J. Christensen, H. A. Jennings, Cement Concrete RES., 32 (2002) 1663.
- [30]: A. Leemann, B. Lothenbach, C. Thalmann, Constr. Build. Mater., 25 (2011) 344.
- [31]: S. Diamond, Cement Concrete RES., 11(1981) 383.
- [32]: S. M. Abd El Haleem, S. Abd El Waness, E. E. Abd El Aal, A. Diab, Corros. Sci., 52 (2010) 292.
- [33]: M. C. Alonso, M. C. Andrade, Corros. Sci., 29 (1989) 1129.
- [34]: Q. Hu, Y. B. Qui, X. P. Guo, J. Y. Huang, Corros. Sci., 52 (2010) 1205.
- [35]: H. E. Jamil, M. F. Montemor, R. Boulif, A. Shiriri, M. G. S. Ferreira, Electrochim. Acta., 48 (2003) 3509.
- [36]: M. Reffass, R. Sabot, C. Savall, M. Jeannin, J. Creus, Corros. Sci., 48 (2006) 709.
- [37]: M. FONTANA, In corrosion Engineering, 3rd edition, McGrawhill International Edition: New York, (1987) 556.
- [38]: H. El Bakouri, thèse, Faculté des Sciences d'Oujda, (2000).
- [39]: E. B. Castro, C. R. Valentini, C. A. Moina, J. R. Vilche, A. J. Arvia, Corr. Sci., 26 (1986) 781.
- [40]: T. Haruna, K. Komoto, T. Shibata, Corrosion Engineering, 51 (2002) 485.
- [41]: L. Bertolini, F. Bolzoni, T. Pastore, BR. Corros. J., 31 (1996) 218.
- [42]: T. Chaussadent, Proceedings of the EUROCORR conference, Nice, France, (1996).

- [43]: V. Deodeshmukh, A. Venugopal, D. Chandra, A. Yilmaz, J. Daemen, D. A. Jones, S. Lea, M. Engelhard, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 2629.
- [44]: L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin, A. Chaussé, J-M. R. Génin, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 1815.
- [45]: P. R. Vassie, A survey of site tests for the assessment of corrosion in reinforced concrete, TRRL Laboratory Report, 953 (1989).
- [46]: T. Sugiyama, T. W. Bremner, Y. Tsuji, *Cement Concrete RES.*, 26 (1996) 781.
- [47]: P. Ghods, O. B. Isgor, G. J. C. Carpenter, J. Li, G. A. McRae, G. P. Gu *Cement Concrete RES.*, 47 (2013) 55.
- [48]: Y. Roh, S. Y. Lee, M. P. Elless, *Environ. Geol.*, 40 (2000) 184.
- [49]: Y. Tamaura, K. Ito, T. Katsura, *J. Chem. Soc.*, 2(1983)189.
- [50]: J. B. Memet, P. Girault, R. Sabot, C. Compere, C. Deslouis, *Electrochim. Acta.*, 47 (2002)1043.
- [51]: C. Barchiche, C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, P. Refait, S. Touzain, B. Tribollet, *Electrochim. Acta.*, 48 (2003) 1645.
- [52]: K. Asami, M. Kikuchi, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 2671.
- [53]: M. Morcillo, J. Alcantara, I. Diaz, B. Chico, J. Simancas, D. de la Fuent, R. de Metalurgia, 51 (2015).
- [54]: P. H. Refait, M. Abdelmoula, J. M. Génin, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 1547.
- [55]: G. Bourrié, F. Trolard, J. M. R. Génin, A. Jaffrezic, V. Maitre, M. Abdelmoula, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 63,(1999) 3417.
- [56]: Ph. Blanc, A. Lassin, P. Piantone, Thermoddem a database devoted to waste minerals. Technical report, BRGM (Orléans, France), (2007).
- [57]: Ph. Refait, M. Abdelmoula, J-M. R. Génin, R. Sabot, *Geoscience*, 338, (2006) 476.
- [58]: R. A. Antunes, R. U. Ichikawa, L. G. Martinez, I. Costa, *International Journal of Corrosion*, 9, (2014).
- [59]: K. Suda, S. Misra, K. Motohashi, *Corros. Sci.*, 35 (1993) 1543.
- [60]: A. Poursaee, C. M. Hansson, *Cement Concrete RES.*, 37 (2007) 1127.
- [61]: R. H. Raja, I. Tetsuya, *Constr. Build. Mater.*, 25 (2011) 1305.
- [62]: C-Y. Kim, J-K. Kim, *Constr. Build. Mater.*, 22 (2008)1129.
- [63]: T. Maruya, H.Takeda, K. Horiguchi, S. Koyama, K-L. Hsu, *J. Adv. Concr. Technol.*, 5 (2007) 343.

- [64]: R.François, S. Laurens, F. Deby, Corrosion and its Consequences for Reinforced Concrete Structures, (2018) <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01228-7>
- [65]: F. Xingguo, T. Yuming, Z. Yu, Corros. Sci., 53 (2011) 1304.
- [66]: I. Tovená, Principales origines et natures de la fissuration d'un béton en milieu insaturé, Note technique CEA, NT SCCME 101, Juin 2001.
- [67]: C. Andrade, R. Andrea, N. Rebolledo, Cement Concrete Comp., 47 (2014) 41.
- [68]: K. Tuutti, Corrosion of steel in concrete, CBI Research Report n°4.82, Swedish Cement and Concrete, Research Institute, Stockholm, Sweden, (1982).
- [69]: J. A. M. Kolotyrkin, Corrosion, 19 (1963) 261.
- [70]: F. Dabosi, B. Baroux, Corrosion localisée. Editions de Physique, (1994).
- [71]: T. P. Hoar, D. C. Mears, G. P. Rothwell, Corros. Sci., 5 (1965) 279.
- [72]: K. J. Vetter, H. H. Strehblow, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, (1970) 1024.
- [73]: H. H. Strehblow, Materials and Corrosion, 27 (1976) 792.
- [74]: L. S. McNeill, M. Edwards, Environmental Monitoring and Assessment, 77 (2002) 229.
- [75]: R. M. Cornell, U. Schwertmann, The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, (2003).
- [84]: P. Sandberg, Critical evaluation of factors affecting chloride initiated reinforcement corrosion in concrete. Report TVBM-3068, Division of Building Materials, Lund Institute of Technology, Lund. (1995).
- [85]: Y. LIU, « Modeling the time to corrosion cracking of the cover concrete in chloride contaminated reinforced concrete structures », Thèse de doctorat, université Estadual de Virginie pour l'obtention du grade de docteur en Génie Civil, Blacksburg, Virginia. (1996).
- [86]: American Society for Testing and Material. ASTM C-1152. Standard test method for acid-soluble chloride in mortar and concrete.
- [87]: C. Andrade, M. Castellote, Mater. Struct., 35 (2002) 583.
- [88]: C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote et P. Castro, Cement Concrete Res., 30 (2000) 1047.
- [89]: D. A. Hausmann. Materials Protection, 6 (1967) 19.
- [90]: V. K. Gouda, British Corrosion Journal, 5 (1970) 198.
- [91]: G. K. Glass, N. R. Buenfeld, Corros. Sci., 39 (1997) 1001.
- [92]: W. Stumm, J. J. Morgan. Aquatic chemistry. New York-Wiley-Interscience, (1981).
- [93]: U. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen, y. Vennesland, Cement Concrete Res.,

- 39 (2009) 1122.
- [94]: K. Y. Ann, H-W. Song, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 4113.
- [95]: S. Diamond, *C C A.*, 8 (1986) 97.
- [96]: L. Li, A. A. Sagüés, *Corrosion*, 57 (2001) 19.
- [97]: M. Moreno, W. Morris, M. G. Alvarez, G. S. Duffó, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 2681.
- [98]: S. E. Hussain, R. uzzafar, A. Al-Musallam, A. S. Al-Gahtani, *Cement Concrete RES.*, 25 (1995) 1543.
- [99]: M.T. Liang, W. L. Jin, R. J. Yang, N. M. Huang, *Cement Concrete RES.*, 35 (2005) 1827.
- [100]: M. A. Peter, A. Muntean, S. A. Meier, M. Boehm, *Cement Concrete RES.*, 38 (2008) 1385.
- [101]: M. Thiery, *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires. Thèse de doctorat. Ecole Nationale des Ponts et Chaussée, (2005).*
- [102]: M. Castellote, L. Fernandez, C. Andrade, C. Alonso, *Mater. Struct.*, 42 (2009) 515.
- [103]: A. Neville, *Mater. Struct.*, 34 (2001) 114.
- [104]: W. P. S. Dias, *Cement Concrete RES.*, 30 (2000) 1255.
- [105]: Y. Zhou, H. Tian, L. Sui, F. Xing, N. Han, *Adv. in Mat. Sci. and Eng.*, 2015 (2015) ID 951209
- [106]: D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux. Presse polytechniques et universitaires romandes, (1993).*
- [107]: A. Blankwoll, *History of the gimsoystaumen bridge repair project. In International conference-repair of concrete structures, From theory to practice in a marine environment, Norvège, (1997) 35.*
- [108]: V. Zivica, *Bull. Mater. Sci.*, 25(2002) 375.
- [109]: M. F. Montemor, A. M. P. Simoes, M. G. S. Ferreira, *Corrosion*, 54 (1998) 347.
- [110]: K. Kobayashi, K. Shuttoh, *Cement Concrete RES.*, 21 (1991) 273.
- [111]: S. Goto, D. M. Roy, *Cement Concrete RES.*, 11(1981) 575.
- [112]: S. Goni, C. Alonso, C. Andrade, *Corrosion and Deterioration of buildings. CSTB CEFACOR (1990).*
- [113]: R. B. Polder, *Constr. Build. Mater.*, 15 (2001) 125.
- [114]: C. M. Metzler, A. Cahill, D. E. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6075.
- [115]: G. O. Dudek, E. P. Dudek, *Chem. Commun.*, (1965) 464.
- [116]: S. Li, S. Chen, H. Ma, R. Yu, D. Liu, *Corros. Sci.*, 41(1999) 1273.
- [117]: NACE, *Glossary of corrosion Terms, Materials Protection, 4(1965) 79.*

- [118]: C. M. Hansson, L. Mammoliti, B. B. Hope, *Cement Concrete RES.*, 28 (1998) 1775.
- [119]: M. Ormellese, L. Lazzari, S. Goidanich, G. Fumagalli, A. Brenna, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 2959.
- [120]: M. Ormellese, M. Berra, F. Bolzoni, T. Pastore, *Cement Concrete RES.*, 36 (2006) 536.
- [121]: A. S. Abdulrahman, M. Ismail, M. S. Hussain, *Corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete: A review Scientific Research and Essays*, 6 (2011) 4152.
- [122]: A. Królikowski, J. Kuziak, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 7845.
- [123]: M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore, *Electrochim. Acta*, 124 (2014) 156.
- [124]: F-l. Fei, J. Hu, J-x. Wei, Q-j. Yu, Z-s. Chen, *Constr. Build. Mater.*, 70 (2014) 43.
- [125]: Y. T. Tan, S. L. Wijesinghe, D. J. Blackwood, *Corros. Sci.*, 88 (2014) 152.
- [126]: H. Ben Mansour, L. Dhouibi, H. Idrissi, *Constr. Build. Mater.*, 171 (2018) 250.
- [127]: Hwa-Sung Ryu, Jitendra Kumar Singh, Han-SeungLee, Mohamed A. Ismail, Won-Jun Park, *Constr. Build. Mater.*, 133 (2017) 387.
- [128]: H. Nahali, L. Dhouibi, H. Idrissi, *Constr. Build. Mater.*, 78 (2015) 92.
- [129]: T. A. Söylev, M. G. Richardson, *Constr. Build. Mater.*, 22 (2008) 609.
- [130]: H. W. Song, V. Saraswathy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007) 1.
- [131]: J. Tritthart, *Cement Concrete RES.*, 33 (2003) 829.
- [132]: J. Hu, D. A. Koleva, J. H. W. de Wit, H. Kolev, K. V. Breugel, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) C76.
- [133]: P. Kern, D. Landolt, *Electrochim. Acta.*, 47 (2001) 589.
- [134]: F. Violetta, F. Munteanu, F. D. Kinney, In *CANMET*, 52 (2000) 255.
- [135]: J. Buffenbarger, M. Miltenberger, B. Miller, H. Casal, In the international congress on advanced materials, their process and applications, Ed. Munich, (2000).
- [136]: F-l. Fei, J. Hu, J-x. Wei, Q-j. Yu, Z-s. Chen, *Constr. Build. Mater.*, 70 (2014) 43-53.
- [137]: J. O. Okeniyi, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl.*, (2014).
- [138]: M. Mahdavian, R. Naderi, *Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes*, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 1194.
- [139]: H. Zheng, W. Li, F. Ma, Q. Kong, *Constr. Build. Mater.*, (2012) 36.
- [140]: J-H. Li, B. Zhao, J. Hu, H. Zhang, S-G. Dong, R-G. Du, C-J. Lin, *Int. J. Electrochem. Sci.*, (2015) 10.
- [141]: L. B. Mechmeche, L. Dhouibi, M. Ben Ouezdou, E. Triki, F. Zucchi, *Cement Concrete Comp.*, 30 (2008)167.

- [142]: H. Zheng, W. Li, F. Ma, Q. Kong, *Cement Concrete RES.*, 55 (2014) 102.
- [143]: J. Caí, C. Chen, j. Liu, J. Liu, *Corros. Eng. Sci. Techn.*, 49 (2014).
- [144]: Y. Wang, Y. Zuo, *Corros. Sci.*, 118 (2017) 24.
- [145]: C. B. N. Unnisa, G. N. Devi, V. Hemapriya, S. Chitra, Ill-M. Chung, S-H. Kim, M. Prabakaran, *Constr. Build. Mater.*, 165 (2018) 866.
- [146]: M. Hassoune, A. Bezzar, L. Sail, F. Ghomari, *J. Adhes. Sci. Technol.*, (2017).
- [147]: P-A. Sadegh, C. Dehghanian , A. Kosari, *Corros. Sci.*, 90 (2015) 239.
- [148]: S. M. Abd El Haleem , S. Abd El Wanees, A. Bahgat, *Corros. Sci.*, 87 (2014).
- [149]: J. O. O. Abimbola, P. I. Popoola, C. A. Loto, *Energy Procedia*, 119 (2017) 972.
- [150]: C. Xu, W. L. Jin, H. L. Wang, H. T. Wu, N. Huang, Z. Y. Li, J. H. Mao, *Constr. Build. Mater.*, 115 (2016) 602.
- [151]: M. Ormellese, F. Bolzoni, S. Goidanich, M. P. Pedferri, A. Brenna, *Sci. Technol.*, 46 (2011).
- [152]: H-S. Lee, V. Saraswathy, S-J. Kwon, S. Karthick, *Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete*, livre *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*, 2017
- [153]: S-C. Shi, C-C. Su, *Materials*, 9 (2016) 612
- [154]: A. S. S. Sekar, Dr. V. K. Siva Subramanian, M. Abul kalam, B. Ajithkumar, S. J. Gnanaraj, K. P. H. Pragash, *IJESC.*, 8 (2018) 4.
- [155]: S. Sawada, C. L. Page, M. M. Page, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 2063.
- [156]: E. Rakanta, Th. Zafeiropoulou, G. Batis, *Constr. Build. Mater.*, 44 (2013) 507.
- [157]: J. Kubo, Y. Tanaka, C. L. Page, M. M. Page, *Constr. Build. Mater.*, 39 (2013) 2.
- [158]: G. Mangaiyarkarasi, S. Muralidharan, *Procedia Eng.*, 86 (2014) 615.
- [159]: J. Abdul Bari, M. Velumani, B. Monisha, *Int. J. Eng. Tech. Sci. Res.*, 4 (2017) 1.
- [160]: C. A. Jeyasehar, V. Madhavan, *AJCE (bhrc).*, 15 (2014) 363.
- [161]: E. Volpy, C. Foadelli, S. Trasatti, D. A. Koleva, *Ind. Eng. Chem. Res.* DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00127.
- [162]: U. M. Angst, M. Büchler, J. Schlumpf, B. Marazzani, *Mater. Struct.*, 49 (2016) 2807.
- [163]: J. Meyer, *Brian Cherry International Concrete Symposium*, 12 (2017) 1.
- [164]: O. S. B. Al-Amoudi, M. Maslehuddin, A. N. Lashari, A. Almusallam, *Cem. Concr. Comp.*, 25 (2003) 439
- [165]: J. O. Okeniyi, A. P. I. Popoola, C. A. Loto, *Energy Procedia*, 119 (2017) 972.
- [166]: A. A. Gürten, E. Bayol, K. Kayakirilmaz, M. Erbil, *Steel and Composite Structures*, 9 (2009) 77.

- [167]: M. V. Diamanti, E. A. P. Rosales, G. Raffaini, F. Ganazzoli, A. Brenna, M. Pedferri, M. Ormellese, *Corros. Sci.*, 100 (2015) 231.
- [168]: L. H. Madkour, S. K. Elroby, *J.C.S.E.*, 17(2014) 1
- [169]: A. S. Fouda, G. Y. Elewady, K. Shalabi, H. K. Abd El-Aziz, *Rsc. Adv.*, 5 (2015) 36957.
- [170]: L. Feng, H. Wang, F. Wang, *Electrochim. Acta*, 58 (2011) 427.
- [171]: S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, F. Kandemirli, B. Tüzün, İ. Uğurlu, L. H. Madkour, M. Saraçoğlu, *J. Mol. Liquids.*, 219 (2016) 497.
- [172]: L. H. Madkour, S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.*, 68 (2016) 461.
- [173]: L.H. Madkour, S. K. Elroby, *Int. J. Ind. Chem.*, 6 (2015) 165.
- [174]: L.H. Madkour, U.A. Zinhome, *J. C.S. E.*, 13 (2010) .
- [175]: Y. Wang, Y. Zuo, *Corros. Sci.*, 118 (2017) 24.
- [176]: H. Schiff, *Annalen*, 131 (1864) 118.
- [177]: H. Ullah, F. H. Wattoo, Muhammad H. S. Wattoo, M. Gulfraz, S. A. Tirmizi, S. A. Abdul Wadood, *Turk. J. Biochem.*, 37 (2012) 386.
- [178]: Y.T. Liu, G. D. Lian, D. W. Yin, B. J. Su, *Res. Chem. Intermed.*, 38 (2012) 1043.
- [179]: P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.*, 410 (2004).
- [180]: S. Chandra, *J. Sangeetika, J. Indian Chem. Soc.*, 81 (2004) 203
- [181]: M. Valcarcel, M. D. Laque de Castro, "Flow-Throgh Biochemical Sensors", Elsevier, Amsterdam (1994).
- [182]: U. Spichiger-Keller, *Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, (1998).
- [183]: S. Patai, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", J. Wiley and Sons, Ed., London, (1970).
- [184]: E. Jungreis, S. Thabet, "Analytical Applications of Schiff bases", Marcell Dekker, New York, (1969).
- [185]: H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shabani, B. Aligholipour, D. Seifzadeh , *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 4039.
- [186]: Z. Quan, S. Chen, Y. Li, *Corros. Sci.*, 43 (2001)1071.
- [187]: N. Belhadj, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2005).
- [188]: R. Benramdane, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2007).
- [189]: S. Saadoune, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2010).
- [190]: A. Addala, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2008).

[191]: Y. Bellal, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2011).

[192]: M. Berarma, Thèse de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, (2014).

II.1. Techniques physico-chimiques utilisées.

II.1.1. Chromatographie sur couche mince.

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique utilisée pour la séparation des constituants d'un mélange. Elle comprend :

- une phase stationnaire : c'est une couche mince de produit absorbant (usuellement du gel de silice, de l'oxyde d'aluminium ou de la cellulose)
- une phase liquide, dite phase mobile ou éluant : c'est un solvant ou un mélange de solvants qui va entraîner les composés à se séparer le long de la phase stationnaire.

Chaque constituant migre d'une certaine hauteur, caractéristique de la substance, que l'on appelle rapport frontal ou rétention frontale (R_f) qui est défini par l'expression (II.1) [1]:

$$R_f = d_{\text{sub}}/d_{\text{sol}} \quad (\text{II.1})$$

d_{sub} : distance parcourue par le composé.

d_{sol} : distance parcourue par le solvant.

. Dans notre travail, la pureté des produits synthétisés a été contrôlée sur couche mince en utilisant des plaques en gel de silice. La révélation des produits réactionnels a été réalisée à l'aide d'une lampe UV, model Fischer.

II.1.2. Point de fusion.

Il dépend de la disposition des molécules dans un solide. Plus le réseau est compact, plus il faut d'énergie pour le briser et faire fondre le composé. La détermination du point de fusion d'un composé permet de s'assurer de sa pureté [2].

L'utilisation de l'appareil Kofler Banc 7779 a permis de mesurer le point de fusion des produits synthétisés.

II.1.3. Analyse élémentaire.

L'analyse élémentaire ou microanalyse détermine les pourcentages centésimaux des différents éléments présents dans la molécule, afin d'évaluer son degré de pureté. Concernant ce travail, les analyses élémentaires ont été effectuées à l'aide d'un microanalyseur Flash EA1112CHNS Thermoelectron, au laboratoire des Sciences Chimiques, Rennes 1, France.

II.1.4. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).

C'est une technique analytique qui permet de déterminer les groupements fonctionnels des structures moléculaires. Le phénomène d'absorption dans l'infra rouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100 nm sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation.

Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et 100 nm correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires [3].

Les spectres IR présentés dans ce travail ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu 1000-FT-IR en utilisant des pastilles de KBr anhydre.

II.1.5. La microscopie optique.

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal et pour l'observation macroscopique des surfaces de l'électrode après immersion dans la solution agressive en l'absence et en présence des inhibiteurs. Un microscope optique de marque Olympus OPTICAL CO.LTD TH4-200 avec une plage d'agrandissement de 10 μ m à 100 μ m a été utilisé.

II.1.6. Diffraction des rayons X.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de courtes longueurs d'ondes produites par les transitions électroniques impliquant les électrons dans les orbitales voisines du noyau de l'atome. Lorsque les rayons frappent la première couche d'atomes de la surface d'un solide cristallin avec un angle, une certaine quantité des rayons est diffusée.

La spectroscopie de diffraction des rayons-X est utilisée pour identifier la structure cristalline des matériaux et déterminer leur degré de cristallinités. Dans notre travail, l'enregistrement des intensités de diffractions X pour les ligands ont été effectués aux laboratoires d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide, Université de Strasbourg France et des Sciences Chimiques, Rennes 1, France.

II.1.7. Microscopie à balayage électronique (MEB).

La microscopie à balayage électronique est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Pour caractériser la composition chimique, on utilise la technique EDX (Energie Dispersive X-ray) basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière.

La morphologie de surface des échantillons d'acier par MEB et EDX est examinée par le modèle COXEM CX 200 (MEB) à l'Université de Cukurova, Adana, Turquie.

II.2. Méthodes électrochimiques.

II.2.1. Conductivité molaire.

Les valeurs de conductivité ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre type WTW COND. 720 dans 5ml d'acétonitrile (CH_3CN) ($C_{\text{inh}} = 10^{-3}\text{M}$).

II.2.2. Voltampérométrie cyclique.

La voltampérométrie cyclique est une méthode électrochimique d'analyse pour laquelle on applique à l'électrode de travail un potentiel qui varie linéairement avec le temps selon un signal triangulaire, par rapport à une électrode de référence. Le potentiel est donné par la relation suivante :

$$E = E_i \pm vt \quad (\text{II.2})$$

où:

E_i : potentiel initial (volt), v : vitesse de balayage (V/s) et t : temps (s)

Cette méthode permet d'analyser ou de caractériser les espèces électroactives, de préciser le degré de réversibilité du processus électrochimique, en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. La théorie générale de la voltampérométrie cyclique a été développée par Randles [4] et Sevik [5] pour le processus électrochimique rapide et par Delhay [6] pour les systèmes lents. Matsuda et Ayabe [7] ont ensuite étendu la théorie aux systèmes semi-rapides. Par la suite Nicholson et Shain [7, 8] ainsi que Saviani [9-12] ont étudié théoriquement le cas des réactions de transfert de charge couplées avec des réactions chimiques.

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse (courant) du système étudié à l'excitation (potentiel) responsable de la production de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant en fonction du temps, un balayage de potentiel. En plus, dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support. On enregistre l'intensité du courant en fonction de la tension.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique $I = f(E)$ (voltampérogramme) ainsi que ses principales grandeurs sont représentées sur la **figure II.1**.

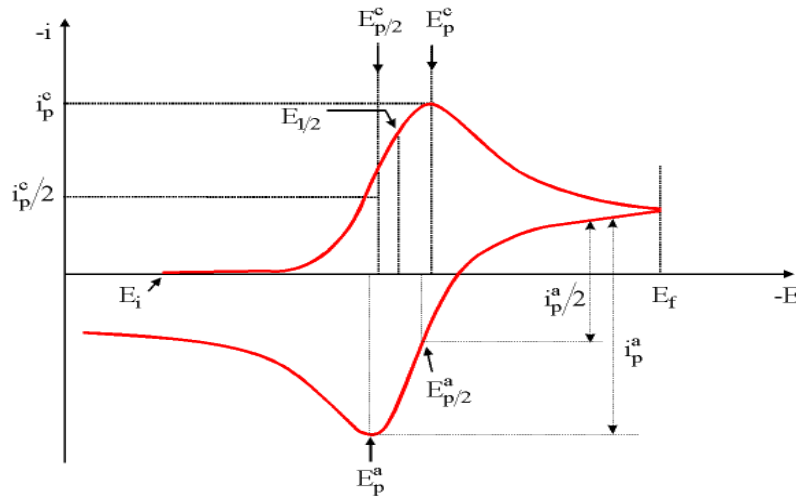


Figure II.1: Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.

où :

i_p^c, i_p^a : Courants des pics cathodique et anodique.

E_p^c, E_p^a : Potentiels des pics cathodique et anodique.

$E_{p/2}^c, E_{p/2}^a$: Potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

II.2.2.1 Détermination de la vitesse de corrosion.

L'équation de Butler-Volmer donne une relation entre le potentiel et la densité de courant. Un modèle simple basé sur la théorie des vitesses absolues des réactions chimiques permet de dériver cette équation [13]. L'équation (II.3) implique le transfert des électrons entre les ions oxydes et une électrode inerte, par exemple une électrode en platine.

La densité de courant i est la somme d'une densité de courant partiel anodique i_a et d'une densité de courant partiel cathodique i_c :

$$i = i_a + i_c \quad (\text{II.3})$$

D'après la loi de Faraday, la densité de courant à l'électrode, i , est proportionnelle à la vitesse de réaction v ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

$$i = n F v = F (v_a - v_c) \quad (\text{II.4})$$

avec: n : nombre d'électrons échangés, F : Faraday=96500, v_a : vitesse d'oxydation et v_c : vitesse de réduction.

Les vitesses v_a et v_c sont respectivement proportionnelles aux concentrations des espèces OX et Red à la surface de l'électrode et elles suivent la loi d'Arrhenius.

$$v_a = K_a C_{\text{red},s} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad (\text{II.5})$$

$$v_c = K'_c C_{Ox,s} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right) \quad (\text{II.6})$$

où: K'_a et K'_c : sont des constantes, $C_{Ox,s}$: Concentration de l'espèce qui s'oxyde et $C_{red,s}$: Concentration de l'espèce qui se réduit.

ΔG_a^* et ΔG_c^* les enthalpies libres d'activation des réactions partielles anodiques et cathodiques.

L'enthalpie libre d'activation dépend de la différence de potentiel à travers la double couche $\Delta\phi$. Les équations suivantes permettent d'exprimer les enthalpies libres d'activation:

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a,ch}^* - \alpha F \Delta\phi \quad (\text{II.7})$$

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c,ch}^* - (1-\alpha) F \Delta\phi \quad (\text{II.8})$$

$\Delta G_{a,ch}^*$ et $\Delta G_{c,ch}^*$: représentent les enthalpies libres d'activation chimique.

α : coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$).

Pour obtenir l'équation de Butler-Volmer, on rassemble les termes qui ne dépendent pas du potentiel dans les constantes K'_a et K'_c :

$$K'_a = K_a \exp\left(-\frac{\Delta G_{a,ch}^*}{RT}\right) \quad (\text{II.9})$$

$$K'_c = K_c \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,ch}^*}{RT}\right) \quad (\text{II.10})$$

avec (II.4) (II.5) et (II.6) cela donne:

$$v = K_a C_{red,s} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \Delta\phi\right) - K_c C_{Ox,s} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} \Delta\phi\right) \quad (\text{II.11})$$

On mesure le potentiel de l'électrode de travail E par rapport à une électrode de référence, dont le potentiel est constant.

$$E = \Delta\phi + \text{constant} \quad (\text{II.12})$$

En introduisant (II.11) dans (II.12), puis en rassemblant les termes constants dans K_a et K_c , on obtient:

$$v = K_a C_{red,s} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - K_c C_{Ox,s} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E\right) \quad (\text{II.13})$$

On remplace l'équation (II.13) (II.4):

$$i = nF \left(K_a C_{red,s} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - K_c C_{Ox,s} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E\right) \right) \quad (\text{II.14})$$

A l'équilibre, la vitesse de réaction est nulle. Cela ne signifie pas pour autant l'arrêt des réactions partielles:

$$E = E_{\text{rev}}: \quad i = i_a + i_c = 0 \quad (\text{II.15})$$

Par conséquent:

$$i_a = -i_c = i_0 \quad (\text{II.16})$$

L'équation (16) définit la densité de courant d'échange i_0 d'une réaction d'électrode. Cette nouvelle caractérise la vitesse du transfert de charges à l'équilibre.

On a donc :

$$i_0 = nFK_a C_{\text{red,b}} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E_{\text{rev}}\right) = nF K_c C_{\text{Ox,b}} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E_{\text{rev}}\right) \quad (\text{II.17})$$

Sous condition d'équilibre, la concentration des espèces Ox et Red impliquées dans la réaction de transfert de charges est la même à la surface de l'électrode (indice s) qu'à l'intérieur de la solution (indice b).

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte la relation (II.14) devient :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{II.18})$$

η : la surtention ($\eta = E - E_{\text{rev}}$) et β_a et β_c : les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{II.19})$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{II.20})$$

L'équation (II.6) définie pour un transfert de charge pur peut être appliquée à un phénomène mixte, entre l'oxydation du métal et la réduction d'un élément de la solution dit moteur de corrosion. On se ramène à une équation de la forme:

$$i = i_{\text{corr}} [\exp(\alpha nF(E-E_{\text{corr}})/RT) - \exp(-\beta nF(E-E_{\text{corr}})/RT)] \quad (\text{II.21})$$

avec i_{corr} : Densité de courant de corrosion, E_{corr} : potentiel de corrosion, α : coefficients de transfert anodique du couple redox (M/M^{n+}) et β : coefficients de transfert cathodique du couple redox présent dans le système.

La détermination de i_{corr} passe par des cas particuliers d'application de la relation (II.9). Les lois de Tafel et de Stern et Geary sont établies dans ce but.

a/ Loi de Tafel.

Les courbes de polarisation présentent une portion linéaire dans des domaines de potentiels éloignés du potentiel de corrosion (E_{corr}). Ces domaines sont appelés domaines de Tafel. Ils s'obtiennent à partir des tracés des courbes logarithmiques définies pour des systèmes gouvernés par le transfert de charge pur, pour des surtensions élevées $e \gg e_{\text{corr}}$ (domaine anodique) ou $E \ll E_{\text{corr}}$ (domaine cathodique), et permettent de calculer les pentes de Tafel (β_a et β_c).

$$\eta \gg 0$$

$$i = i_{\text{corr}} \exp(\alpha n F (E - E_{\text{corr}}) / RT) \quad (\text{II.22})$$

$$\ln i = \ln i_{\text{corr}} + \alpha n F (E - E_{\text{corr}}) / RT \quad (\text{II.23})$$

On a:

$$E - E_{\text{corr}} = (\ln i - \ln i_{\text{corr}}) RT / \alpha n \quad (\text{II.24})$$

La relation (II.24) montre une variation linéaire $\ln i = f(E)$, qui correspond à la loi de Tafel, celle-ci est souvent mise sous la forme:

$$\eta_a = a + \beta_a \log i \quad (\text{II.25})$$

avec:

β_a : pente anodique de la droite de Tafel = $2.3 RT / \alpha n F$

$$\eta \ll 0$$

$$i = i_{\text{corr}} \exp(-\beta n F (E - E_{\text{corr}}) / RT) \quad (\text{II.26})$$

d'où:

$$\eta_c = b + \beta_c \log i \quad (\text{II.27})$$

avec β_c : pente cathodique de la droite de Tafel = $-2.3 RT / \beta n F$

L'extrapolation de ces droites au potentiel de corrosion « e_{corr} » où elles se coupent nous donnent le courant de corrosion « i_{corr} ». Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (**Figure II.2**).

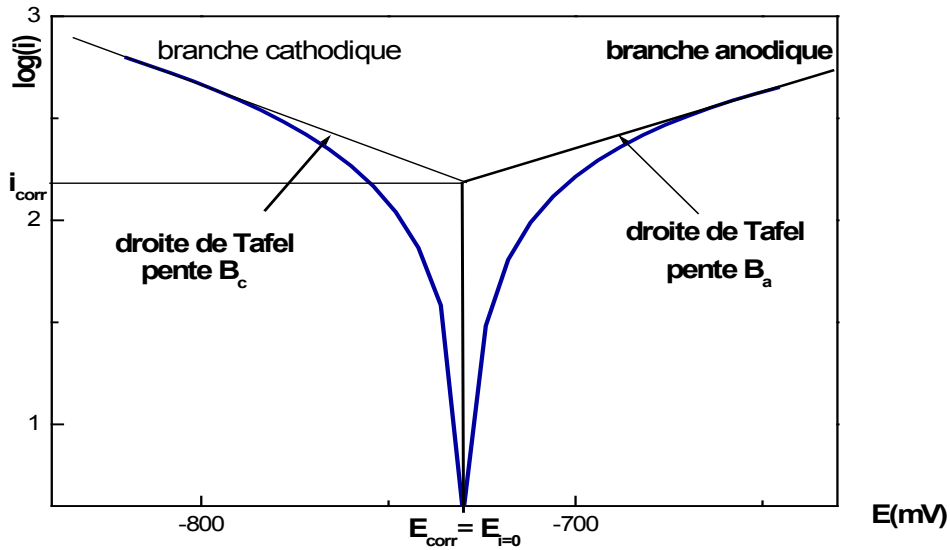


Figure II.2: Courbe de Tafel.

b / Loi de Stern et Geary.

Cette relation est établie pour la mesure de la résistance de polarisation «Rp».

La loi de Stern et Geary utilise une propriété particulière de la courbe $i=f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion. En effet, lorsque le potentiel appliqué est tel que :

$E - E_{corr} = \Delta E$ qui tend vers zéro.

Un développement limite au premier ordre de l'équation (II.19) aboutit à la relation de Stern et Geary.

$$i = i_{corr} [[(E-E_{corr}) / \beta_a] - [(E-E_{corr}) / \beta_c]] \quad (II.28)$$

$$\Delta i = i_{corr} [[(1+2.3 \Delta E) / \beta_a] - [(1+2.3 \Delta E) / \beta_c]] \quad (II.29)$$

$$\Delta E / \Delta i = 2.3 i_{corr} (1/\beta_a + 1/\beta_c) = 2.3 / (\beta_a + 1/\beta_c) \cdot 1/i_{corr} \quad (II.30)$$

$\Delta E / \Delta i$: correspond à la résistance de polarisation (R_p)

donc:

$$R_p = (1 / 2.3 i_{corr}) \beta_a \beta_c / (\beta_a + \beta_c) = \beta_a \beta_c / 2.3 (\beta_a + \beta_c) i_{corr} \quad (II.31)$$

L'expression (II.31) établit une relation de proportionnalité inverse cependant, la valeur de i_{corr} ne peut être déduite de la valeur de R_p que si la quantité $(\beta_a \beta_c / (\beta_a + \beta_c))$ est connue, c'est à dire si les valeurs des pentes de Tafel sont elles mêmes connues. Dans le cas contraire, on peut cependant remarquer que le rapport $(\beta_a \beta_c / 2.3 (\beta_a + \beta_c))$ est toujours centré autour d'une valeur moyenne de 10 mV avec des écarts extrêmes de ± 10 mV. Il sera donc toujours possible, à partir de la mesure de R_p de déterminer avec une bonne précision la valeur du courant de corrosion, on aura :

$$i_{corr} = \beta / R_p \quad (II.32)$$

En présence d'un inhibiteur de corrosion, le courant de corrosion i_{corr} est réduit à des valeurs suffisamment faibles et à partir de l'exploitation des droites de Tafel nous pouvons évaluer le taux d'inhibition de la corrosion, et ce suivant l'expression:

$$\tau_{inh}(\%) = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \quad (\text{II.33})$$

avec :

$\tau_{inh}(\%)$: Le taux d'inhibition symbolisé par EI% dans notre partie expérimentale.

i_{corr} : Densité de courant de corrosion en absence d'inhibiteur

i'_{corr} : Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur

L'enregistrement des courbes intensité-potential est assuré par un potentiostat de type Voltalab PGZ301 (Radiometer), assisté par micro-ordinateur au laboratoire LEIMCR de l'université Ferhat Abbas Setif-1.

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

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique classiquement employée pour détailler les mécanismes intervenant dans différents processus électrochimiques [14-17]. Cette méthode fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté Z ($2\pi f$), qui dépend de la pulsation $2\pi f$ (**Figure II.3**).

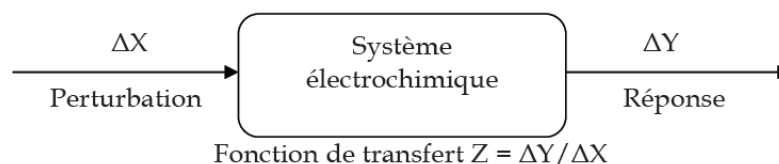


Figure II.3: Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Le signal d'entrée est donné par:

$$e = E \sin(\omega t) \quad (\text{II.34})$$

et on obtient un signal de réponse qui correspond à un courant purement sinusoïdal sous la forme:

$$i = I \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.35})$$

où:

φ : angle de phase.

ω : la pulsation, ($\omega = 2\pi f$).

Au cours de cette étude, Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée décrit la fonction de transfert et l'impédance de système (**Figure II.4**).

$$Z = e/i \quad (\text{II.36})$$

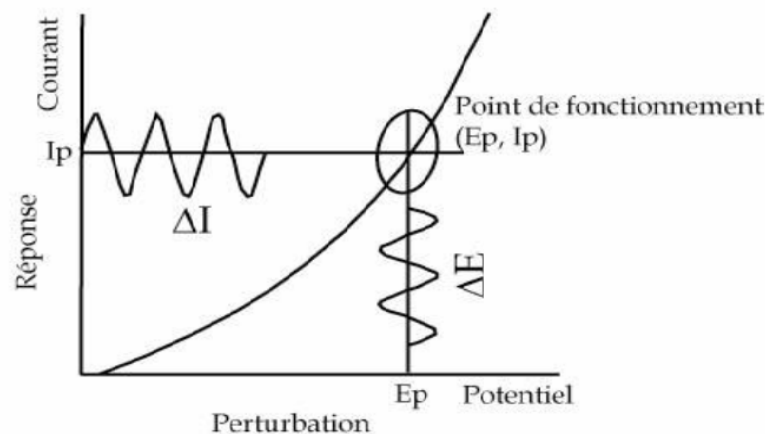


Figure II.4: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

L'analyse du comportement électrochimique par les méthodes d'impédances consiste à modéliser la cellule électrochimique par un circuit électrique équivalent. Différents modèles ont été proposés, ces circuits sont des modifications de circuit équivalent classiques de Randles qui est le prototype de circuit équivalent pour les systèmes électrochimiques (**Figure II.5**).

En prenant en considération la capacité de la double couche C_{dl} , on est conduit au circuit équivalent de Randles (**Figure II.5**) où l'impédance faradique Z_f du circuit est remplacée par la résistance de transfert R_{ct} en série avec l'impédance de Warburg. On peut montrer que la partie hautes fréquences du diagramme d'impédance est un demi-cercle similaire à celui qui est obtenu dans le cas d'un circuit RC parallèle ou en série et la partie basse fréquence est une impédance de Warburg. L'extrapolation de la droite à 45° ; représentant l'impédance de Warburg dans le plan complexe.

Différentes formes peuvent être obtenues pour le diagramme d'impédance dépendant des valeurs relatives des paramètres de charges et de diffusion. De ce fait, l'obtention des grandeurs électrochimiques par simple extrapolation de la droite à 45° peut être difficile.

Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte (R_e), une impédance faradique caractérisée par une résistance de transfert de charge (R_{ct}) et une impédance de diffusion (impédance de Warburg, Z_w) parallèle avec une capacité de double couche (C_{dl}).

Une courbe réelle d'une impédance dans le plan complexe combine les caractéristiques des deux limites considérées, ainsi comme l'illustre la **figure II.5**.

II.2.3.1 Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique.

Vis-à-vis d'une excitation sinusoïdale une cellule électrochimique est équivalente simplement à une impédance et peut être caractérisée par un circuit électrique équivalent, formé de résistances et de capacités (**Figure II.6**) et traversé pour une excitation donnée par un courant de même amplitude et de même déphasage que la cellule réelle.

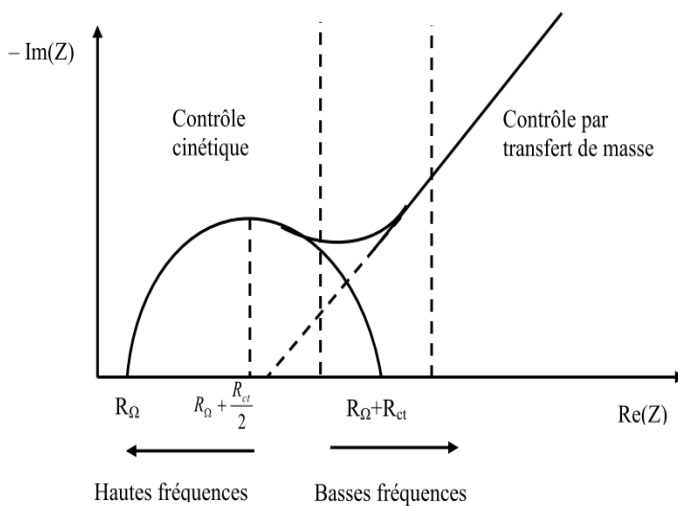


Figure II.5 : Diagramme d'impédance pour un système électrochimique équivalent au circuit de Randels.

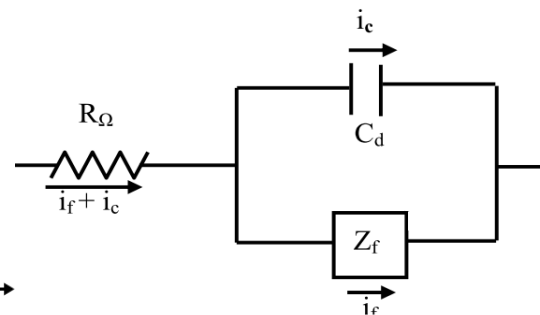


Figure II.6: Circuit équivalent d'une cellule électrochimique.

On a introduit des éléments en parallèle pour rendre compte de ce que le courant total traversant l'interface de l'électrode de travail est la somme de contributions distinctes d'un processus faradique (i_f), et de la charge de la double couche (i_c). La capacité de la double couche (C_{dl}) correspond exactement à une capacité pure. Le processus faradique doit être considéré comme une impédance générale (Z). Comme le courant global traverse aussi une résistance non composée de la solution, il faut introduire (R_e) en série dans le circuit.

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées.

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $-\text{Im } Z(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $\text{Re } Z(2\pi f)$. Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.
- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert $\ln [Z(2\pi f)]$ ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln(f)$ (**Figure II.7**)

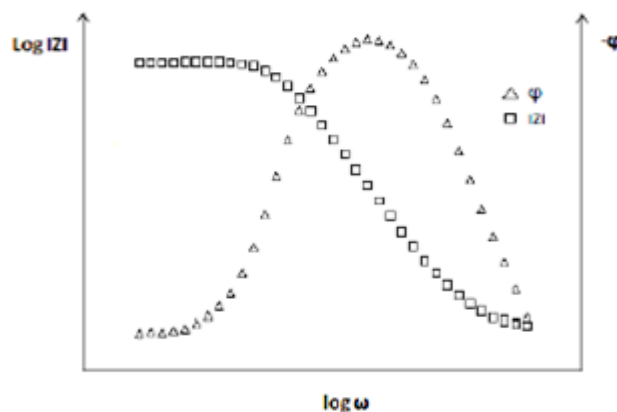


Figure II.7 : Représentation de Bode.

L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode.

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

II.3. Appareillages utilisés et conditions opératoires.

II.3.1. Synthèse Chimique.

La synthèse chimique a été faite en utilisant un ballon de synthèse monocolle, un réfrigérant, une plaque chauffante/agitateur et des substances chimiques.

Toutes les substances chimiques : le 3-amino-2-naphtol, l'acide déhydroacétique (DHA), l'acétylacétone et les solvants étaient de qualité analytique commerciale de marque Aldrich sont utilisés sans aucune purification préalable.

II.3.2. Mesures électrochimiques.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'une cellule à trois électrodes avec un acier doux enrobé de béton comme électrode de travail (WE), une plaque de platine ($S=10\text{mm}^2$) comme électrode auxiliaire (AE) et le système (Hg / Hg_2Cl_2 /KCl) comme électrode de référence (RE). Les expériences ont été réalisées en cellule thermostatée. Les mesures d'impédance électrochimique (EIS) et les courbes de polarisation potentiodynamique ont été enregistrées à l'aide d'un VOLTALAB PGZ 301, qui est constitué des éléments suivants : Un potentiostat/galvanostat 100/1A type DEA 332 et une interface électrochimique

type IMT 101. L'ensemble est relié à un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster 4 pour le traitement des données.

Avant de démarrer et d'enregistrer les courbes de polarisation, le potentiel de circuit ouvert (OCP) est maintenu pendant 30 minutes jusqu'à ce qu'un état stable soit atteint. Les mesures EIS ont été effectuées au potentiel de circuit ouvert (OCP) dans la gamme de fréquences de 100 kHz à 5 MHz avec 10 points par décennie et une vitesse de balayage $v=5\text{mV/s}$. Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique. Après avoir enregistré la branche cathodique, le potentiel de circuit ouvert a été rétabli avant de déterminer la branche anodique. L'exploitation et le tracé des courbes de Tafel ont été utilisés pour déterminer les différents paramètres électrochimiques (potentiel de corrosion (E_{corr}), densité de courant de corrosion (i_{corr}), résistance de polarisation (R_p) puis l'efficacité d'inhibition EI (%)) donnée par la relation:

$$EI(\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr(inh)}}}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad (\text{II.37})$$

$$EI(\%) = \frac{R_p(\text{inh}) - R_p}{R_p(\text{inh})} \times 100 \quad (\text{II.38})$$

où

- i_{corr} et $i_{\text{corr(inh)}}$ sont les valeurs de densité de courant de corrosion sans et avec inhibiteurs, respectivement, relatifs au potentiel de corrosion et déterminées à l'intersection des deux droites de Tafel pentes anodiques et cathodiques des droites de Tafel.
- R_p et $R_{p(\text{inh})}$ sont les valeurs de la résistance de transfert de charge (polarisation) sans et avec inhibiteur respectivement.

Les diagrammes d'impédance sont donnés dans la représentation de Nyquist. La résistance de polarisation (R_p) et la capacité de double couche (C_{dl}) ont été obtenues à partir des tracés de Nyquist en utilisant l'ajustement en demi-cercle.

Dans cette étude, les éprouvettes utilisées comme électrode de travail étaient des barres d'armature en acier doux de 6mm de diamètre avec la composition chimique suivante: % en poids: 97.321 Fe, 0.58 Si, 0.423 Mn, 0.079 Cr, 0.029 Mo, 0.215 Ni, 0.536 Cu, 0.013 Sn, 0.804 C. La surface de travail de la barre d'armature était $S=28.26\text{mm}^2$. Des échantillons de béton cylindriques ont été préparés de manière d'avoir un volume de 50ml, soit 30mm de diamètre et 70mm de longueur. Le béton a été préparé avec du ciment dont la composition chimique est donnée dans le **tableau II.1** et le sable standard conforme à la norme ISO 679: 2009 (fournie par la Société du Littoral) lavé avec de l'eau distillée. Le béton est mélangé

avec une solution de NaOH 0.1M contenant différentes concentrations de L_1 ou L_2 , de sable et de ciment (la quantité de sable soit trois fois la quantité de ciment). Avant cela, la surface de la section inférieure de la barre d'acier a été polie mécaniquement en utilisant du papier SiC humide avec des grades allant de 350-2000, rincés à l'acétone puis à l'eau distillée.

La périphérie de la barre d'acier est enrobée par un parafilm avant l'immersion dans le béton (**Schéma II.1**). La distance entre une barre d'armature et le fond de béton est égale à 20mm afin que le contact avec le milieu agressif soit homogène de tous les cotés. Les échantillons ont été post-durcis pendant 24 heures dans une chambre climatique puis placés individuellement dans leur solution agressive externe NaCl 0.5M. Les tests électrochimiques sont effectués sur les échantillons à $t=2, 7, 14, 21$ et 28 jours. Les températures varient de 30°C à 60°C. Les micrographies de morphologie de surface de l'acier ont été prises après 10 mois d'immersion.

Tableau II.1: Composition chimique du ciment.

Elements chimiques	SiO ₂	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl ⁻	CO ₂
%	22.98	5.55	5.47	58.46	1.41	0.37	0.05	1.85	0.001	3.86

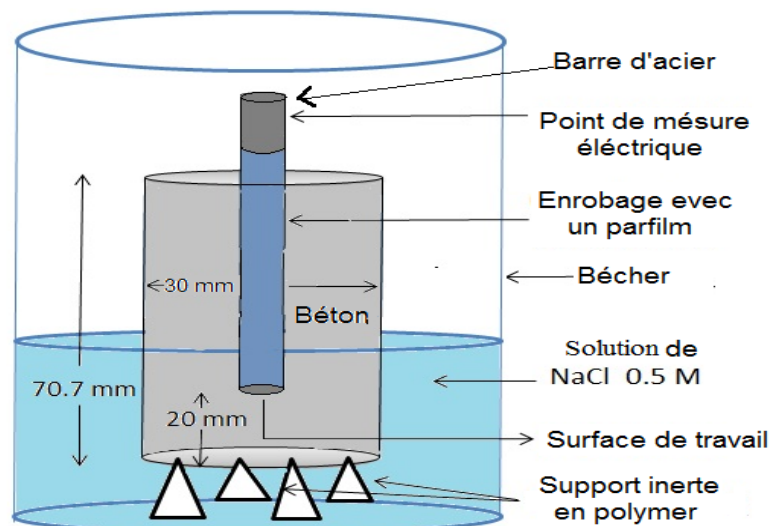


Schéma II.1: Echantillon de béton contenant une barre d'acier doux immergé dans NaCl 0.5M.

II.3.3. Mesures Mécaniques.

Les échantillons sont réalisés uniquement avec du béton et sans l'admission de l'acier doux pour saisir l'influence de l'ajout du NaOH 0.1M et de l'inhibiteur L_1 ou L_2 sur la résistance mécanique du béton. Nous avons utilisé différentes concentrations de L_1 et L_2 .

Les éprouvettes ont été faites en forme parallélépipédique et de volume $V=x*y*z$ ($V=160*40*40$ (mm³)) (Figure II.8). Les échantillons ont été post-durcis pendant 24 heures dans une chambre climatique puis placés individuellement dans leur solution agressive externe NaCl 0.5M à température et humidité constantes ($T=30^{\circ}\text{C}$, Humidité 90%) pendant $t=2, 28$ et 90 jours (Figure II.9). Les échantillons ont été préparés et testé (Figure II.10) au laboratoire de la cimenterie d'Ain El Kebira Sétif Algérie.

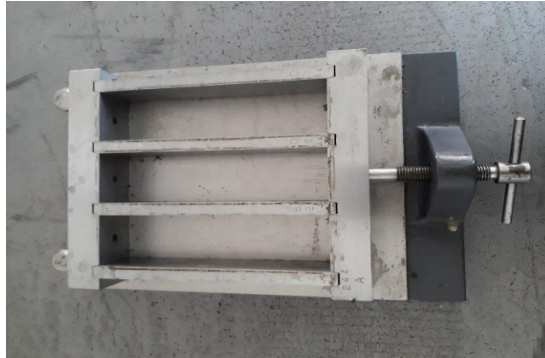


Figure II.8: Moule d'échantillon de béton.



Figure II.9: Chambre climatique.



Figure II.10: Appareil de mesure de la contrainte mécanique.

Références bibliographiques

- [1]: J.M .Bobbitt, A.E. SohWarting, R.J. Grityter, Introduction à la chromatographie, Gauthier-villar, Ed., (1972).
- [2]: Bruice, P. Yurkanis, Chimie organique : fondements and applications, Ed., (2012).
- [3]: D. Browning, Méthodes spectroscopiques, Ed. Masson, Paris, (1974).
- [4]: J.E. Randels, Trans. Farad. Soc., 44 (1948) 327.
- [5]: A. Sevick, Coll. Crech. Comm., 13 (1953) 349.
- [6]: P. Delhay, J. Amer, Chem. Soc., 75 (1953) 1190.
- [7]: H. Matsudaet, Y. Z. Ayabe, Electrochem., 59 (1955) 494.
- [8]: R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem., 36 (1964) 706.
- [9]: R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem., 37 (1965) 178.
- [10]: J. M. Saveant, E. Vianello, Electrochim. Acta., 12 (1963) 905.
- [11]: J. M. Saveant, E. Vianello, Electrochim. Acta., 12 (1967) 629 et 1545.
- [12]: J. M. Saveant, Rev. Chim. Minérale., 5 (1968) 477.
- [13]: P. Monk, R. Mortimer, D. Rosseinsky, Electrochromism: fundamentals and applications Wiley-VCH., (2008).
- [14]: A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical methods: Fundamentals and applications. John Miley et sons, Inc., (2001) 146.
- [15]: C. Ribaut, thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2008).
- [16]: S. Franger, thèse de Doctorat, université de Paris 6, (2001).
- [17]: V. M-W. Huang, W. Shao-Ling, E. M. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Electrochim. Acta., 56 (2011) 8048.

III. Synthèse et caractérisation physico-chimique des bases de Schiff : 4-hydroxy-3- [1-(3-hydroxy-naphtalén-2-ylimino) -éthyl] -6-méthyl-pyran-2-one (L_1) et 4-(3-Hydroxy- naphthalen-2-ylimino)-pentan-2-one (L_2).

Les travaux présentés dans ce chapitre consistent en la synthèse et la caractérisation physico-chimique de deux ligands bases de Schiff non symétriques. Les deux composés sont obtenus par le même protocole opératoire en utilisant la 3-amino-2-naphtol et l'acide déhydroacétique pour L_1 et l'acétylacétone pour L_2 .

III.1. Synthèse du ligand 4-hydroxy-3- [1-(3-hydroxy-naphtalén-2-ylimino) -éthyl] -6-méthyl-pyran-2-one (L_1).

La synthèse de la base de Schiff tridentate non symétrique L_1 a été réalisée par une réaction de condensation de 1mmole d'acide déhydroacétique (DHA) (168.15mg) dissous dans 10ml de méthanol absolu avec 1mmole de 3-amino-2-naphtol (159.19mg) dissous dans 10ml de méthanol absolu (**Schéma 1**). Le mélange a été agité sous azote pendant 24heures à $T=73^\circ\text{C}$. Un précipité vert a été obtenu trois heures après le début de la réaction. Le produit est filtré et lavé au méthanol et l'éther. Le rendement de la réaction a été estimé à 70%.

La recristallisation du produit est faite dans un mélange de solvants (DMSO/ CH_3CN). Des aiguilles de couleur jaune claire sont obtenus dont la pureté est vérifiée par la chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques de gel de silice et du dichlorométhane/méthanol ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) avec facteur de rétention $R_f=0.80$.

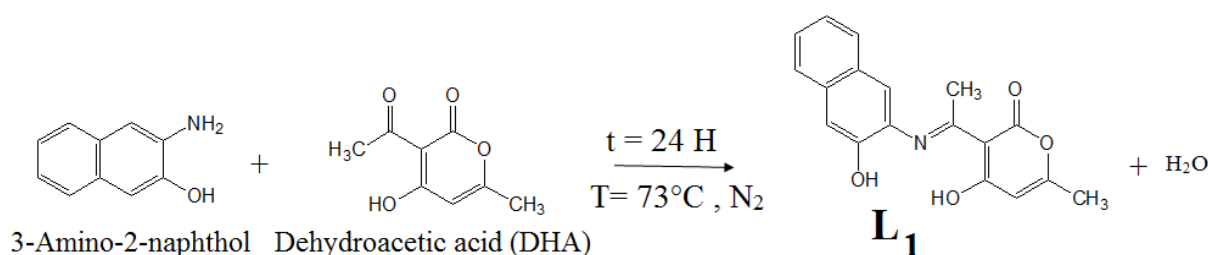


Schéma III.1: Synthèse du 4-hydroxy-3- [1-(3-hydroxy-naphtalén-2-ylimino) -éthyl] -6-méthyl-pyran-2-one (L_1).

III.2. Caractérisation du ligand base de Schiff L_1 .

La mesure de conductivité électrique a été prise pour définir la nature électrolytique de ce composé. Les différentes méthodes d'analyses spectrales classiques telles que l'infrarouge, la diffraction des rayons X et l'analyse élémentaire ont permis l'identification et la proposition de la structure.

III.2.1. Conductivité molaire.

La conductivité de L_1 mesurée est égale à $13.72\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. Cette faible valeur indique que la solution de la base de Schiff L_1 n'est pas un électrolyte [1, 2].

III.2.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infra-rouge (IR).

Le spectre IR enregistré pour L_1 est présenté sur la **figure III.1**. Il est caractérisé par un pic à 3078cm^{-1} correspondant aux vibrations du groupement hydroxyle O-H [3]. Cette fréquence est due aux interactions inter- et intramoléculaires ou aux liaisons hydrogène. Une forte bande d'absorption, observée à 2361cm^{-1} , exprimée par la vibration d'étirement stretching N-H [4, 5] et une autre notée à 1695cm^{-1} est affectée à la vibration d'étirement stretching C=O (carbonyle) [3, 4]. Les fréquences vibrationnelles $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ sont observées à 1550 et 1471cm^{-1} [4, 6].

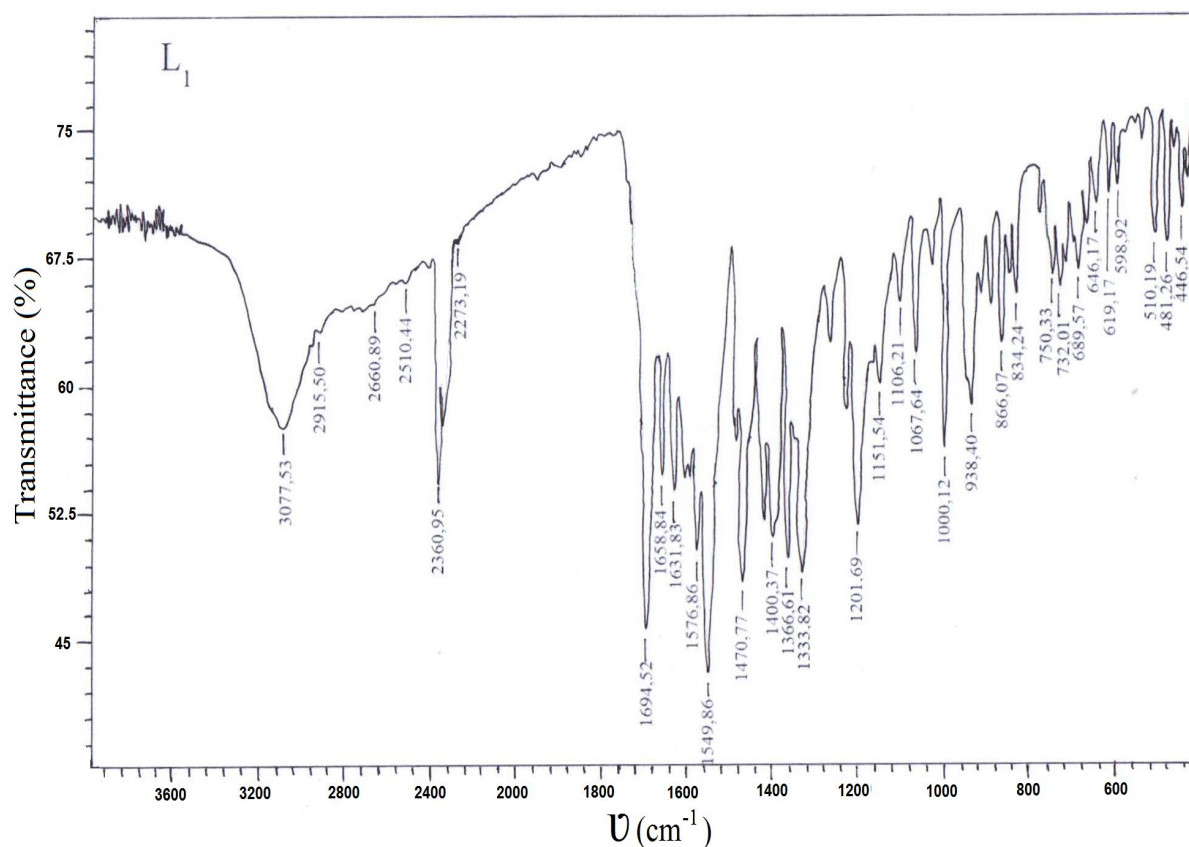


Figure III.1 : Spectre IR de L_1 .

III.2.3. Analyse élémentaire.

Le **tableau III.1** regroupe les résultats de l'analyse élémentaire. Les valeurs expérimentales obtenues par cette méthode sont très proches aux valeurs théoriques attendues. Ceci confirme la synthèse de la molécule **L₁**.

Tableau III.1: Résultats de la microanalyse.

Pourcentage %	L₁		
	% N	% C	% H
Valeur Expérimentale	4.412	69.75	5.352
Valeur théorique attendue	4.528	69.894	4.888

III.2.4. Analyse par DRX.

L'analyse par spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour identifier et confirmer la structure du composé **L₁**. Les données de diffraction ont été recueillies à 173(2) K, sur un diffractomètre Collect (Nonius B.V., 1998), équipé d'un monochromateur en graphite, en utilisant un tube scellé MoK α à foyer fin comme source de rayonnement, et la méthode de scan phi et oméga. La structure a été résolue en utilisant le programme SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) [7] et raffinée par SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) [7]. L'affinement des paramètres cristallins utilisant toutes les réflexions observées et la réduction des données ont été réalisées en utilisant le Denzo (Nonius B.V., 1998) [8]. Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été raffinés anisotropiquement, mais ceux d'hydrogène n'ont été inclus que dans des positions géométriques. Les graphiques moléculaires ont été calculés avec PLATON 98 (Spek, 1998) [9]. Les données cristallographiques, le raffinement, les paramètres instrumentaux utilisés dans la détermination des cellules unitaires et la collecte de données sont résumés dans le **tableau III.2** et fichier SIF à l'annexe.

Tableau III.2: Données cristallographiques, de raffinement et de collecte de **L₁**.

Formule Moléculaire	C₁₈H₁₅NO₄
Masse moléculaire (g/mol)	309.31
Température (K)	173(2)
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
Système cristallin	Monoclinic
Group spatial	P 2 ₁ /c
a (Å)	13.6649(6)
b (Å)	7.2010(2)
c (Å)	14.5552(5)
β (°)	94.844(2)
Volume (Å ³)	1427.13(9)
Z	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.440
Taille de cristal (mm ³)	0.50*0.40*0.35
Description du cristal	prisme
Couleur de cristal	jaune pâle
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.103
F (000)	648
Réflexions recueillies/uniques	8340/3256 [R av R _{eq} =0.0683]
Gamme/indices (h,k,l)	-16→17; -9→ 8; -14→18
Teta _{limit} (°)	1.0→27.5
Nombre de données observées, I > 2 sigma(I)	2678
Nb de variables	218
No. de contention	0
Bonté de l'ajustement sur F ²	1.071
Plus grand diff. Pic et trou (eÅ ⁻³)	0.331 et -0.295
R ₁ ,wR ₂ [I ≥ 2 sigma(I)] ^a	0.0469, 0.1326
R ₁ ,wR ₂ (toutes les données) ^a	0.0589, 0.1475

III.2.4.1. Unité asymétrique.

La **figure III. 2** montre l'unité asymétrique résolue de **L₁**. Il est cité dans la littérature pour ce type de molécule qu'ils cristallisent sous deux formes tautomères possibles, à savoir phénol-imine (O—H...N) et céto-amine (N—H...O) [10]. Les courtes liaisons C17-O4 (1.2677 (17) Å) et C11-C13 (1.4346 (19) Å) (**Tableau III.3**) caractérisent les doubles liaisons C=O et C=C respectivement. Ceci montre que cette base de Schiff cristallise dans la conformation du tautomère céto-amine. De plus, la distance de liaison C17-O4 (1.268 (17) Å) est relativement comparée à la distance correspondante 1.264 (19) Å dans (E) -6-méthyl-2-oxo-3- [1- (p-tolyliminio) éthyl] -2H-pyran-4-olate [10]. Ceci confirme la structure proposée. La longueur de liaison iminium C11-N1 (1.327 (17) Å) est comparable aux valeurs de longueur 1,324 (2) et 1.312 (3) Å observées dans le (E) -6-méthyl-2-oxo-3- [1- (p-tolyliminio) éthyl] -2H-pyran-

4-olate [10] et 3- [1- (4-bromophénylamino) -éthylidène] -6-méthylpyranne-2,4-dione [11] respectivement. Ces longueurs de liaison confirment que L_1 a une forme de zwitterion avec des groupes cationiques iminium et énolate anionique. La très courte liaison C15-C16 (1.334 (2) Å) indique la présence d'un effet quinoïde significatif [12-14], impliquant que le composé est photochromique à l'état solide [15]. Les angles de torsion C17-C13-C11-N1 et C13-C11-N1-C10 sont de -7.2 (2) et -178.99 (13), respectivement, indique que la molécule n'est pas plane et que l'angle dièdre entre les deux plans est défini par O (1) -C (1) -C (2) -C (3) -C (4) -C (5) -C (6) -C (7) -C (8) -C (9) -C (10) -N (1) et C (11) -C (13) -C (14) -O (3) -C (15) -C (16) -C (17) est égal à 24.82 (5)°.

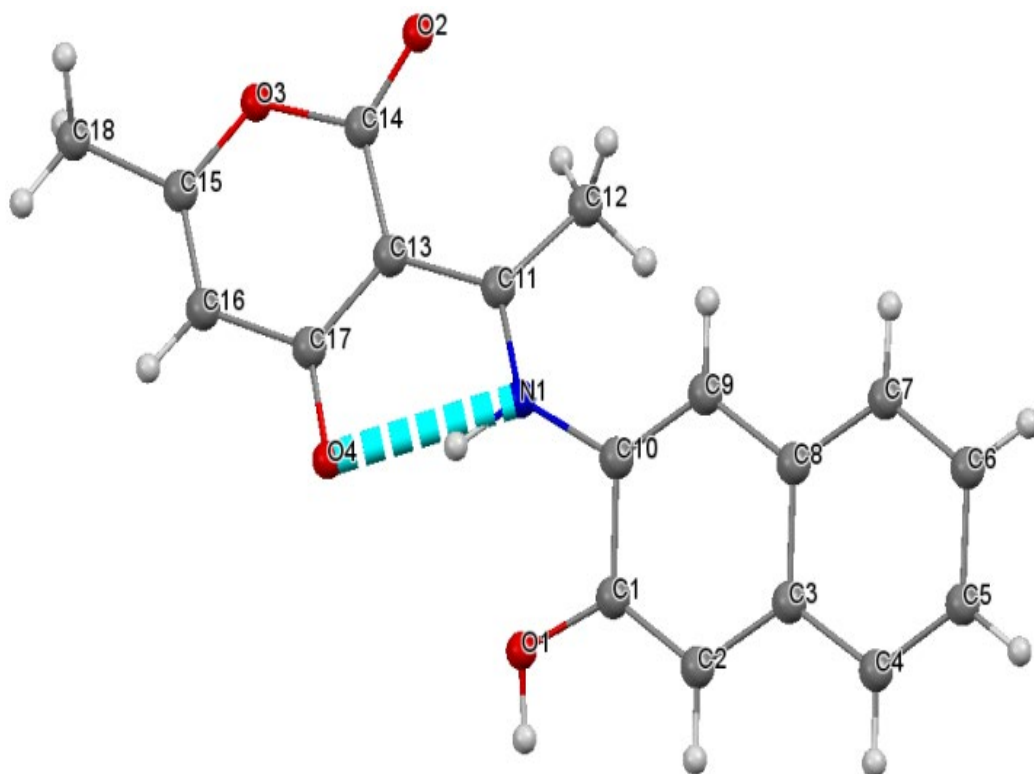


Figure III.2: Liaison hydrogène intramoléculaire dans l'unité asymétrique de L_1 .

Tableau III.3: Longueurs et angles des liaisons sélectionnées (Å), (°) de L₁.

Longueurs de liaison (Å)		Angle de liaison (°)	
C1-O1	1.3540(16)	O1-C1-C2	124.78(12)
C1-C10	1.4308(19)	O1-C1-C10	114.78(12)
C11-N1	1.3271(17)	C9-C10-N1	125.87(12)
C11-C13	1.4346(19)	N1-C10-C1	114.07(11)
C15-C16	1.3340(2)	N1-C11-C13	117.07(12)
C10-N1	1.4182(17)	N1-C11-C12	119.41(12)
C11-C12	1.4927(19)	C13-C11-C12	123.39(12)
C14-O2	1.2129(18)	C11-C13-C17	121.38(12)
C14-O3	1.3991(17)	C11-C13-C14	119.31(12)
C15-O3	1.3631(18)	C17-C13-C14	119.27(13)
C17-O4	1.2677(17)	O2-C14-O3	113.98(13)
N1-H1	0.962(19)	O2-C14-C13	128.46(14)
O1-H1	0.910(2)	O3-C14-C13	117.55(12)
		C16-C15-O3	122.17(13)
		O3-C15-C18	112.48(13)
		O4-C17-C16	119.02(13)
		O4-C17-C13	123.16(13)
		C11-N1-C10	131.60(12)
		C15-O3-C14	122.01(12)

III.2.4.2. Les liaisons hydrogène.

La différence entre les valeurs de longueur de liaison de N1-C10 (1.418 (17) Å) et la liaison N1-C11 (1.327 (17) Å) et la valeur d'angle de C11-N1-C10 (131.60 (12)°) conduisent à l'existence d'une liaison H intramoléculaire avec O4 de groupement énolate (N1-H1 ... O4), générant un motif de cycle S (6) [12, 16] (Tableau III.4). Cette liaison H suppose la présence d'un groupe carbonyle situé en position C17 et implique un changement significatif dans la conformation de la molécule. La structure cristalline est stabilisée par de faibles liaisons hydrogène intermoléculaires O1-H1 ... O4ⁱ(i) -x + 1, -y, -z + 1) (Figure II.2).

Tableau III.4: Paramètres des liaisons hydrogène (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O1—H1...O4 ⁱ	0.91(2)	1.74(2)	2.6356(15)	166(2)
N1—H1N...O4	0.962(19)	1.654(19)	2.5474(15)	152.8(18)

Code de symétrie : (i) -x + 1, -y, -z + 1.

III.2.4.3. Maille élémentaire.

La cellule élémentaire de L_1 est représentée sur la **figure III.3**. Le cristal de L_1 est monoclinique avec un groupe spatial P21/c et les paramètres de cellule sont $a=13.6649(6)$ Å, $b=7.2010(2)$ Å, $c=14.5552(5)$ Å et $\beta=94.844(2)^\circ$. Le composé L_1 est configuré en quatre molécules dans sa cellule cristallographique ($Z=4$).

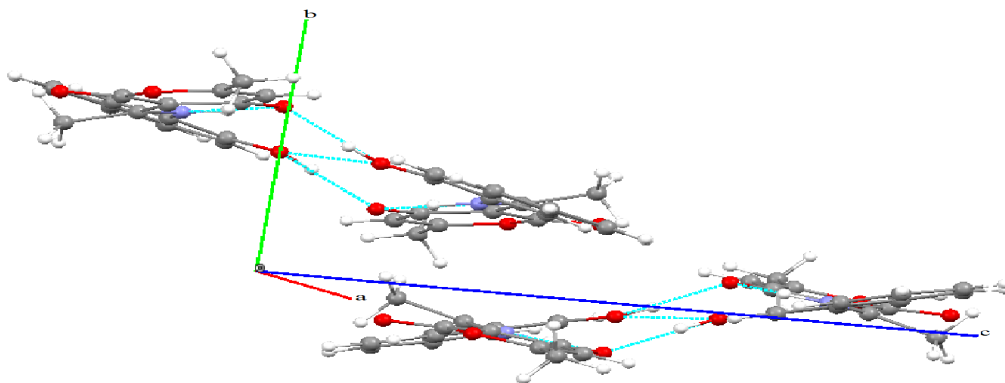


Figure III.3: Cellule unitaire de L_1 avec les liaisons hydrogène inter et intramoléculaires.

Les molécules sont liées en chaîne chirale le long de l'axe C via des liaisons hydrogène O—H \cdots O entre les groupes hydroxyle et l'oxygène des groupes carbonyle de deux molécules successives (**Figure III.4**). Les chaînes chirales sont alignées de manière antiparallèle formant un centre d'inversion dans les cellules unitaires du cristal.

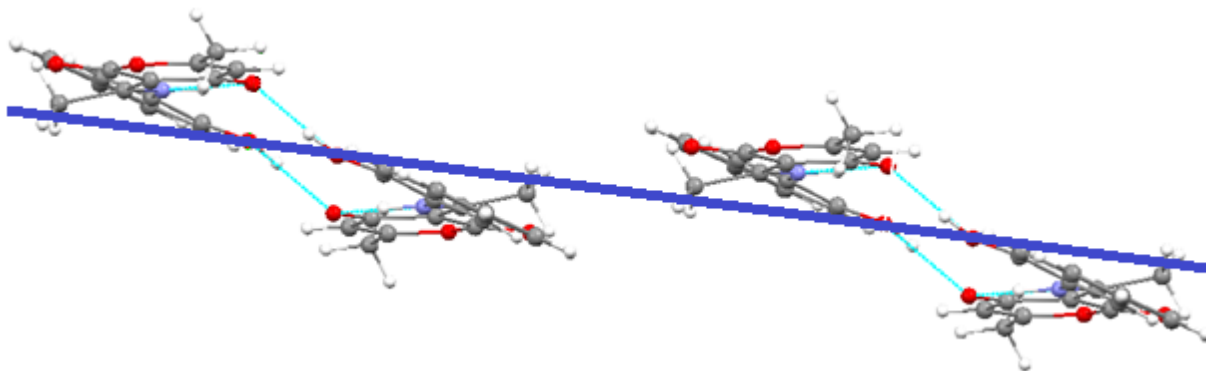


Figure III.4: Chaîne chirale de L_1 formée par les liaisons O—H \cdots O H.

Ces chaînes chirales offrent à L_1 un réseau ondulé 3D (**Figure III.5**).

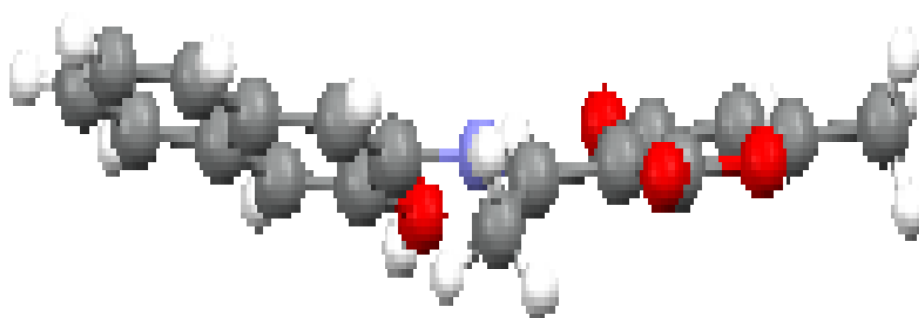


Figure III.5: Réseau ondulé 3D de L_1 .

III.3. Synthèse du ligand 4-(3-Hydroxy-naphthalen-2-ylimino)-pentan-2-one (L₂).

De même protocole que le L₁, la synthèse de la base de Schiff tridentate non symétrique L₂ a été réalisée par une réaction de condensation de 1mmole de 3-amino-2-naphtol (159.19mg) dissous dans 10ml de méthanol absolu avec 1mmole d'acétylacétone (102.16mg) dissous dans 10ml de méthanol absolu (**Schéma III.2**). Un précipité jaune foncé a été obtenu avec un rendement de 75%. La recristallisation de ce composé est faite dans DMSO/CH₃CN. Des monocristaux de couleur jaune sont obtenus.

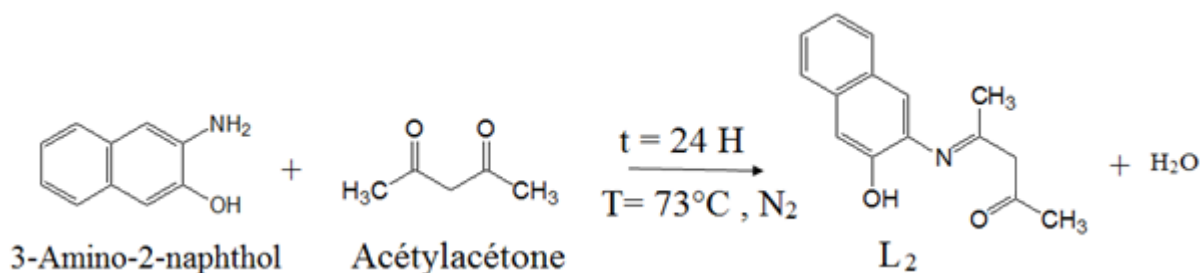


Schéma III.2: Synthèse du 4-(3-Hydroxy-naphthalen-2-ylimino)-pentan-2-one(L₂).

III.4. Caractérisation du ligand base de Schiff L₂.**III.4.1. Conductivité molaire.**

La conductivité molaire de L₂ mesurée à T=20.8°C est de 2.92Ω⁻¹cm²mol⁻¹. Cette valeur indique que L₂ n'a pas un caractère électrolytique [1, 2].

III.4.2. Analyse par spectroscopie d'absorption infra-rouge (IR).

La **figure III.6** présente le spectre IR de L₂ enregistré entre 4000 et 400cm⁻¹. Nous constatons que ce dernier se caractérise par une bande de vibration apparaissant à 3451cm⁻¹, caractéristique du groupement OH [3], suivie d'une autre à 2370cm⁻¹, attribuée à la fonction N-H [4, 5]. Une autre bande est observée au voisinage de 1597cm⁻¹, correspond à la vibration de valence de la liaison C=O [3, 4]. Les bandes observées dans l'intervalle 1541-1425cm⁻¹ caractérisent les doubles liaisons C=C [4, 6].

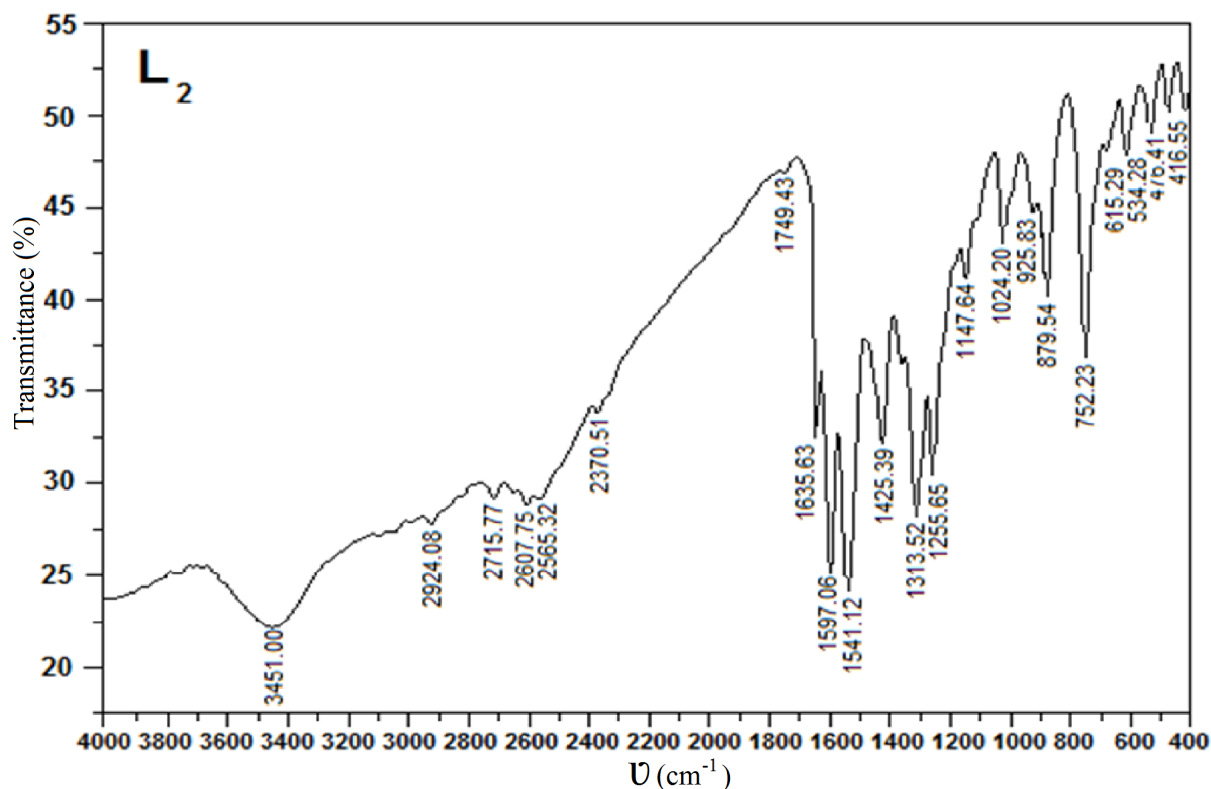


Figure III.6: Spectre IR de L_2 .

III.4.3. Analyse par DRX.

Le monocristal L_2 est confirmé par son unité asymétrique avec le même appareil et la même méthode que le L_1 (Tableau III.5 et fichier SIF à l'annexe).

III.4.3.1. Unité asymétrique.

La figure III.7 montre l'ORTEP-3 de la géométrie de la molécule du ligand L_2 avec numérotation des atomes.

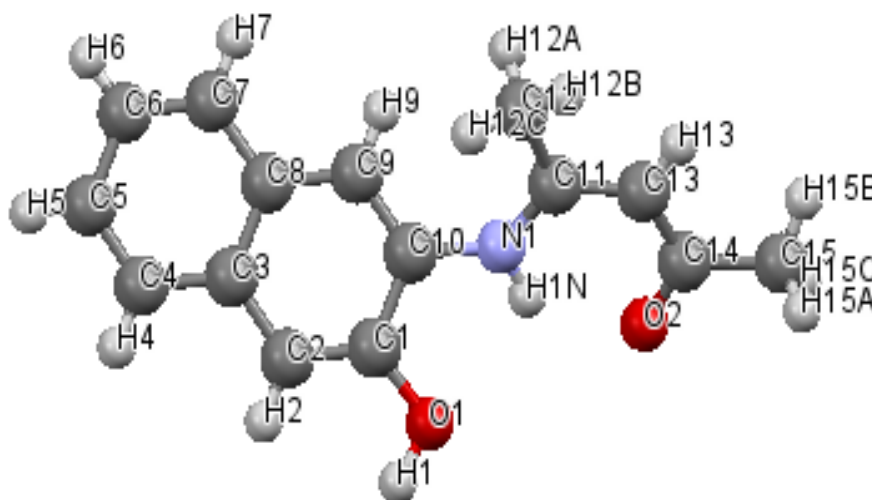


Figure III.7: Structure cristallographique du ligand L_2 .

Tableau III.5: Données cristallographiques, de raffinement et de collecte de **L₂**.

Formule moléculaire	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂
Masse moléculaire (g/mol)	241.28
Température (K)	173(2)
Radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)
Système cristallin	Monoclinic
Group spatial	P 2 ₁ /c
a (Å)	11.1972(5)
b (Å)	11.4564(6)
c (Å)	10.4386(4)
β (°)	114.321(2)
Volume (Å ³)	1220.22(10)
Z	4
D _{calc} (g.cm ⁻³)	1.313
Taille de cristal (mm ³)	0.40*0.35*0.30
Description du cristal	prisme
Couleur de cristal	jaune pâle
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	0.087
F (000)	512
Réflexions recueillies/uniques	7206/2788 [R av Req=0.0420]
Gamme/indices (h,k,l)	-14→14; -14→13; -13→10
Teta _{limit} (°)	2.00→27.49
Nombre de données observées, I > 2 sigma(I)	2165
Nb de variables	173
No. de contention	0
Bonté de l'ajustement sur F ²	1.060
Plus grand diff. Pic et trou (eÅ ⁻³)	0.342 et -0.333
R ₁ ,wR ₂ [I ≥ 2 sigma(I)] ^a	0.0495, 0.1360
R ₁ ,wR ₂ (toutes les données) ^a	0.0653, 0.1518

Les distances et angles sont regroupés dans le **tableau III.6**. Cette base de Schiff cristallise aussi dans la forme tautomérique céto-amine. En effet, les courtes liaisons C14-O2 (1.266 (18) Å) et C11-C13 (1.390 (2) Å) (**Tableau III.6**) caractérisent les doubles liaisons C=O et C=C respectivement. Aussi, la distance de liaison C14-O2 (1.266 (18) Å) est très proche de celle trouvée dans (E) -6-méthyl-2-oxo-3- [1- (p-tolyliminio) éthyl] -2H-pyran-4-olate (1.264 (19) Å) [10]. Ceci est en bon accord avec la structure proposée.

La longueur de liaison iminium C11-N1 (1.342 (18) Å) est comparable aux valeurs de longueur 1.324 (2) et 1.312 (3) Å [10] et [11] respectivement. Ces valeurs confirment que **L₂** a une forme de zwitterion avec des groupes cationiques iminium et énolate anionique.

Les valeurs élevées des liaisons C13- C14 (1.401(2) Å) et C14- C15 (1.5099(19)Å) ajoutées à la courte valeur de C11-C13 (1.390 (2) Å) montrent la présence d'un effet quinoïde significatif [12-14]. Le composé **L₂** est donc photochromique à l'état solide [15]. Cette molécule n'est pas plane vu que les angles de torsion C14-C13-C11-N1 et C13-C11-N1-C10 sont de 2.6(2) et 177.16(14) respectivement. l'angle dièdre entre les deux plans est défini par O1 -C1 -C2 -C 3 -C4 -C5 -C6 - C7 - C8 - C9 - C10 -N1 et C14-C13-C11-O2 est égal à 42.63(5)°.

Tableau III.6 : Longueurs et angles des liaisons sélectionnées (Å), (°) de **L₂**.

Longueur de liaison (Å)				Angle de liaison (°)			
O1-C1	1.3525(17)	C6- H6	0.9500	C1-O1- H1	109.1(14)	C10- C9-C8	121.34(13)
O1- H1	0.95(3)	C7- C8	1.416(2)	C11- N1-C10	128.09(13)	C10- C9-H9	119.3
O2- C14	1.2664(18)	C7- H7	0.9500	C11- N1-H1N	114.8(14)	C8- C9-H9	119.3
N1- C11	1.3422(18)	C8- C9	1.4166(19)	C10- N1-H1N	116.2(14)	C9- C10-N1	123.00(13)
N1- C10	1.4198(17)	C9- C10	1.365(2)	O1- C1-C2	123.58(13)	C9- C10-C1	120.06(13)
N1- H1N	0.91(2)	C9- H9	0.9500	O1- C1-C10	116.84(12)	N1- C10-C1	116.91(12)
C1- C2	1.3764(19)	C11- C13	1.390(2)	C2- C1-C10	119.58(13)	N1- C11-C13	120.56(13)
C1- C10	1.426(2)	C11- C12	1.500(2)	C1- C2-C3	120.95(13)	N1- C11-C12	120.83(13)
C2- C3	1.417(2)	C12- H12A	0.9800	C1- C2-H2	119.5	C13- C11-C12	118.58(13)
C2- H2	0.9500	C12- H12B	0.9800	C3- C2-H2	119.5	C11- C12-H12A	109.5
C3- C8	1.419(2)	C12- H12C	0.9800	C2- C3-C8	119.18(12)	C11- C12-H12B	109.5
C3- C4	1.4211(19)	C13- C14	1.401(2)	C2- C3-C4	122.41(14)	H12A- C12-H12B	109.5
C4- C5	1.367(2)	C13- H13	0.9500	C8- C3-C4	118.40(13)	C11- C12-H12C	109.5
C4- H4	0.9500	C14- C15	1.5099(19)	C5- C4-C3	120.82(15)	H12A- C12-H12C	109.5
C5- C6	1.405(2)	C15- H15A	0.9800	C5- C4-H4	119.6	H12B- C12-H12C	109.5
C5- H5	0.9500	C15- H15B	0.9800	C3- C4-H4	119.6	C11- C13-C14	125.33(14)
C6- C7	1.369(2)	C15- H15C	0.9800	C4- C5-C6	120.57(14)	C11- C13-H13	117.3
				C4- C5-H5	119.7	C14- C13-H13	117.3
				C6- C5-H5	119.7	O2- C14-C13	123.44(13)
				C7- C6-C5	120.15(15)	O2- C14-C15	118.66(13)
				C7- C6-H6	119.9	C13- C14-C15	117.87(13)
				C5- C6-H6	119.9	C14- C15-H15A	109.5
				C6- C7-C8	120.71(15)	C14- C15-H15B	109.5
				C6- C7-H7	119.6	H15A- C15-H15B	109.5
				C8- C7-H7	119.6	C14- C15-H15C	109.5
				C7- C8-C9	121.93(14)	H15A- C15-H15C	109.5
				C7- C8-C3	119.32(13)	H15B- C15-H15C	109.5
				C9- C8-C3	118.74(13)		

III.4.3.2. Les liaisons hydrogène.

La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogène. Cette liaison est notée D—H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. Il existe une proportionnalité entre l'interaction H...A et l'angle D—H...A; plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D—H...A est grand (**Tableau III. 7**) [17]. Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires.

Tableau III.7: Valeurs des liaisons d'hydrogène.

Type d'interaction	Liaison forte	Liaison modérée	Liaison faible
H...A (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
D—H...A (°)	175-180	130-180	90-150

L'étude détaillée des interactions intermoléculaires du ligand L_2 étudié a mis en évidence la présence des liaisons hydrogène de type O—H...O (**Figure III.8**). Ces interactions assurent la cohésion entre les molécules dans le cristal du ligand L_2 où on a aussi mis en évidence des interactions intramoléculaires de type N—H...O (**Figure III.8**). L'ensemble des liaisons hydrogène sont reportés dans le **tableau III.8**.

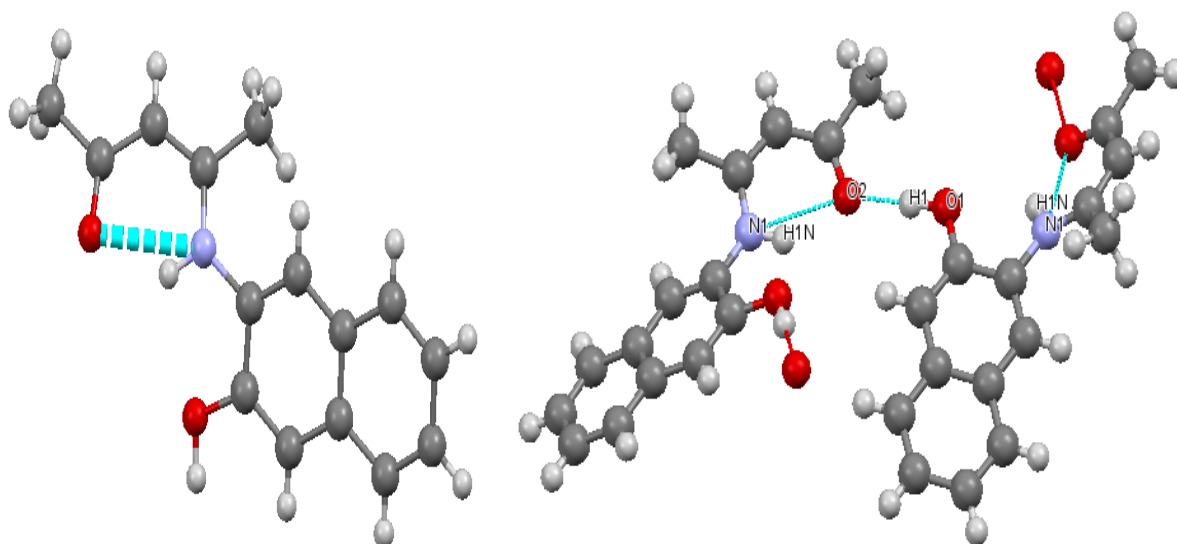


Figure III.8: Représentation de l'interaction intramoléculaire et intermoléculaire par liaison d'hydrogène présentes dans le cristal L_2 .

Tableau III. 8 : Distances et angles des liaisons observées dans L₂.

type	Donner—...Acceptor	D—H[Å]	H...A[Å]	D...A[Å]	D—H...[Å]
intra	N1—H1N...O2	0.91(2)	1.96(2)	2.692(16)	135.7(19)
inter	O1—H1... O2	0.95(3)	1.67(3)	2.6220(15)	179(2)

III.4.3.3. Maille élémentaire.

La maille élémentaire du composé L₂ contient quatre unités asymétriques dont l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle.

Les paramètres de la maille élémentaire sont : $a=11.197(5)$ Å ; $b=11.456(6)$ Å ; $c=10.439(4)$ Å; $\beta=114.321(2)^\circ$. Chaque maille contient quatre unités.(**Figure III.9**).

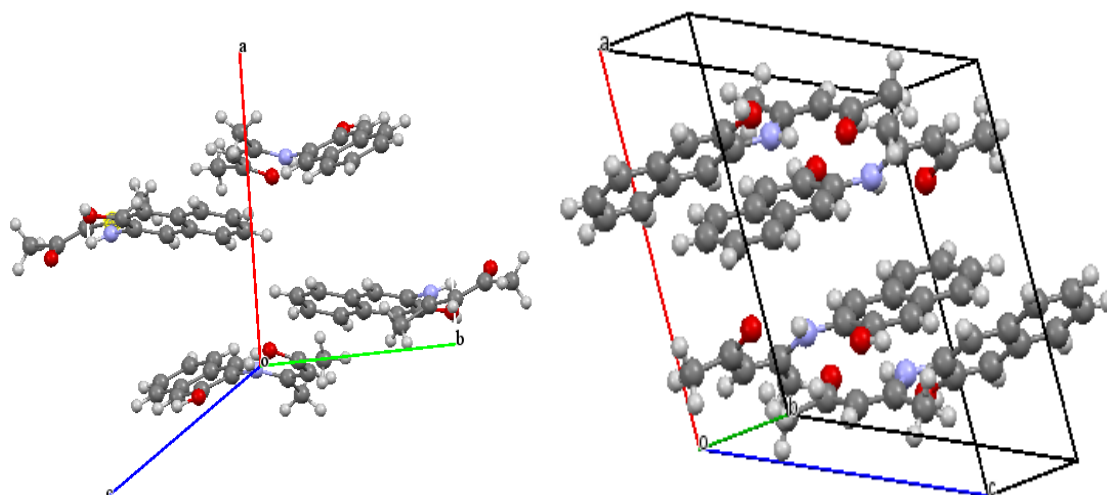


Figure III.9 : Représentation de la maille élémentaire de la structure du ligand L₂.

La **figure III. 10** montre des représentations du réseau cristallin du ligand L₂ selon l'axe ob. Les atomes sont ordonnés de manière à former des lignes parallèles pour chaque groupe d'atomes identiques. Ainsi le réseau cristallin de ce ligand est formé d'empilement de lignes parallèles. Les liaisons hydrogènes assurent la cohésion du réseau cristallin.

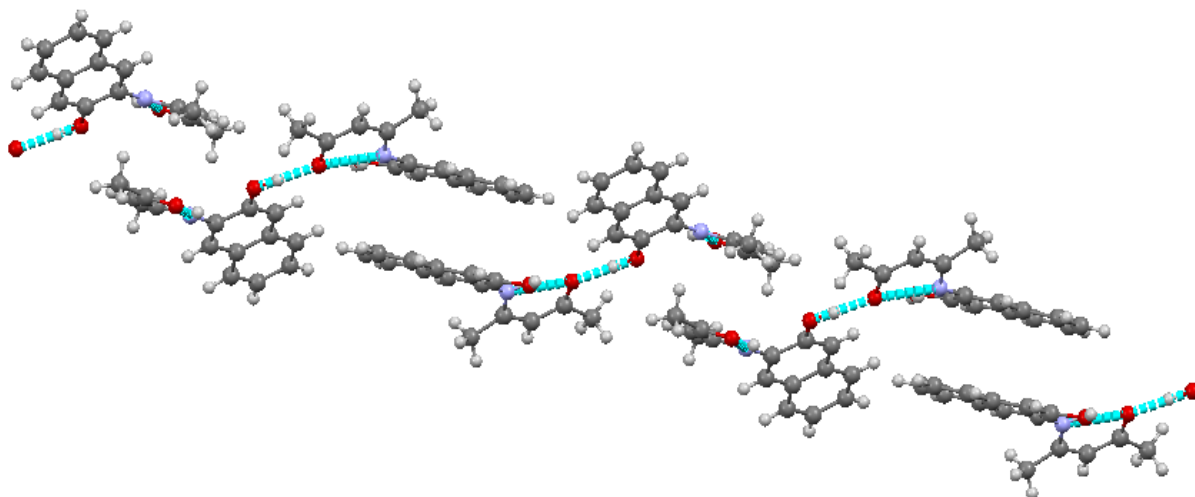


Figure III.10 : Réseau cristallin de L_2 selon l'axe ob.

L'oxygène de la chaîne alkyle ou de l'acétylacétone forme une liaison d'hydrogène intermoléculaire comme donneur, et à la fois accepteur.

On constate qu'il y a une symétrie discontinue d'éléments selon ob et que la chaîne de chiralité est prononcée juste selon la direction z (oc) via des liaisons hydrogène $O-H \cdots O$ entre les groupes hydroxyle et l'oxygène des groupes carbonyle de deux molécules successives (**Figure III.11**).

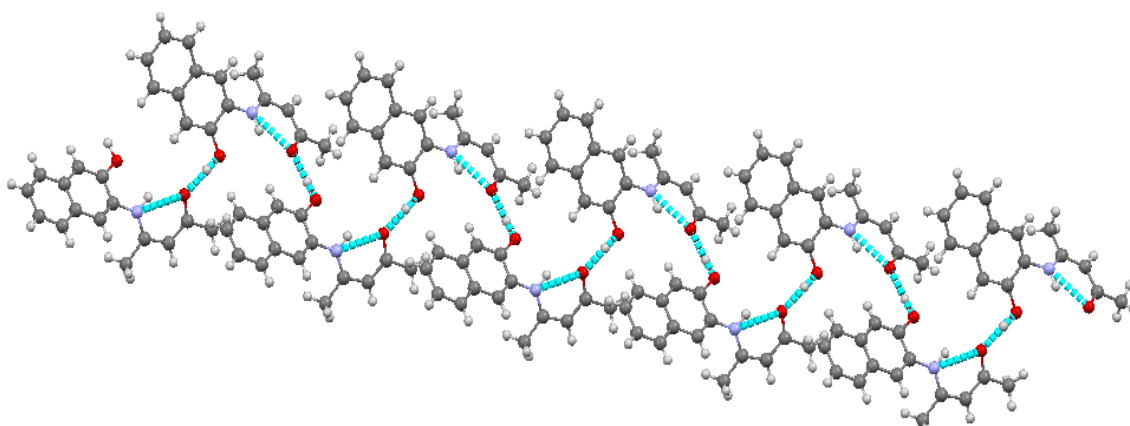


Figure III.11: Chaîne chirale de L_2 formée par les liaisons $O-H \cdots O$.

Dans le plan a (100), les molécules du réseau cristallin adoptent une forme parallèle alternées en créant des tunnels à l'intérieur du réseau (**Figure III.12a**). Selon le plan b (010), le package de ce ligand montre la densité de ce système (**Figure III.12.b**). Les molécules adjacentes adoptent dans le cas du plan c (001) une forme en zigzag alternée (**Figure III.12.c**).

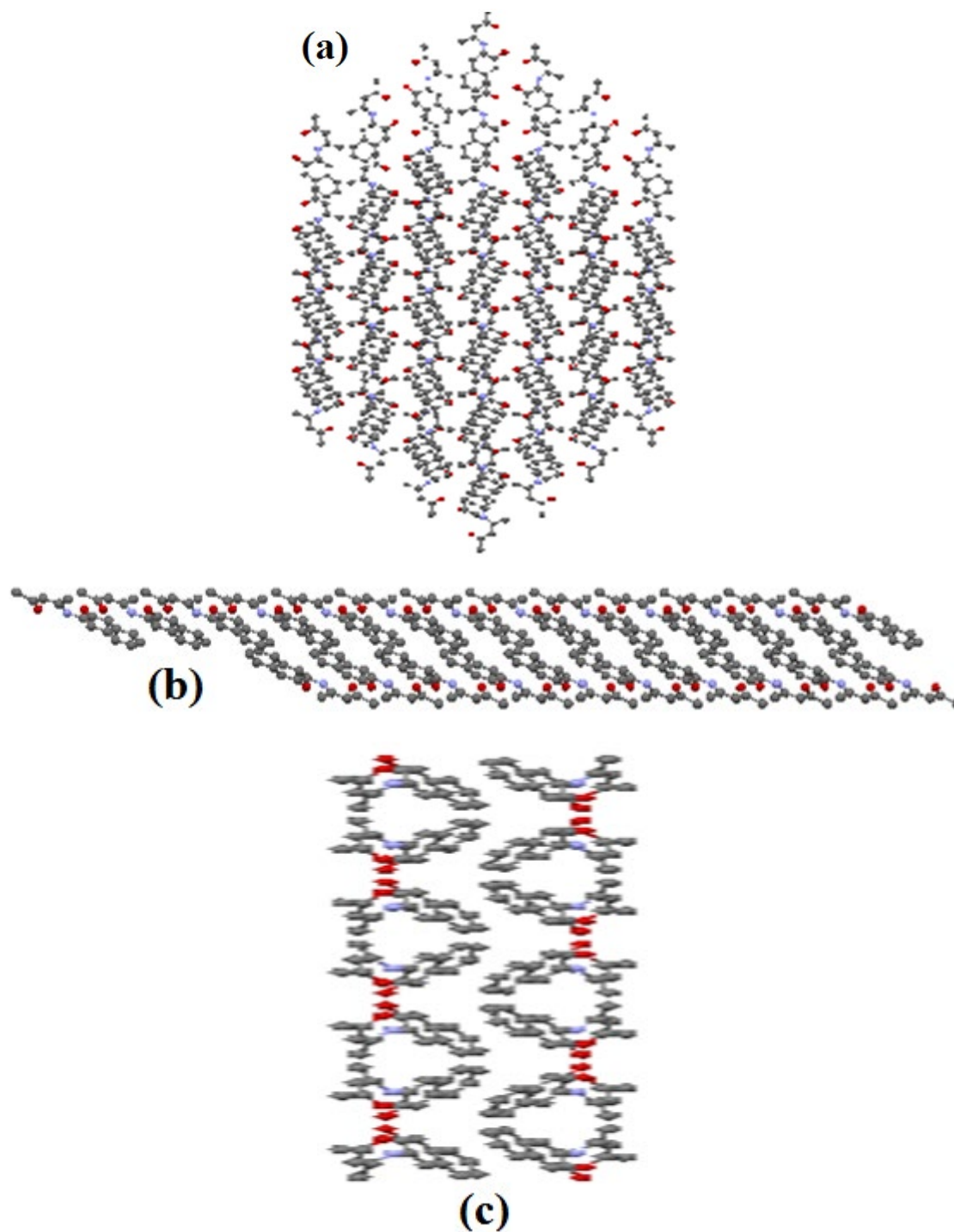


Figure III.12 : Vue sur différents plans de l'empilement de la structure L_2 :
a) Plan a (100), b) Plan b (010) et c) Plan c (001).

Références bibliographiques

- [1]: A.A. Osowole, E- J. Chem., 5 (2008) 130.
- [2]: W.J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7 (1971) 81.
- [3]: V.A. Shelke, S.M. Jadhav, S.G. Shankarwar, T.K. Chondhekar, J. Chem. Sci. Tech., 2 (2013) 61.
- [4]: S.M. Emam, A.S. El-Tabi, H.M. Ahmed, E.A. Emad, Arab. J. Chem., 10 (2017) 3816.
- [5]: R.K. Pawar, M.A. Sakhare, B.R. Arbad, Int. J. Chem. Sci., 14 (2016) 2575.
- [6]: A. Garay, R. Abonia, J. Cobo, C. Glidewell, Acta Cryst., C70 (2014) 210.
- [7]: G.M. Sheldrick, Acta Cryst., A64 (2008) 112.
- [8]: B.V. Nonius, Collect Delft, The Netherlands, (1998).
- [9]: A.L. Spek, Acta Cryst., D65 (2009) 148.
- [10]: A. Djedouani, A. Bendaas, S. Boufas, M. Allain, G. Bouet, M. Khan, Acta Cryst., E63 (2007) 01271.
- [11]: P. Balamurugan, R. Jagan, K. Parthiban, G. Rajagopal, K. Sivar, Anal. Sci., 24 (2008) x295.
- [12]: F. Benghanem, S. Keraghel, S. Chahmana, A. Ourari and L. Brelot, Acta Cryst., E68 (2012) 2189.
- [13]: A. Özek, S. Yüce, C. Albayrak, M. Odabaşoğlu and O. Büyükgüngör, acta cryst., E60 (2004) 0828.
- [14]: M. Odabaşoğlu, C. Albayrak, O. Büyükgüngör, Acta Cryst., E60 (2004) 0142.
- [15]: Ö. Güngör, P. Gürkan, Spectrochim. Acta., A77 (2010) 304.
- [16]: S. Chahmana, F. Benghanem, S. Keraghel, A. Ourari, Acta Cryst., E70 (2014) 0107.
- [17]: T. Steiner-Angew, Chem. Int., (2002) 41.

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de l'étude électrochimique par voltamétrie cyclique et impédancemétrie (EIS), de l'efficacité inhibitrice des bases de Schiff synthétisées 4-hydroxy -3- [1- (3-hydroxy-naphtalén-2-ylimino) -éthyl] -6-méthyl-pyran-2-one (L_1) et 4-(3-Hydroxy-naphthalen-2-ylimino)-pentan-2-one (L_2), ainsi que les résultats de l'étude de morphologie de surface effectuée par MEB et ceux de l'étude mécanique réalisée.

IV.1. Etude électrochimique du pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier F10.

IV.1.1. Inhibition par L_1 .

L'efficacité inhibitrice de L_1 et le mécanisme d'inhibition de la corrosion ont été examinés par polarisation potentiodynamique et par impédancemétrie en fonction de la concentration de L_1 , du temps d'immersion et de la température.

IV.1.1.1. Mesures potentiodynamiques.

IV.1.1.1.1. Effet de la concentration et du temps d'immersion.

Les courbes de Tafel pour la corrosion des échantillons d'acier enrobés dans le béton immergés dans une solution de NaCl 0.5M en absence et en présence de L_1 à diverses concentrations sont montrées sur la **figure IV.1**. Selon l'allure de ces courbes, on peut dire que l'ajout de L_1 entraîne une diminution des densités de courant (i_{corr}) et un déplacement des potentiels de corrosion (E_{corr}) vers des valeurs plus négatives pour un temps d'immersion (t_{imm}) égale à 28 jours et à température égale à 30°C. Ce comportement est observé pour la majorité des temps d'immersion et des températures utilisés (**Tableau IV.1**). Ces résultats confirment l'action inhibitrice de L_1 .

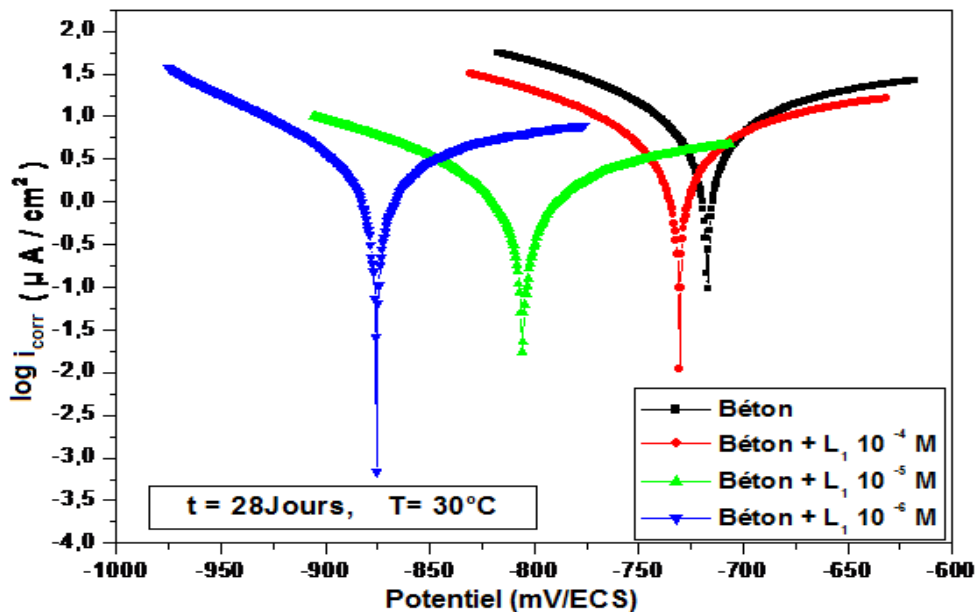


Figure IV.1: Courbes de Tafel pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en absence et en présence de différentes concentrations de L_1 en milieu extérieur NaCl 0.5M à $t=28$ jours, $T=30^\circ\text{C}$.

Tableau IV.1: Paramètres obtenus par polarisation potentiodynamique de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_1 à $T=30^\circ\text{C}$ dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

t_{imm} (jour)	Echantillon	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p (kOhm)	E_{corr} (mV/ECS)	β_a (mV.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	τ_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$)	EI (%)
2	Béton	8.29	3.91	-687.8	201.9	136.6	97.0	
	Béton + 10^{-4} M L_1	6.05	6.38	-752.4	237.1	133.6	70.77	27.02
	Béton + 10^{-5} M L_1	5.47	6.95	824.2	131.1	100.9	64.09	34.01
	Béton + 10^{-6} M L_1	6.89	6.08	-813.2	205.0	163.7	80.66	16.88
7	Béton	9.08	3.10	-743.0	294.0	133.4	107.03	
	Béton + 10^{-4} M L_1	3.83	6.36	-848.0	277.7	101.8	44.82	57.81
	Béton + 10^{-5} M L_1	1.38	13.41	-801.7	381.3	98.1	16.24	84.80
	Béton + 10^{-6} M L_1	1.20	18.68	-792.0	221.3	119.0	14.14	86.78
14	Béton	10.09	2.5	-711.7	295.7	136.0	117.2	
	Béton + 10^{-4} M L_1	4.65	5.76	-758.5	249.5	117.5	54.41	53.91
	Béton + 10^{-5} M L_1	5.33	4.86	-846.9	262.0	110.5	62.43	47.17
	Béton + 10^{-6} M L_1	0.96	34.74	-798.5	271.0	119.5	11.34	90.48
21	Béton	10.56	2.2	-770.1	269.1	144.1	122.2	
	Béton + 10^{-4} M L_1	6.73	3.08	-756.4	279.3	131.3	102.2	36.26
	Béton + 10^{-5} M L_1	3.02	9.68	-786.3	283.4	135.4	35.33	71.40
	Béton + 10^{-6} M L_1	5.01	5.83	-786.9	109.8	180.0	58.61	52.55
28	Béton	11.74	1.9	-717.1	195.5	119.3	137.3	
	Béton + 10^{-4} M L_1	6.16	4.54	-730.5	229.2	138.0	72.08	47.52
	Béton + 10^{-5} M L_1	2.42	8.56	-805.5	238.1	136.2	21.96	79.38
	Béton + 10^{-6} M L_1	1.87	17.03	-875.6	169.2	86.9	29.14	84.07

En générale, l'efficacité d'inhibition élevée a été observée pour les plus faibles concentrations. Ce bon pouvoir inhibiteur est provoqué par une semi-couverture de la surface métallique qui induit un blocage de presque la totalité de la surface. L'évolution des pentes de Tafel anodique et cathodique indique que la présence de l'inhibiteur affecte aussi bien la dissolution de l'acier que la réduction cathodique de l'oxygène [1, 2]. Ce résultat peut être expliqué par l'effet de barrière [2]. Bockris et Srinivasan [3] ont expliqué qu'un tel comportement reflète la diminution du coefficient de transfert cathodique et peut donc être attribué à l'épaississement de la double couche électrique due aux molécules inhibitrices adsorbées. Les droites de Tafel (**Figure IV.1**) étant parallèles indiquent que le processus d'inhibition suit un mécanisme de transfert de charge [4].

Il est à noter que le potentiel de corrosion s'écarte vers des valeurs négatives, la vitesse de corrosion diminue et la résistance de polarisation augmente en fonction du temps d'immersion à différentes concentrations de L_1 (**Figure IV.2**). Cette évolution du potentiel de corrosion par rapport au temps constitue une méthode de surveillance de la modification de l'interface entre le métal et son environnement [1]. Selon L.H. Madkour [4], si le déplacement cathodique des potentiels trouvés en absence et en présence d'inhibiteur est supérieur à

85mV, ce dernier est considéré comme inhibiteur cathodique. Les résultats expérimentaux confirment que L_1 est un inhibiteur cathodique [2, 4].

Le taux d'inhibition augmente avec le décroissement de la concentration et atteint 84% à $t=28$ jours à $10^{-6}M$. Cette valeur élevée s'explique par l'adsorption des molécules L_1 sur la surface de l'acier. Le pseudo planéité moléculaire de L_1 avec la présence des cycles aromatiques ainsi que les hétéroatomes explique la grande efficacité de cet inhibiteur [5]. Les sites d'ancrage appropriés sont l'azote, les atomes d'oxygène et les groupes naphthyle et l'acide dehydroacétique (DHA). Leur paire d'électrons sp^2 libres et les orbitales p des anneaux d'aryle renforcent la coordination de L_1 avec l'acier. Cet effet implique donc le blocage des sites actifs dans la surface de l'acier et la diminution de la vitesse de corrosion [1, 6].

D'après le tracé de $i_{corr} = f(t_{imm})$ (Figure IV.2) pour différentes concentrations de L_1 nous constatons que la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur est toujours inférieure à sa valeur en son absence.

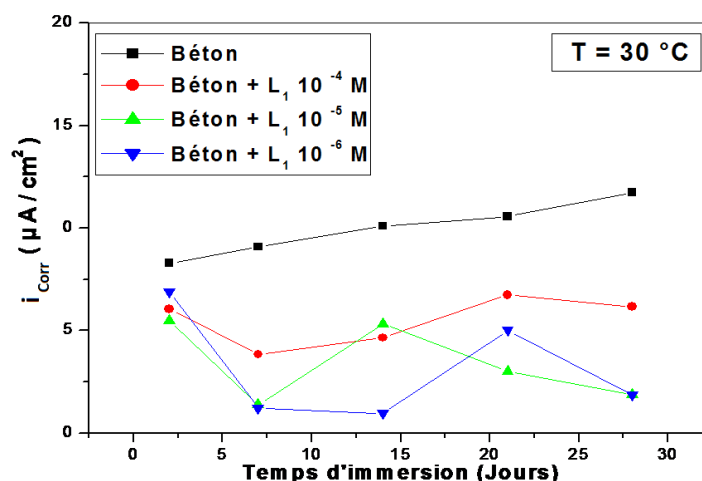


Figure IV.2: Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans le béton en fonction du temps d'immersion et de différentes concentrations de L_1 en milieu extérieur NaCl 0.5M.

IV.1.1.1.2. Effet de la température.

Les courbes de Tafel de l'acier doux dans le béton immergé dans une solution de NaCl 0.5M en absence et en présence de L_1 à la concentration optimale ($10^{-6}M$) ont été tracées dans la plage de température 303-333K (Figure IV.3).

On constate que lorsque la température augmente de $30^\circ C$ à $60^\circ C$, les valeurs de potentiel de corrosion passent de $-875.6mV/Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ à $-706.3mV/Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ (Tableau IV.2). Ce déplacement confirme l'action inhibitrice de L_1 même à haute

température. Les taux d'inhibition sont en augmentation avec l'accroissement de la température. Ceci montre la stabilité de la couche adsorbée sur la surface de l'acier jusqu'à 60°C.

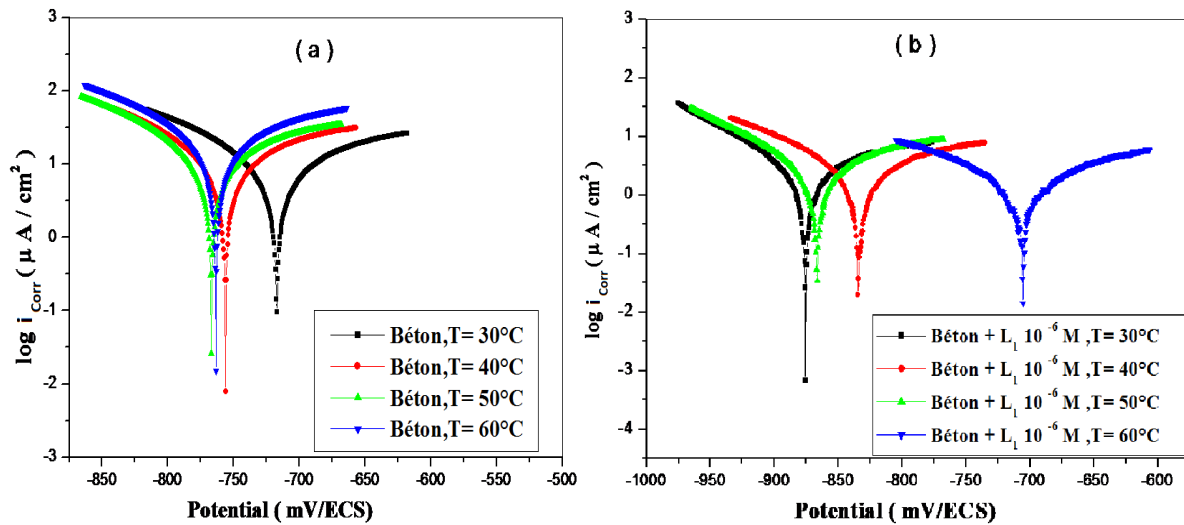


Figure IV.3: Courbes de Tafel pour la corrosion de l'acier doux dans le béton dans 0.5 M NaCl en absence (a) et en présence (b) de 10^{-6} M de L_1 à différentes températures.

Tableau IV.2: Paramètres obtenus par polarisation potentiodynamique de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_1 et différentes températures dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

T_{imm} (°C)	Echantillon	i ($\mu A/cm^2$)	R_p (kohm)	E_{corr} (mV/ECS)	β_a (mV.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	τ_{corr} ($\mu m/an$)	EI (%)
30	Béton	11.74	1.9	-717.1	195.5	119.3	137.3	
	Béton + 10^{-4} M L_1	6.16	4.54	-730.5	229.2	138.0	72.08	47.52
	Béton + 10^{-5} M L_1	2.42	8.56	-805.5	238.1	136.2	21.96	79.38
	Béton + 10^{-6} M L_1	1.87	17.03	-875.6	169.2	86.9	29.14	84.07
40	Béton	14.44	2.1	-756.1	291.5	142.3	168.9	
	Béton + 10^{-4} M L_1	6.84	4.23	-755.1	240.7	137.6	80.06	52.63
	Béton + 10^{-5} M L_1	3.08	10.96	-808.6	225.1	114.1	18.85	88.85
	Béton + 10^{-6} M L_1	1.61	14.96	-833.9	236.6	121.4	36.03	78.67
50	Béton	16.33	1.87	-766.0	292.5	138.7	191.0	
	Béton + 10^{-4} M L_1	5.36	3.83	-729.5	177.2	116.5	62.72	67.17
	Béton + 10^{-5} M L_1	3.24	7.19	-606.8	207.1	198.2	38	80.15
	Béton + 10^{-6} M L_1	2.79	8.35	-866.6	172.5	96.1	32.72	82.91
60	Béton	24.72	1.2	-763.5	265.2	144.6	289.1	
	Béton + 10^{-4} M L_1	2.45	8.70	-750.3	248.3	126.3	28.7	90.08
	Béton + 10^{-5} M L_1	2.08	10.18	-606.8	238.1	136.2	24.37	91.58
	Béton + 10^{-6} M L_1	1.61	13.58	-706.3	164.4	128.1	18.86	93.48

IV.1.1.2. Mesures impédancemétriques.

Comme nous l'avons démontré précédemment avec la technique potentiodynamique, la présence de L_1 affecte positivement le comportement électrochimique de l'acier doux dans le béton immergé dans NaCl 0.5M. Afin de confirmer ces résultats, la méthode EIS a été utilisée pour expliquer le comportement de la surface de l'acier à l'interface béton/solution.

IV.1.1.2.1. Effet de la concentration et du temps d'immersion.

L'effet de la concentration de l'inhibiteur L_1 sur le comportement électrochimique de l'acier doux enrobé de béton et immergé dans une solution de NaCl 0.5M est illustré à la **figure IV.4**. On constate que l'impédance a été significativement affectée. Les tracés de Nyquist obtenues sont semi-circulaires et leurs diamètres augmentent avec la diminution de la concentration. En outre, le tracé de Nyquist pourrait être utilisé pour déterminer la valeur de résistance de polarisation (R_p) qui comprend la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la résistance de couche diffuse (R_d). Comme on peut le voir sur le diagramme de Nyquist, l'addition de l'inhibiteur conduit à une augmentation des valeurs de R_p contrairement aux résultats donnés pour les éprouvettes de béton sans inhibiteur. Cependant, les valeurs de R_p tendent à diminuer avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et l'opposé est juste pour la capacité de la double couche (C_{dl}) (**Tableau IV.3**). Ceci pourrait être expliqué probablement par le poids élevé de la molécule L_1 . Puisque la masse moléculaire élevée de l'inhibiteur empêche l'entrée de L_1 à la surface de l'acier, les molécules inhibitrices perdent leur efficacité avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.

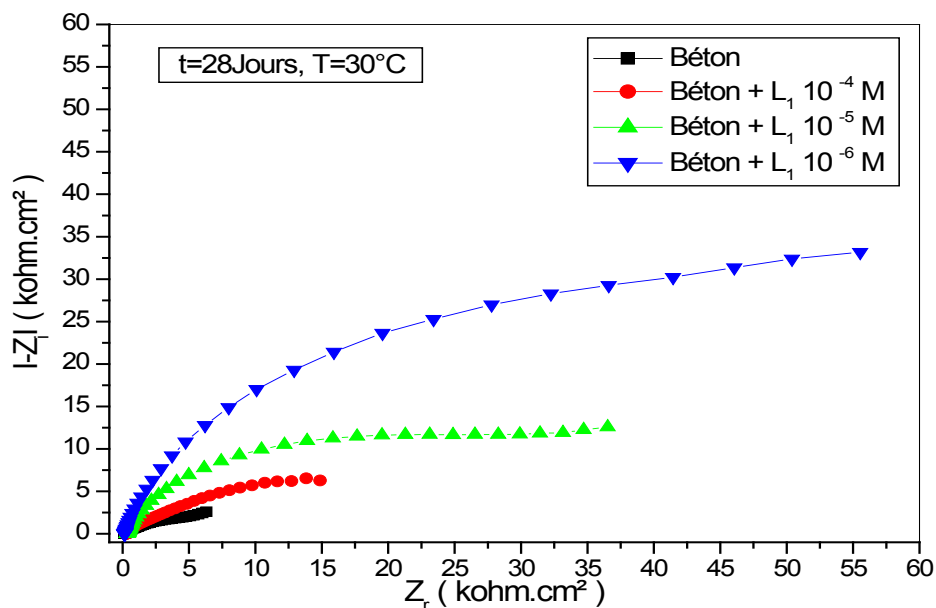


Figure IV.4: Diagrammes de Nyquist pour l'acier doux dans le béton immergé dans NaCl 0.5M en l'absence et en présence de différentes concentrations de L_1 à $t=28$ jours, $T=30^\circ\text{C}$.

Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) sont calculées à partir de la différence d'impédance aux fréquences inférieures et supérieures. Quant à la détermination de la double capacité (C_{dl}), elle est calculée à la fréquence pour laquelle la composante imaginaire ($-Z_{max}$) de l'impédance est maximale à partir de l'équation :

$$f(-Z_{max}) = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_p} \quad (IV.1)$$

L'efficacité d'inhibition est déterminée par:

$$EI (\%) = \frac{R_{pinh} - R_p}{R_{pinh}} \times 100 \quad (IV.2)$$

où R_p et R_{pinh} sont les valeurs de la résistance de transfert de charge sans et avec L_1 respectivement.

En outre, les valeurs de C_{dl} sont modifiées puisque les molécules d'inhibiteur adsorbées affectent la région de charge interfaciale. L'augmentation de C_{dl} s'explique par une augmentation de la constante diélectrique locale et/ou une diminution de l'épaisseur de la double couche électrique, résultant de l'adsorption des molécules de L_1 [7]. Ces résultats indiquent clairement que la corrosion de l'acier dans une solution de NaCl 0.5M est contrôlée par un processus de transfert de charge [8].

Tableau IV.3: Paramètres obtenus par impedancemetrie de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_1 à T=30°C dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

t_{imm} (jour)	Echantillon	R_p (kOhm)	C_{cd} ($\mu F/cm^2$)	EI (%)
2	Béton	3.05	91.61	
	Béton + 10^{-4} M L_1	13.01	50.16	76.55
	Béton + 10^{-5} M L_1	53.47	38.31	94.29
	Béton + 10^{-6} M L_1	31.5	85.42	90.31
7	Béton	26.69	812.7	
	Béton + 10^{-4} M L_1	50.49	84.60	47.13
	Béton + 10^{-5} M L_1	128.3	52.44	79.19
	Béton + 10^{-6} M L_1	68.92	47.19	61.27
14	Béton	10.13	513.9	
	Béton + 10^{-4} M L_1	43.58	482.8	76.55
	Béton + 10^{-5} M L_1	62.99	52.57	83.91
	Béton + 10^{-6} M L_1	126.6	25.29	91.99
21	Béton	10.85	63.75	
	Béton + 10^{-4} M L_1	12.54	323.9	85.24
	Béton + 10^{-5} M L_1	91.5	58.07	97.97
	Béton + 10^{-6} M L_1	29.32	71.88	93.69
28	Béton	7.08	925.1	
	Béton + 10^{-4} M L_1	15.84	107.8	55.30
	Béton + 10^{-5} M L_1	39.81	86.86	82.21
	Béton + 10^{-6} M L_1	70.79	53.21	89.99

Les diagrammes de Bode (**Figure IV.5**) indiquent l'existence d'un circuit équivalent ne contenant qu'un seul élément de phase constant dans l'interface métal/béton. On voit que la protection est meilleure à de faibles concentrations de l'inhibiteur. Ceci est confirmé par la diminution de l'impédance absolue aux basses fréquences dans les diagrammes de Bode [9].

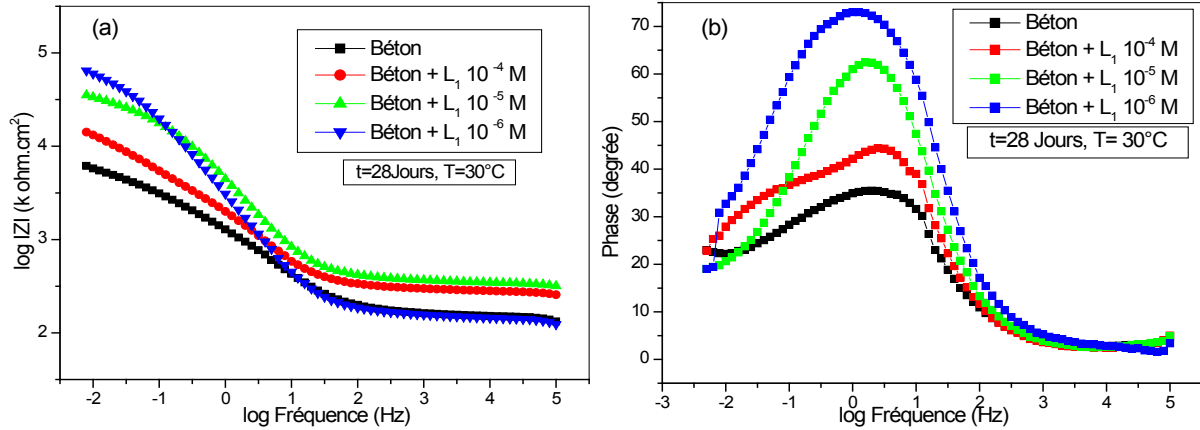


Figure IV.5: Tracés de Bode (a) et d'angle de phase (b) pour l'acier doux dans le béton en NaCl 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations de L_1 à $t=28$ jours, $T=30^\circ C$.

Afin d'établir un modèle pour l'interface acier doux/béton en présence et en l'absence de l'inhibiteur, les données EIS obtenues ont été ajustées sur le circuit électrique équivalent représenté sur la **figure IV.6**. Le circuit est constitué de R_s , la résistance électrolytique, R_{ct} , la résistance de transfert de charge, et CPE l'élément de phase constant [10, 11]. Ce dernier remplace la capacité de la double couche (C_{dl}) afin de donner un ajustement plus précis aux résultats expérimentaux [12]. Il est recommandé d'utiliser le CPE pour modéliser la dispersion de la fréquence généralement liée à l'hétérogénéité de la surface [13]. La résistance extérieure du béton ($R_{béton}$) et la capacité proposée pour le béton ($C_{béton}$) ont été fixées sur le circuit.

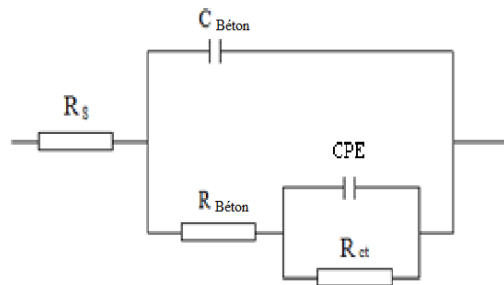


Figure IV.6: Circuit électrochimique équivalent représentant l'interface acier/béton.

Les résistances de polarisation ont été diminuées avec le temps d'immersion pour les échantillons sans inhibiteur. La cinétique de dissolution croît avec le temps mais en présence de l'inhibiteur elle augmente (**Tableau IV.3**).

En outre, les efficacités d'inhibition sont encore assez élevées même après 28 jours d'immersion (84.07% et 89.99%) obtenus par polarisation potentiodynamique et EIS respectivement.

IV.1.1.2.2. Effet de la température.

Les diagrammes de Nyquist correspondant au comportement de l'acier doux dans le béton immergé dans une solution de NaCl 0.5M en absence et en présence de L_1 à la concentration optimale ($10^{-6}M$) ont été tracées dans la plage de température 303-333K. Les caractéristiques électrochimiques tirées sont résumés au **tableau IV.4**. On constate que pour la même température, les taux d'inhibition sont élevés et du même ordre que ceux trouvés par polarisation potentiodynamique. Ils croient avec la température et cela pour toutes les concentrations. Ce qui confirme l'action inhibitrice de L_1 même à température et temps d'immersion élevés. Le taux d'inhibition le plus élevé (93.70%) est noté pour la concentration de $10^{-6}M$ et la température de $60^\circ C$. La couche protectrice formée par l'adsorption de L_1 étant assez stable bloque la diffusion des espèces corrosives et protège ainsi l'acier de se corroder.

Tableau IV.4 : Paramètres obtenus par impédancemétrie de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_1 et à différentes températures dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

T_{imm} ($^\circ C$)	Echantillon	R_p (kOhm)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	EI (%)
30	Béton	7.08	925.1	
	Béton + $10^{-4}M L_1$	15.84	107.8	55.30
	Béton + $10^{-5}M L_1$	39.81	86.86	82.21
	Béton + $10^{-6}M L_1$	70.79	53.21	89.99
40	Béton	8.91	606.8	
	Béton + $10^{-4}M L_1$	19.95	273.1	55.33
	Béton + $10^{-5}M L_1$	25.11	102.8	64.51
	Béton + $10^{-6}M L_1$	32.62	268.2	71.82
50	Béton	6.30	430.8	
	Béton + $10^{-4}M L_1$	15.84	178.8	60.22
	Béton + $10^{-5}M L_1$	19.95	175.96	68.42
	Béton + $10^{-6}M L_1$	31.62	174.1	80.07
60	Béton	1.99	2300	
	Béton + $10^{-4}M L_1$	8.91	405.9	77.66
	Béton + $10^{-5}M L_1$	25.11	152.6	92.07
	Béton + $10^{-6}M L_1$	31.62	99.14	93.70

En résumé, il ressort clairement de ces résultats, que les efficacités d'inhibition obtenues (**Tableaux IV.1 et IV.4**) sont proches les unes des autres pour les deux techniques électrochimiques « Polarisation potentiodynamique et EIS » notamment pour la concentration optimum de $10^{-6}M$, temps d'immersion 28 jours et à $T=60^\circ C$. L'adsorption de L_1 est responsable de valeurs élevées des taux d'inhibition trouvés.

IV.1.1.3. Mécanisme d'adsorption de L_1 et paramètres thermodynamiques.

Afin de déterminer l'énergie libre d'adsorption ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$), le degré de couverture de surface (θ) est calculé à partir des courbes de polarisation potentiodynamique à l'aide de l'équation suivante:

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

Sachant que: θ est la couverture de surface fractionnaire; C_{inh} est la concentration d'inhibiteur et K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Le tracé de $\frac{C_{\text{inh}}}{\theta} = f(C_{\text{inh}})$, conduit à évaluer la constante d'adsorption (K_{ads}). Ensuite, l'énergie libre d'adsorption ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) est calculée avec l'équation suivante (IV.4):

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -RT \ln (55.55 K_{\text{ads}}) \quad (\text{IV.4})$$

où: R: Constante des gaz parfaits

T: Température en Kelvin (K)

55.55: Concentration de l'eau en solution exprimée en mol/l.

Pour connaître l'adsorption moyenne de L_1 sur la surface de l'acier doux, différentes isothermes dont l'isotherme de Langmuir (eq.IV.5) sont testées à différentes températures (Figure IV.7).

$$\text{(isotherme de Langmuir)} \quad (C_{\text{inh}} / \theta) = (1/K_{\text{ads}}) + C_{\text{inh}} \quad (\text{IV.5})$$

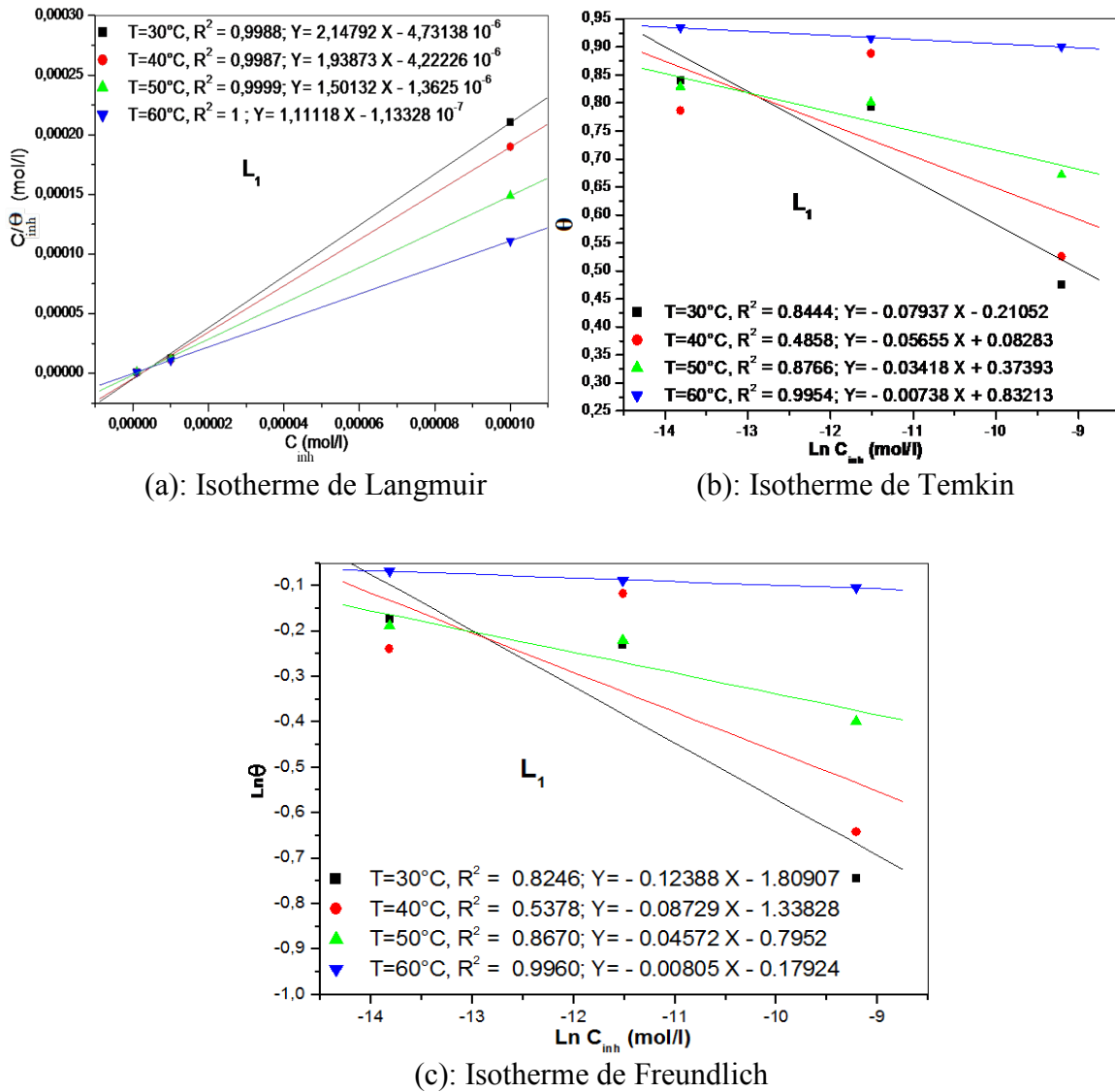


Figure IV.7: Isothermes de Langmuir(a), Temkin (b) et Freundlich (c) pour la corrosion de l'acier doux dans le béton immergé dans NaCl 0.5M pour $t=28$ jours à différentes concentrations de L_1 .

Un très bon ajustement linéaire est observé avec un coefficient de régression très proche de l'unité, affirme que l'adsorption de L_1 sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir [2, 8]. La valeur de la constante d'adsorption calculée, ($K_{ads} = 2.11 \cdot 10^5$) à $T=30^\circ\text{C}$ augmente avec la température et confirme ainsi la bonne stabilité de la couche adsorbée de L_1 . La valeur élevée de K_{ads} est en accord avec la littérature [8, 14]. D'où la conclusion qu'une bonne action protectrice de l'acier F10 dans le béton en milieu chloruré est démontrée. La constante d'équilibre est liée à l'enthalpie libre standard (ΔG°_{ads}) par l'équation (IV.4).

Généralement, la valeur de $\Delta G^\circ_{ads} \leq -20$ KJ/mol est liée aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées de l'inhibiteur et la surface métallique chargée

(physisorption). Alors que si $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} \geq -40$ KJ/mol, ceci implique un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [15-17]. La valeur négative de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique. Dans le présent travail, la valeur de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ calculée est de -41.01 kJmol⁻¹ à T=303K. Ce qui montre que L₁ est chimisorbé sur la surface du métal ainsi que le processus d'adsorption est stable et spontané. Ces résultats corroborent avec la littérature [8, 14, 18]. Il est clair d'après les valeurs du **tableau IV.5** que l'adsorption est directement proportionnelle à l'augmentation de la température.

Tableau IV.5: Paramètres thermodynamiques pour L₁ à différentes températures.

T(K)	K _{ads} (mol ⁻¹)	R ²	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol ⁻¹)
303	2.11 10 ⁵	0.9988	-41.01
313	2.37 10 ⁵	0.9987	-42.66
323	7.34 10 ⁵	0.9999	-47.06
333	8.82 10 ⁶	1	-55.4

Pour déterminer l'énergie d'activation (E_a), nous avons utilisé l'équation d'Arrhenius (IV.6) pour tous les échantillons avec et sans L₁ en utilisant la densité de courant de corrosion déterminée par polarisation potentiodynamique (**Figure IV.8**).

$$i_{\text{corr}} = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV.6})$$

où:

E_a: Energie d'activation de la décharge de l'oxygène,

R: Constante universelle des gaz parfaits,

T: Température en degré Kelvin (K)

K: facteur pré-exponentiel.

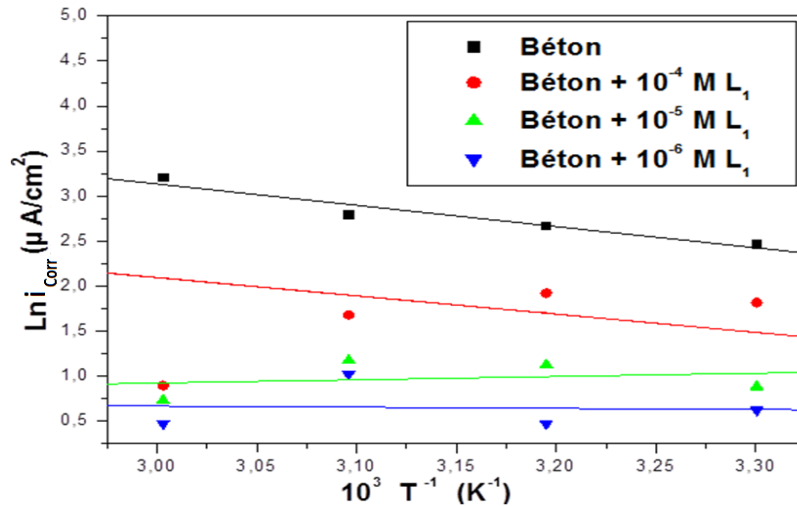


Figure IV.8: Courbes d'Arrhenius pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en milieu NaCl 0.5M, t=28jours avec différentes concentrations de L_1 et à différentes températures.

Le tracé de $\ln(i_{corr}/T)=f(T^{-1})$ est une droite pour toutes les concentrations (**Figure IV.8**).

L'énergie d'activation en présence de différentes concentrations de L_1 dans le béton est inférieure à l'énergie d'activation dans le béton sans L_1 . Ce qui signifie que L_1 s'adsorbe par un processus de chimisorption à la surface de l'acier doux [5, 18].

L'entropie ΔS_a et l'enthalpie ΔH_a d'activation ont été calculées en utilisant l'équation (IV.7) qui est la formulation alternative (appelée état de transition) à partir des données (Tableau IV.6)

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right) \quad (IV.7)$$

où:

h: constante de Planck

N: le nombre d'Avogadro

Tableau IV.6 : Paramètres d'activation pour l'adsorption de L_1 sur la surface d'acier doux enrobé dans le béton et immergé dans NaCl 0.5M.

Echantillons	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a (J mol ⁻¹)
Béton	19.65	17.01	-168.74
Béton + 10^{-4}	-24.76	-27.4	-318.61
+ 10^{-5}	-3.02	-5.66	-255.14
L_1 (M) 10^{-6}	1.04	-1.59	-245.05

Le tracé de $\ln(i_{\text{corr}}/T)=f(T^{-1})$ est une droite pour toutes les concentrations (Figure IV.9).

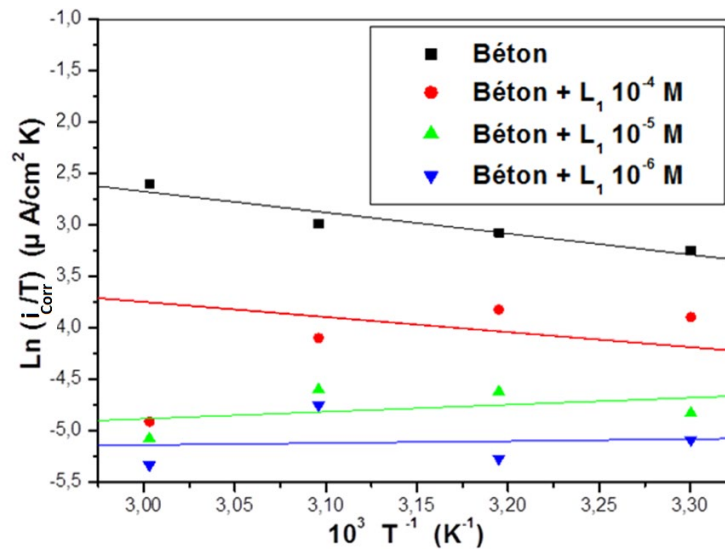


Figure IV.9: $\ln(i_{\text{corr}}/T)=f(T^{-1})$ pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en milieu NaCl 0.5M, t=28 jours à différentes concentrations de L_1 et à différentes températures.

Le signe positif de l'enthalpie ΔH_a reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier [18] mais dans notre travail ΔH_a est négative donc cela reflète l'exothermie du processus de dissolution de l'acier. On sait que plus une réaction est exothermique plus elle produit des substances énergétiquement stables par rapport aux réactifs. Le complexe activé suite à la dissolution de l'acier dans ces conditions de travail est très stable. Par conséquent, il en résulte une couche protectrice stable conduisant à une inhibition efficace de L_1 .

Les valeurs négatives de l'entropie ΔS_a impliquent que le complexe activé dans l'étape de détermination de la vitesse représente l'association plutôt que la dissociation, signifiant qu'il y a une diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en un complexe activé [18].

L'inhibition de l'acier par le 4-hydroxy -3- [1- (3-hydroxy-naphtalén-2-ylimino) -éthyl] -6-méthyl-pyran-2-one (L_1) dans le béton en présence de chlorures peut être due à la formation de complexe de Fe du type $[Fe_n (Cl)_p (L_1)_m]$ suite à l'adsorption de L_1 par le déplacement de molécules d'eau à l'interface acier / solution. La couche complexe s'étale sur la surface métallique et sert de barrière à l'accès des ions corrosifs au substrat métallique.

En résumé, le composé L_1 est un inhibiteur très efficace. Il s'adsorbe sur la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. L'adsorption s'effectue suivant un mécanisme de chimisorption. Cette bonne efficacité est due aux atomes d'azote et d'oxygène, ainsi qu'aux cycles aryle présents dans la structure chimique de la molécule étudiée qui engendrent des liaisons covalentes avec la surface métallique via les doublets électroniques libres.

IV.1.2. Inhibition par L_2 .

De la même manière que pour L_1 , nous avons examiné l'action inhibitrice de la deuxième base de Schiff synthétisée L_2 et déterminer son mécanisme d'action. Ce dernier a été étudié par des mesures de polarisation potentiodynamique et d'impédancemétrie.

IV.2. 1. Mesures potentiodynamiques.

IV.2.1.1. Effet de la concentration de L_2 .

Les courbes de Tafel pour les échantillons d'acier recouverts de béton mélangé de diverses concentrations de L_2 immergés dans une solution de NaCl 0.5M sont illustrées à la **figure IV.10**. On peut observer que l'addition de L_2 entraîne une diminution des densités de courant et un déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs plus négatives pour un temps d'immersion égale à 28 jours et température égale à 30°C. Ces résultats corroborent avec une bonne action inhibitrice de L_2 vis-à-vis de la corrosion de l'acier de construction F10. Les branches cathodiques des droites de Tafel étant parallèles indiquent que le processus de décharge cathodique de l'oxygène s'effectue selon un transfert de charge.

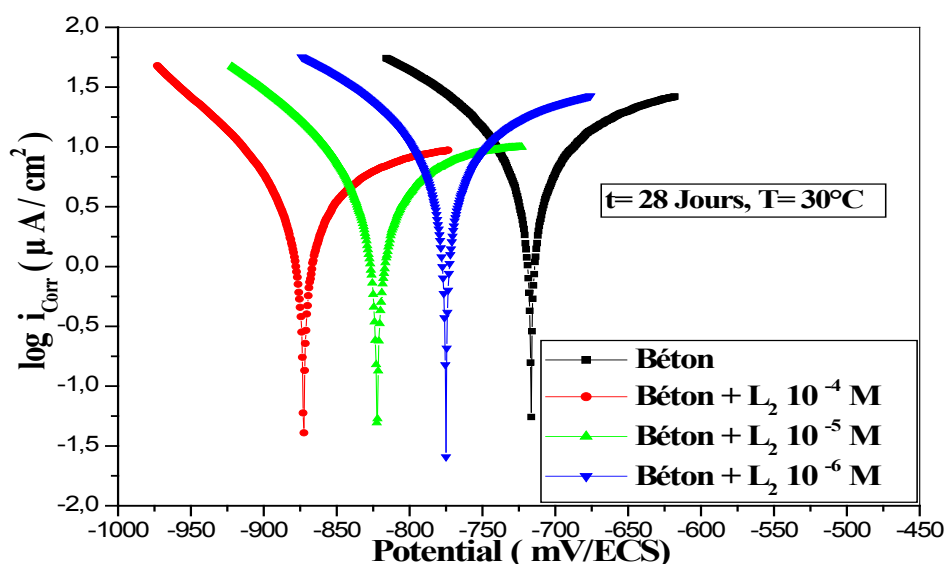


Figure IV.10: Courbes de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en absence et en présence de différentes concentrations de L_2 en milieu NaCl 0.5M.

IV.2.1.2. Effet du temps d'immersion.

D'après les tracés des densités de courant (**Figure IV.11**) et les résistances de polarisations (**Figure IV.12**) en fonction du temps d'immersion, nous constatons ce qui suit:

- Une diminution de la densité du courant et une augmentation de la résistance de polarisation pour les échantillons à différentes concentrations de L_2 .
- Une augmentation de la densité du courant et une diminution de la résistance de polarisation pour les échantillons en béton seul.
- Les densités de courants déterminées en absence de L_2 sont toutes inférieures à celles trouvées en son absence et cela pour tous les temps d'immersion.
- A l'inverse les résistances de polarisation sont toutes supérieures en présence de L_2 qu'en son absence.

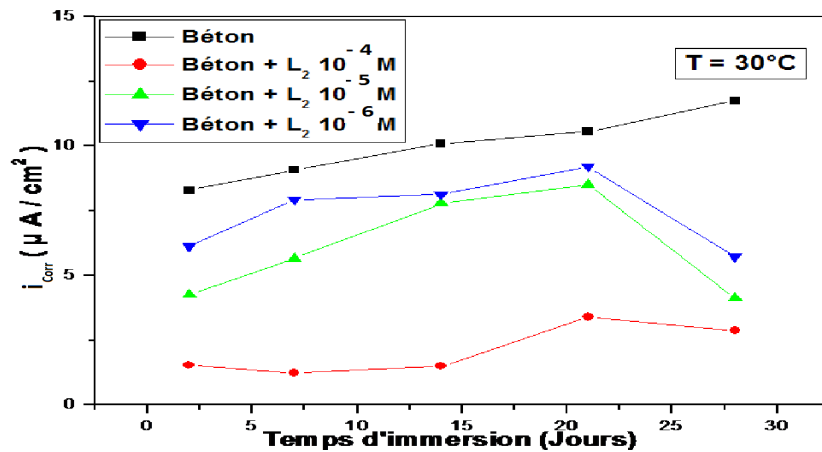


Figure IV.11 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans le béton en fonction du temps d'immersion et de différentes concentrations de L_2 en milieu extérieur NaCl 0.5M.

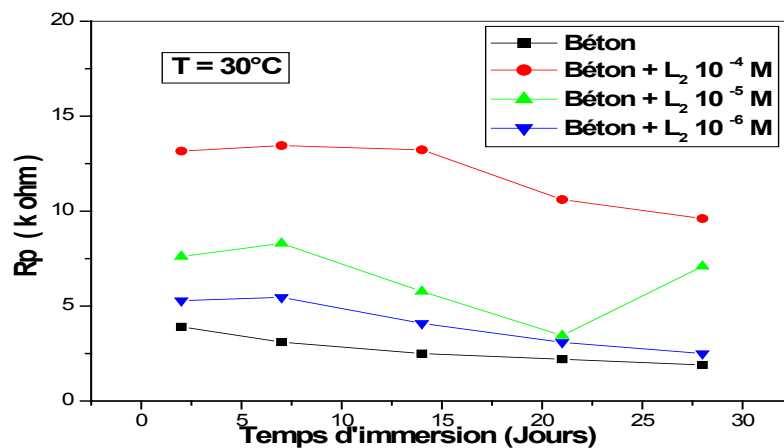


Figure IV.12: Evolution de la résistance de polarisation de l'acier doux dans le béton en fonction du temps d'immersion et de différentes concentrations de L_2 en milieu extérieur NaCl 0.5M.

Le **tableau IV.7** résume les caractéristiques électrochimiques tirées des courbes de Tafel. Il ressort que, ce composé inhibe fortement la corrosion de l'acier à une concentration élevée. Les taux d'inhibition diminuent en fonction du temps d'immersion. Le meilleur taux est observé pour la concentration optimale de 10^{-4} M et un temps d'immersion de 28 jours. Ces résultats impliquent que L_2 est un bon inhibiteur (EI%=86.95) même après 28 jours d'immersion.

Tableau IV.7: Caractéristiques électrochimiques de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_2 à T=30°C dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

t_{imm} (jour)	Echantillon	i ($\mu A/cm^2$)	R_p (kohm)	E (mv/ECS)	β_a (mV.dec ⁻¹)	β_c (mV.dec ⁻¹)	τ_{corr} ($\mu m/an$)	EI (%)
2	Béton	8.29	3.91	-687.8	201.9	136.6	97.0	
	Béton + 10^{-4} M L_2	1.54	13.16	-563.8	177.1	151.7	18.11	81.42
	Béton + 10^{-5} M L_2	4.27	7.61	-862.0	395.1	81.7	65.11	48.49
	Béton + 10^{-6} M L_2	6.13	5.29	-830.5	611.8	110.2	77.0	26.05
7	Béton	9.08	3.10	-743.0	294.0	133.4	107.03	
	Béton + 10^{-4} M L_2	1.23	13.45	-795.9	215.9	95.9	10.68	86.45
	Béton + 10^{-5} M L_2	5.66	8.3	-843.4	449.4	110.6	71.9	37.66
	Béton + 10^{-6} M L_2	7.93	5.46	-817.5	326.8	122.4	91.5	12.66
14	Béton	10.09	2.5	-711.7	295.7	136.0	117.2	
	Béton + 10^{-4} M L_2	1.50	13.23	-805.3	396.7	128.3	12.3	85.13
	Béton + 10^{-5} M L_2	7.79	5.77	-877.1	235.1	92.1	87.19	22.79
	Béton + 10^{-6} M L_2	8.14	4.09	-821.0	226.8	128.8	95.23	19.32
21	Béton	10.56	2.2	-770.1	269.1	144.1	122.2	
	Béton + 10^{-4} M L_2	3.41	10.61	-875.0	258.8	91.5	39.93	67.70
	Béton + 10^{-5} M L_2	8.51	3.45	-814.3	459.4	119.4	99.59	19.41
	Béton + 10^{-6} M L_2	9.21	3.09	-800.7	300.2	135.9	111.1	12.78
28	Béton	11.74	1.9	-717.1	195.5	119.3	137.3	
	Béton + 10^{-4} M L_2	2.88	9.61	-873.3	222.0	93.3	45.46	86.95
	Béton + 10^{-5} M L_2	4.14	7.09	-822.2	439.8	112.4	78.03	77.70
	Béton + 10^{-6} M L_2	5.73	2.5	-775.1	275.5	143.8	130.2	58.60

IV.2.1.3. Effet de la température.

Les courbes de Tafel d'acier doux dans le béton dans une solution de NaCl 0.5M en absence et en présence de L_2 en concentration optimale (10^{-4} M) ont été tracées dans la plage de température 303-333 K (**Figure IV.13**).

Un déplacement négatif du potentiel de corrosion est noté lorsqu'on ajoute l'inhibiteur. Lorsque la température est augmentée de 30°C à 60°C, pour une concentration de 10^{-4} M en L_2 , le potentiel de corrosion passe de -873.3 mV/Hg/Hg₂Cl₂/KCl jusqu'à -858.6 mV/Hg/Hg₂Cl₂/KCl (**Tableau IV.8**). Ce déplacement positif du potentiel même s'il est faible explique la stabilité de la couche adsorbée sur la surface de l'acier et confirme l'action inhibitrice de la base de Schiff étudiée [18].

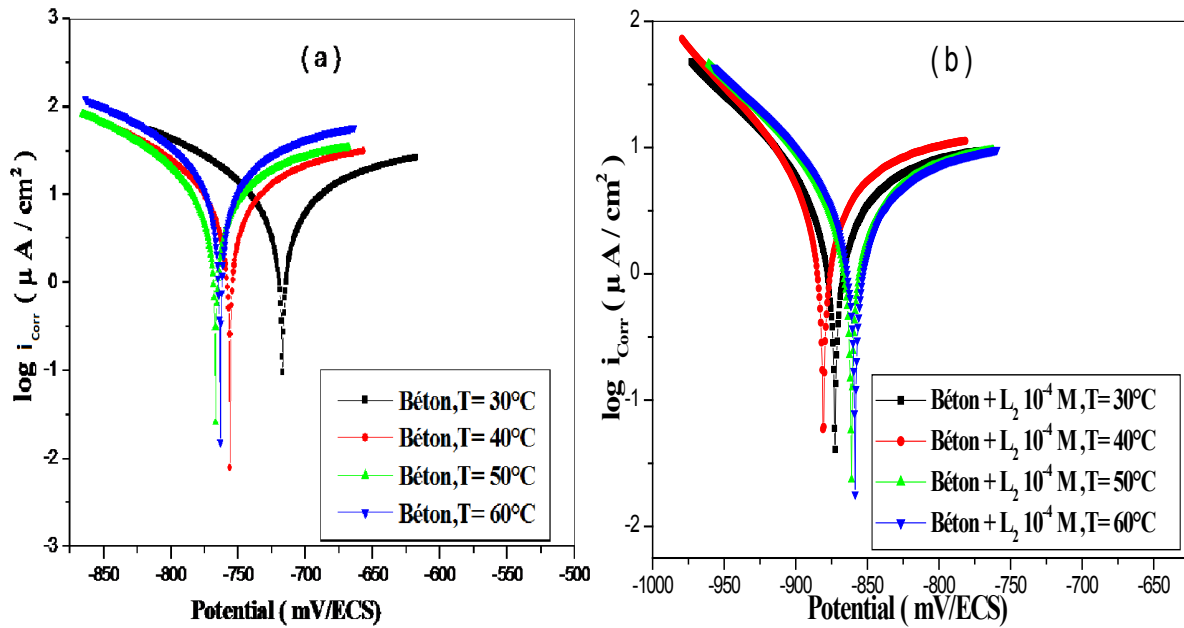


Figure IV.13: Courbes de Tafel pour la corrosion de l'acier doux dans le béton dans 0.5 M NaCl en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M de L_2 à différentes températures.

Tableau IV.8: Paramètres obtenus par polarisation potentiodynamique de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_2 et différentes températures dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

T_{imm} (°C)	Echantillon	i ($\mu A/cm^2$)	R_p (kohm)	E (mv/ECS)	β_a (mV.dec ⁻¹)	β_c (mV.dec ⁻¹)	τ_{corr} ($\mu m/an$)	EI (%)
30	Béton	11.74	1.9	-717.1	195.5	119.3	137.3	
	Béton + 10^{-4} M L_2	2.88	9.61	-873.3	222.0	93.3	45.46	86.95
	Béton + 10^{-5} M L_2	4.14	7.09	-822.2	439.8	112.4	78.03	77.70
	Béton + 10^{-6} M L_2	5.73	2.5	-775.1	275.5	143.8	130.2	58.60
40	Béton	14.44	1.7	-756.1	291.5	142.3	168.9	
	Béton + 10^{-4} M L_2	4.19	7.52	-880.7	193.1	80.8	49.11	70.98
	Béton + 10^{-5} M L_2	7.82	5.49	-778.0	291.1	125.1	91.49	45.84
	Béton + 10^{-6} M L_2	9.68	1.74	-802.7	276.4	139.4	165.1	30.26
50	Béton	16.33	1.5	-766.0	292.5	138.7	191.0	
	Béton + 10^{-4} M L_2	4.61	8.49	-861.2	241.2	94.4	56.95	71.76
	Béton + 10^{-5} M L_2	8.32	2.71	-833.1	319.0	115.4	134.1	56.80
	Béton + 10^{-6} M L_2	11.98	1.47	-810.5	257.4	134.7	172.0	28.26
60	Béton	24.72	1.2	-763.5	265.2	144.6	289.1	
	Béton + 10^{-4} M L_2	5.01	7.6	-858.6	231.5	95.8	67.01	85.68
	Béton + 10^{-5} M L_2	9.44	2.33	-834.1	322.0	111.4	143.8	78.72
	Béton + 10^{-6} M L_2	17.97	1.23	-788.2	270.4	143.5	280.4	30.07

IV.2.2 Mesures impédancemétriques.

Comme nous l'avons démontré précédemment avec le L_1 , les tracés de Nyquist obtenues pour L_2 sont semi-circulaires et leur diamètre augmente avec l'augmentation de la concentration de L_2 (Figure IV.14). On constate que:

- * La résistance de polarisation est plus élevée pour $C=10^{-4}M$.
- * L'efficacité inhibitrice de L_2 est élevée (92.92%) à $t=28$ jours et $T=30^\circ C$ (Tableau IV.9).
- * Le taux d'inhibition diminue avec la diminution de la concentration de L_2 .
- * Celle-ci croit jusqu'à 93.70 si la température augmente de $30^\circ C$ à $60^\circ C$ (Tableau IV.10).
- * La température n'affecte pas trop les taux d'inhibitions de L_2 .

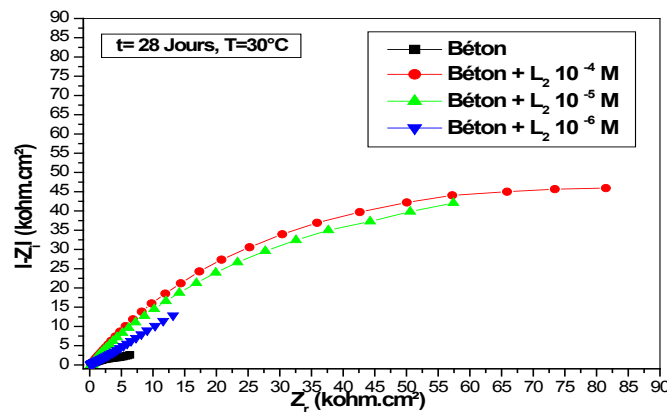


Figure IV.15 : Tracés de Nyquist pour l'acier doux dans le béton en NaCl 0.5M en l'absence et en présence de différentes concentrations de L_2 à $t=28$ jours, $T=30^\circ C$.

Tableaux IV.9 : Paramètres obtenus par impédancemétrie de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_2 à $T=30^\circ C$ dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

t_{imm} (jour)	Echantillon	R_p (kohm)	C_{cd} ($\mu F/cm^2$)	EI (%)
2	Béton	3.05	91.61	
	Béton + $10^{-4}M$ L_2	16.11	38.14	81.06
	Béton + $10^{-5}M$ L_2	5.54	86.95	44.94
	Béton + $10^{-6}M$ L_2	4.22	121.7	27.72
7	Béton	26.69	812.7	
	Béton + $10^{-4}M$ L_2	191.16	55.32	86.03
	Béton + $10^{-5}M$ L_2	42.65	198.8	37.42
	Béton + $10^{-6}M$ L_2	29.97	211.5	10.94
14	Béton	10.13	513.9	
	Béton + $10^{-4}M$ L_2	67.7	170.3	85.50
	Béton + $10^{-5}M$ L_2	13.6	171.2	25.51
	Béton + $10^{-6}M$ L_2	12.76	187.6	20.61
21	Béton	10.85	63.75	
	Béton + $10^{-4}M$ L_2	32.93	176.6	67.14
	Béton + $10^{-5}M$ L_2	13	216.6	16.53
	Béton + $10^{-6}M$ L_2	12.11	464.3	10.40
28	Béton	7.08	925.1	
	Béton + $10^{-4}M$ L_2	100	110.9	92.92
	Béton + $10^{-5}M$ L_2	70.79	148.5	89.99
	Béton + $10^{-6}M$ L_2	17.78	176	60.17

Tableaux IV.10 : Paramètres obtenus par impédancemétrie de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_2 et à différentes températures dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

T_{imm} (°C)	Echantillon	R_p (kohm)	C_{cd} ($\mu F/cm^2$)	EI (%)
30	Béton	7.08	925.1	
	Béton + $10^{-4}M L_2$	100	110.9	92.92
	Béton + $10^{-5}M L_2$	70.79	148.5	89.99
	Béton + $10^{-6}M L_2$	17.78	176	60.17
40	Béton	8.91	606.8	
	Béton + $10^{-4}M L_2$	63.09	238.9	85.87
	Béton + $10^{-5}M L_2$	21.13	27.93	57.83
	Béton + $10^{-6}M L_2$	13.13	65.66	33.15
50	Béton	6.30	430.8	
	Béton + $10^{-4}M L_2$	50.11	27.85	78.62
	Béton + $10^{-5}M L_2$	31.62	75.88	66.12
	Béton + $10^{-6}M L_2$	15.84	158.3	32.38
60	Béton	1.99	2300	
	Béton + $10^{-4}M L_2$	31.62	52.87	93.70
	Béton + $10^{-5}M L_2$	15.84	179.7	87.43
	Béton + $10^{-6}M L_2$	3.16	234.0	37.02

Cet inhibiteur agit par adsorption par des liaisons chimiques de coordination par le biais des doublets électroniques libres de l'oxygène et de l'azote des groupements acétylacétone et aminonaphtol respectivement [1, 4, 20, 21].

Les diagrammes de Bode tracés (Figure IV.16) montrent clairement qu'il n'existe qu'un seul élément de phase constant dans l'interface métal/béton. La protection est meilleure à des concentrations élevées en l'inhibiteur. Ceci est confirmé par l'augmentation de l'impédance absolue aux basses fréquences dans les diagrammes de Bode [9].

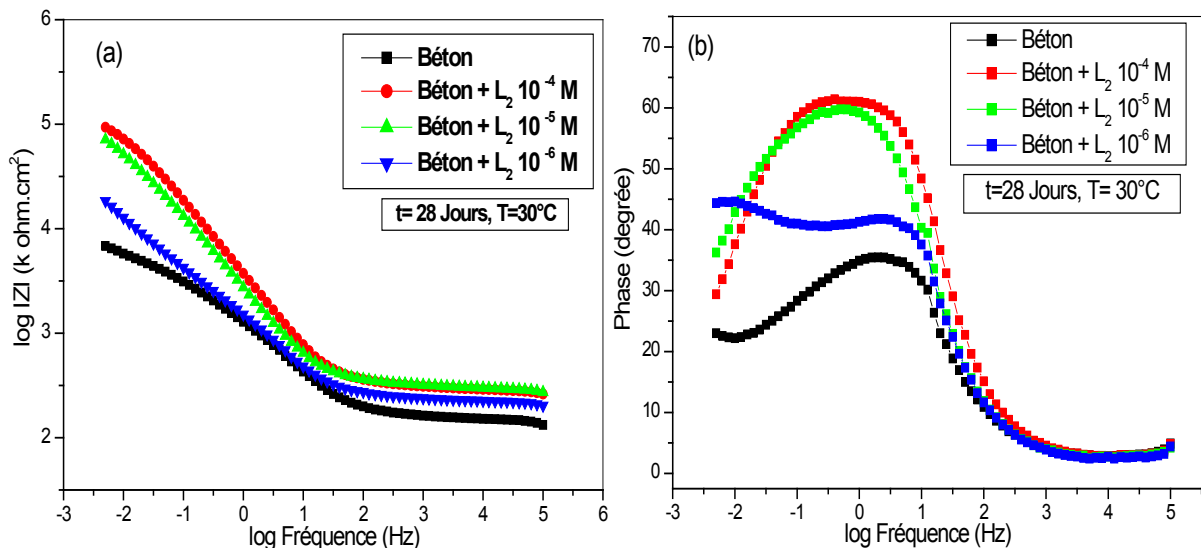


Figure IV.16: Tracés de Bode (a) et d'angle de phase (b) pour l'acier doux dans le béton en milieu NaCl 0.5M en l'absence et en présence de différentes concentrations de L_2 à $t=28$ jours, $T=30^\circ C$.

Le circuit équivalent représentant l'interface acier/béton en présence de L_2 est identique à celui trouvé pour le cas de L_1 (**Figure IV.6**).

Nous distinguons que les efficacités d'inhibition obtenues sont très proches les unes des autres pour les deux techniques électrochimiques et ont généralement tendance à augmenter légèrement avec la température 85.68% et 93.70%. Les valeurs de la capacité de la double couche diminuent contrairement aux valeurs de la résistance de polarisation qui augmentent indiquant ainsi la bonne action inhibitrice de L_2 .

En outre, les efficacités d'inhibition sont assez élevées même après 28 jours d'immersion. Ces valeurs sont respectivement de 86.95% et 92.92% pour les résultats potentiodynamiques et EIS respectivement.

IV.2.3. Mécanisme d'adsorption de L_2 et paramètres thermodynamiques.

Un très bon ajustement linéaire observé avec un coefficient de régression jusqu'à 0.9999 (**Figure IV.17**), affirme que l'adsorption de L_2 sur la surface de l'acier obéit l'isotherme de Langmuir [2, 8]. La valeur K_{ads} calculée, égale à $1.01 \cdot 10^5$ à $T=30^\circ\text{C}$ augmente avec la température. Cette valeur élevée, concordante avec la littérature [8, 14, 20] confirme la stabilité de la couche protectrice adsorbée.

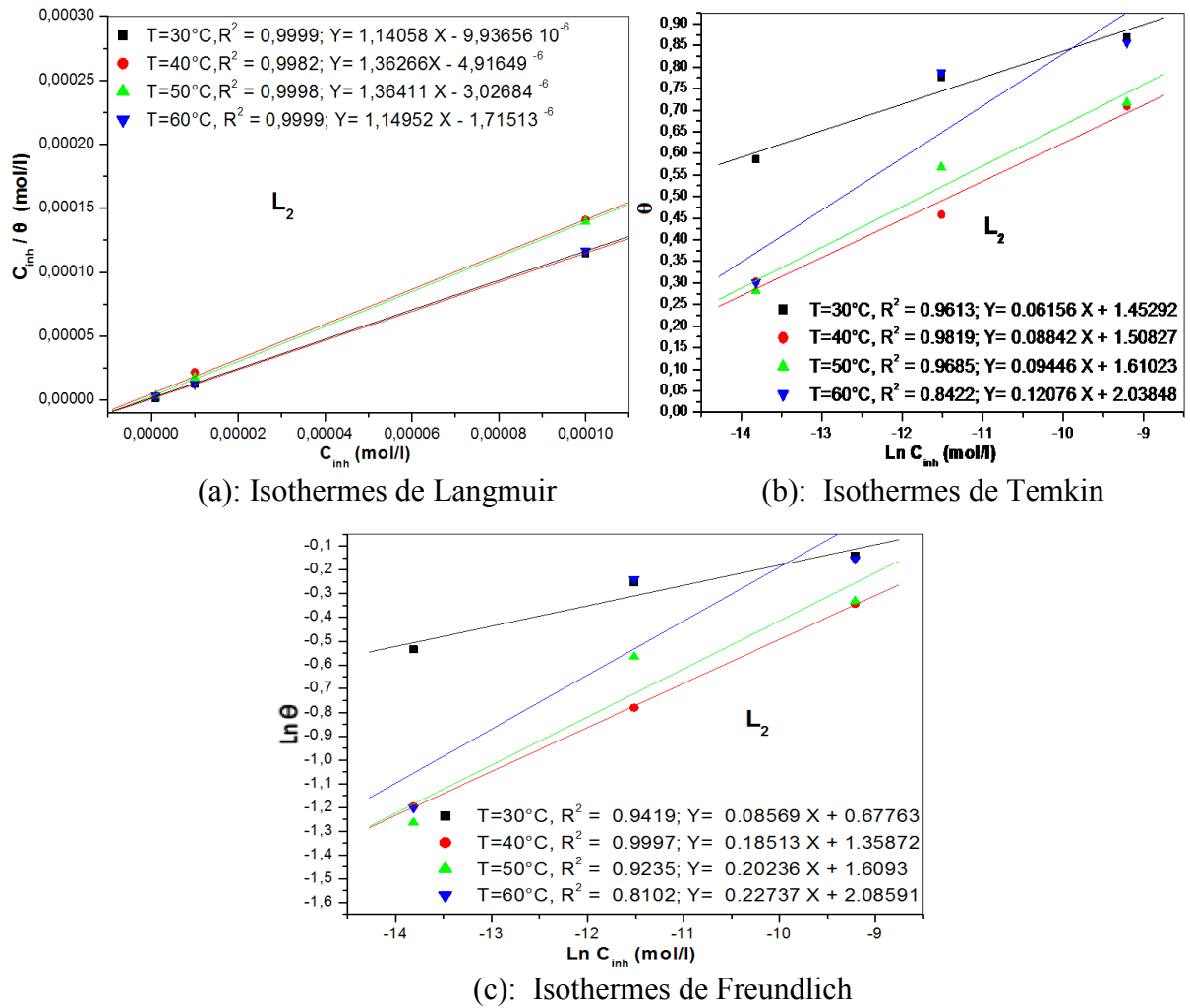


Figure IV.17: Isothermes de Langmuir (a), de Temkin (b) et de Freundlich (c) pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en milieu NaCl 0.5M pour t=28 jours et T=30°C pour différentes concentrations de L₂.

Dans notre cas, la valeur de ΔG_{ads}^0 calculée est de $-44.94 \text{ kJmol}^{-1}$ à $T=303\text{K}$. Ce paramètre thermodynamique est directement proportionnel à l'augmentation de la température (Tableau IV.11). Ceci montre que L₂ est chimisorbé sur la surface du métal. Ces résultats sont en accord avec la littérature [8, 14, 18].

Tableau IV.11: Paramètres thermodynamiques pour L₂ à différentes températures.

T(K)	$K_{ads}(\text{mol}^{-1})$	R^2	$\Delta G_{ads}^0(\text{kJ mol}^{-1})$
303	$1.01 \cdot 10^5$	0.9999	-44.94
313	$2.03 \cdot 10^5$	0.9982	-42.26
323	$3.30 \cdot 10^5$	0.9998	-44.91
333	$5.83 \cdot 10^6$	0.9999	-47.88

Par la même façon que le pour L_1 et d'après les équations (IV.6) et (IV.7), nous avons pu obtenir les paramètres thermodynamiques d'activation (Figures IV.18 et IV.19) et (Tableau IV.12).

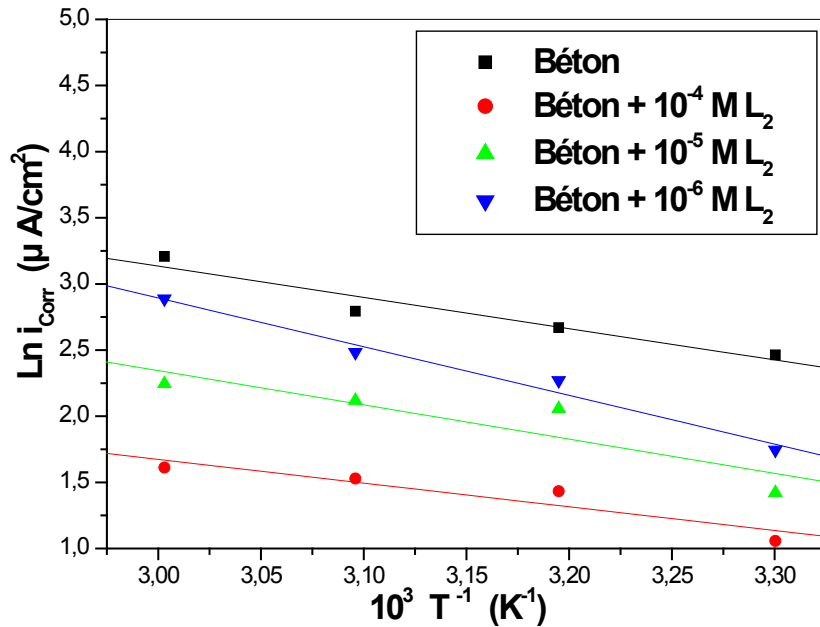


Figure IV.18: Tracés d'Arrhenius pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en NaCl 0.5M, t=28 jours sans et avec différentes concentrations de L_2 et à différentes Températures.

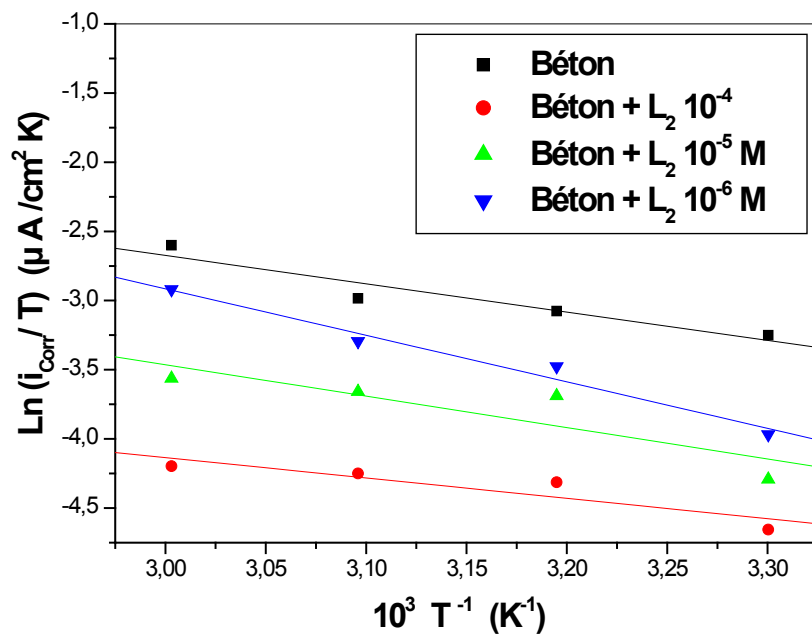


Figure IV.19: Tracés de l'énergie d'état de transition pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en NaCl 0.5M, t=28 jours sans et avec différentes concentrations de L_2 et à différentes températures.

Tableau IV.12: Paramètres d'activation pour l'adsorption de L_2 sur la surface d'acier doux.

Echantillons		E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a (J mol ⁻¹)
Béton		19.65	17.01	-168.74
Béton	10^{-4}	14.88	12.24	-195.20
+	10^{-5}	21.52	18.88	-169.69
$L_2(M)$	10^{-6}	30.60	27.96	-137.89

L'énergie d'activation en présence de $10^{-4}M$ de L_2 dans le béton est inférieure à l'énergie d'activation du béton seul. Ce qui signifie que L_2 s'adsorbe par un processus de chimisorption à la surface de l'acier doux [5, 8, 14, 18].

Le signe positif de l'enthalpie ΔH_a reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier [16]. Les valeurs négatives de l'entropie ΔS_a impliquent que le complexe activé dans l'étape de détermination de la vitesse représente l'association plutôt que la dissociation, signifiant qu'il y a une diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en un complexe activé [5, 18].

En conclusion, les composés L_1 et L_2 sont des inhibiteurs très efficaces (**Figure IV.20-23**). A titre d'exemple les taux d'inhibition déterminés par impedancemétrie (EI L_1 % = 89.99 et EI L_2 % = 92.92) à 28 jours d'immersion et $T = 30^\circ C$ et à la concentration optimum de $10^{-6}M$ et $10^{-4}M$ respectivement pour L_1 et L_2 . Ils s'adsorbent sur la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. Dans les deux cas, l'adsorption s'effectue suivant un mécanisme de chimisorption. Cette bonne efficacité s'effectuant par un mécanisme identique et elle est due aux atomes d'azote et d'oxygène, ainsi qu'aux cycles aryle présents dans les structures chimiques des molécules étudiées. Ces dernières engendrent des liaisons covalentes avec la surface métallique via les doublets électroniques libres des hétéroatomes et les électrons π des doubles liaisons. En tout cas, l'inhibiteur L_1 a un pouvoir d'action sur l'acier plus élevé que son homologue L_2 .

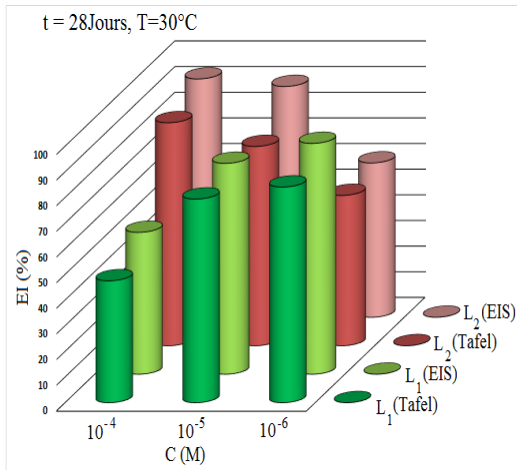


Figure IV.20 : Variation de EI% en fonction de C_{inhib} de L_1 et L_2 à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $t_{\text{imm}}=28$ jours

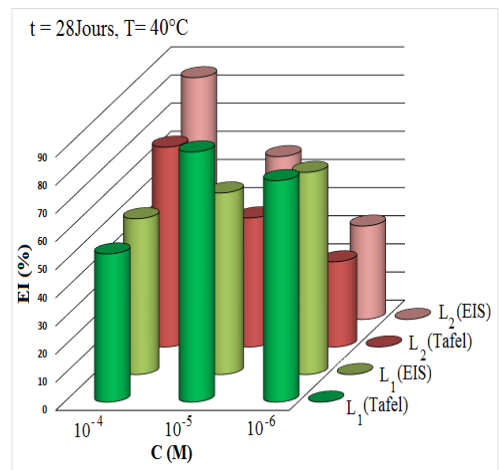


Figure IV.21: Variation de EI% en fonction de C_{inhib} de L_1 et L_2 à $T=40^{\circ}\text{C}$ et $t_{\text{imm}}=28$ jours

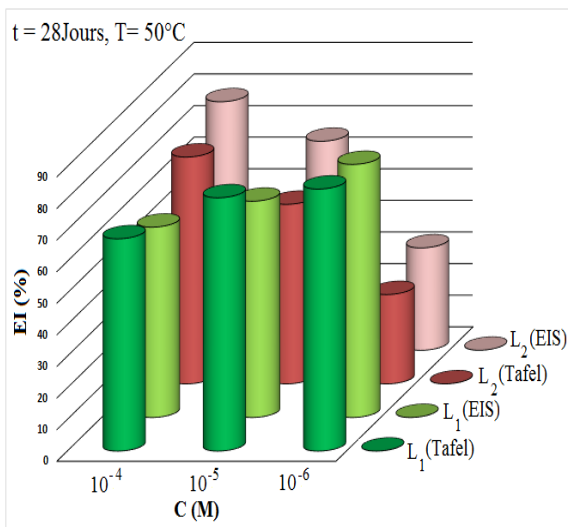


Figure IV.22 : Variation de EI% en fonction de C_{inhib} de L_1 et L_2 à $T=50^{\circ}\text{C}$ et $t_{\text{imm}}=28$ jours

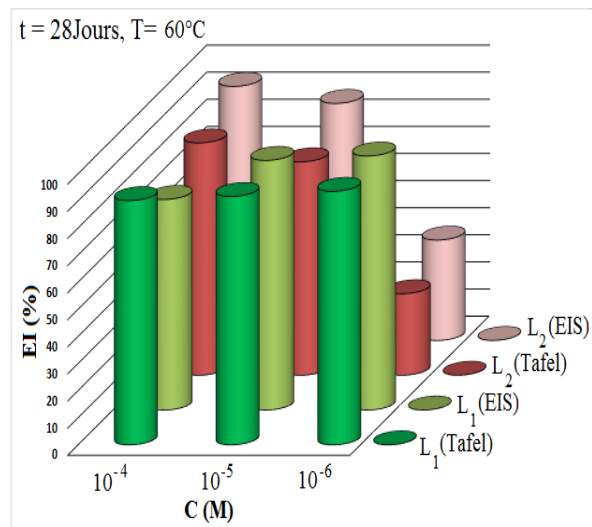


Figure IV.23: Variation de EI% en fonction de C_{inhib} de L_1 et L_2 à $T=60^{\circ}\text{C}$ et $t_{\text{imm}}=28$ jours

IV.2. Etude Morphologique.

IV.2.1 Analyse par MEB.

La morphologie des surfaces d'armature de béton avec et sans inhibiteur L_1 et L_2 immergé dans une solution agressive NaCl 0.5M a été étudiée par la technique MEB (**Figure IV.24**). Des dommages de surface ont été observés pour une solution sans inhibiteur, comme le montre clairement la **figure IV.24a**. De plus, quelques résidus de béton ont été observés sur la surface de l'acier. L'image au MEB d'une surface d'acier dans un béton contenant un inhibiteur immergé même après 10 mois dans une solution de NaCl 0.5M semble être plus lisse et sans fissures **figure IV.24b** et **figure IV.24c**. Ces micrographies montrent nettement la présence d'un produit déposé sur la surface de l'acier de structure différente. Ces derniers sont dus à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier conduisant à l'inhibition de la corrosion. Ce résultat est en bon accord avec l'analyse électrochimique.

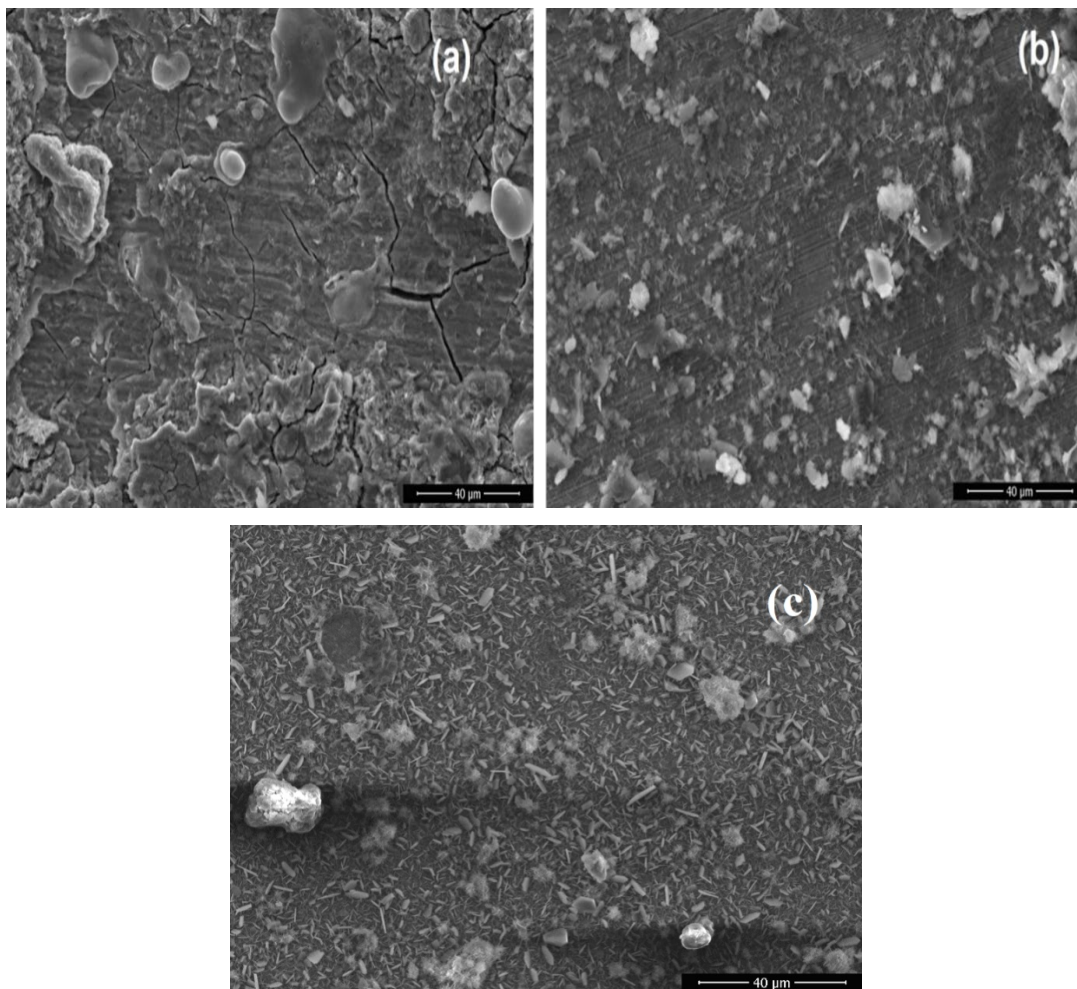


Figure IV.24: Micrographie obtenues par MEB de l'acier doux dans le béton: (a) Béton seul, (b) avec L_1 $10^{-6}M$, (c) avec L_2 $10^{-4}M$, après un temps d'immersion $t= 10$ mois dans un environnement de NaCl 0.5M.

IV. 3.2 Analyse par EDX.

L'analyse par EDX des surfaces d'aciers enrobés de béton (**Figure IV.25-IV.27**) et **tableaux IV.13-IV.15**, sans et avec inhibiteurs (L_1 et L_2) et immergés dans une solution agressive NaCl 0.5M ont montré ce qui suit:

- L'absence du carbone (0%C) sur la surface d'acier immergé uniquement dans le béton et exposé à un environnement de NaCl 0.5M contrairement aux aciers immergés dans le béton avec $L_1 10^{-6}M$ (3.17 %C) et $L_2 10^{-4}M$ (5.19%C).
- La présence de pics intensifiés correspondant aux éléments azote et oxygène (N et O) sur la surface d'acier enrobé dans le béton due à l'addition des produits organiques L_1 et L_2 .
- L'intensité de pic de l'élément chlore sur la surface d'acier enrobé dans le béton seul (3.41 c/s) est inférieure à celle trouvée dans le béton mélangé de $L_1 10^{-6}M$ (20.50 c/s) et $L_2 10^{-4}M$ (187.64 c/s). Ceci explique la pénétration de cet élément dans le cœur de l'acier doux enrobé dans le béton en absence des inhibiteurs étudiés.
- Le pourcentage élevé du fer (71.96%Fe) sur la surface d'acier enrobé dans le béton seul par apport à ceux qui ont été trouvés en présence de $L_1 10^{-6}M$ (1.34%Fe) et $L_2 10^{-4}M$ (1.89%Fe) confirme la dissolution continue de l'élément fer de cœur de l'acier doux vers l'enrobage en béton (équations **I.10-I.14**).

Ces résultats confirment la formation d'une couche protectrice composée de complexe activé $[Fe_n(Cl)_p(L_1)_m]$ qui est responsable du blocage de l'accès des ions Cl^- à l'interface acier/béton. L'inhibition de la corrosion est due donc à l'adsorption de ce complexe activé par le biais des sites actifs des inhibiteurs L_1 et L_2 .

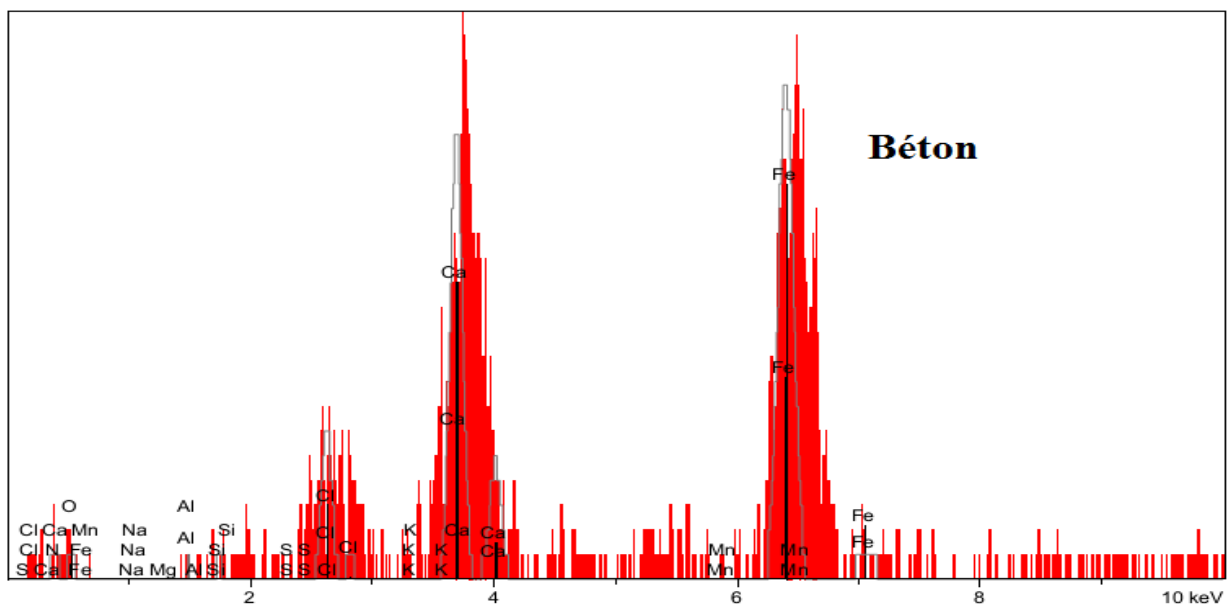


Figure IV.25: Spectre EDX de la surface d'acier doux dans le béton seul immergé dans un environnement de NaCl 0.5M, $t=10$ mois.

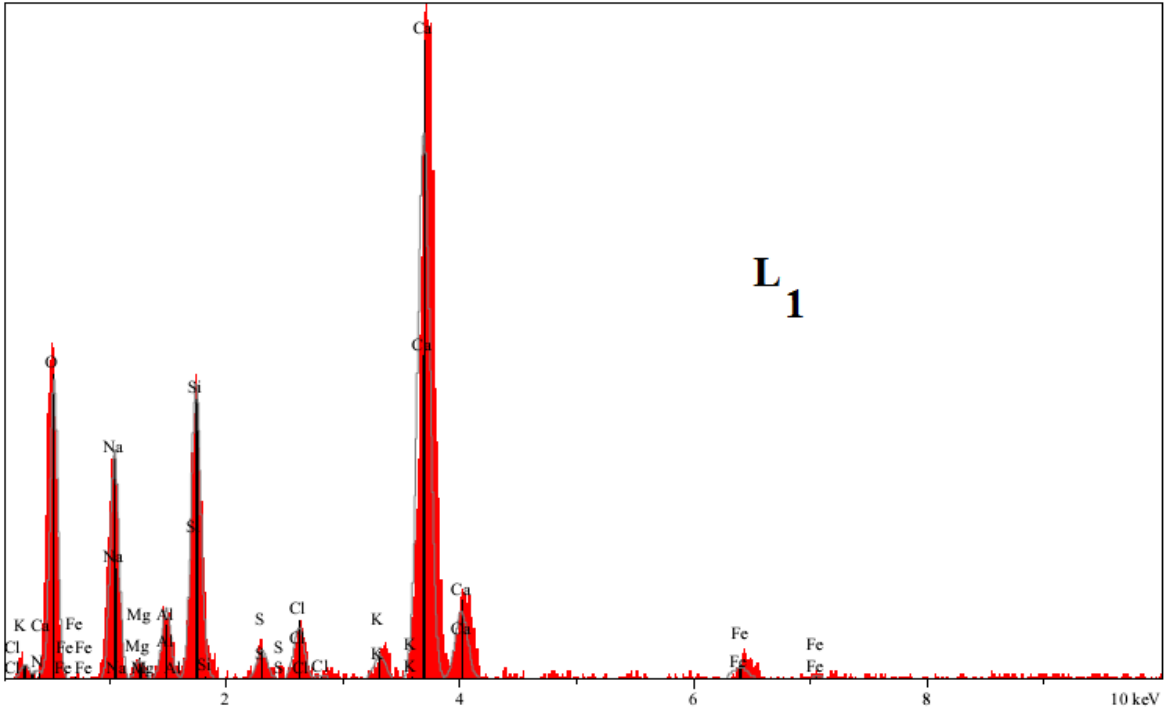


Figure IV.26: Spectre EDX de la surface d'acier doux avec L_1 $10^{-6}M$ dans le béton immergé dans un environnement de NaCl 0.5M, $t=10$ mois.

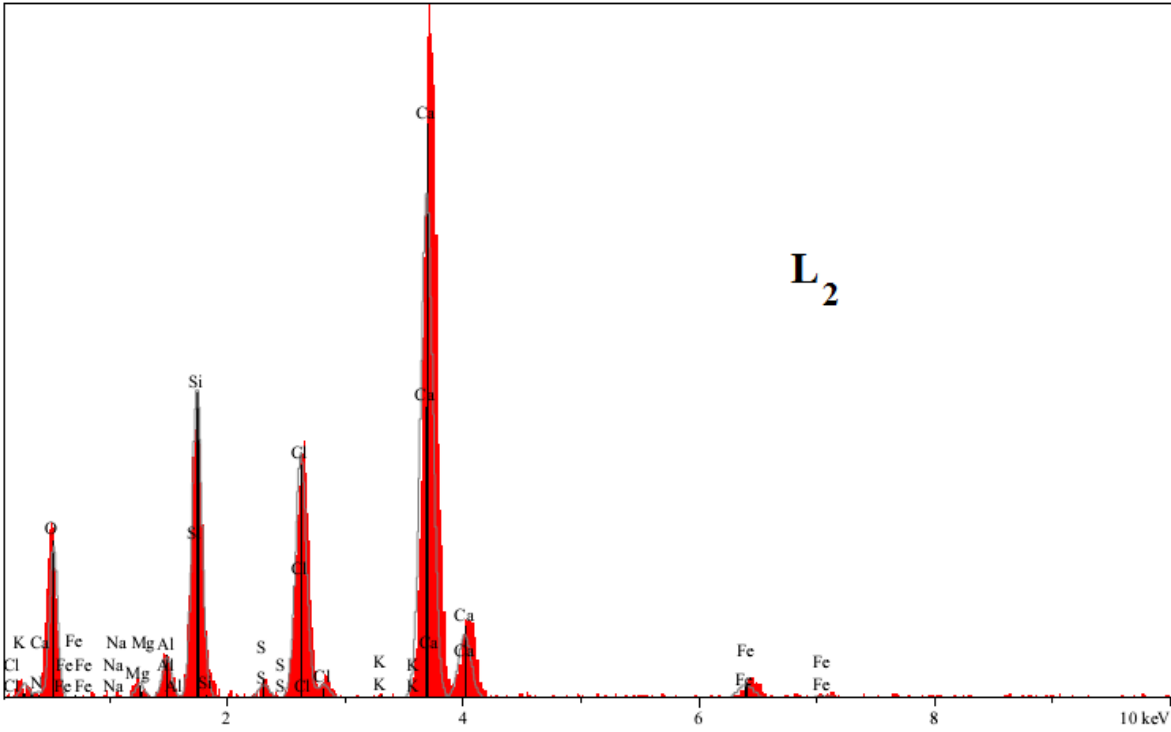


Figure IV.27: Spectre EDX de la surface d'acier doux avec L_2 $10^{-4}M$ dans le béton immergé un environnement de NaCl 0.5M, $t=10$ mois.

Tableaux IV.13: Pourcentages des éléments obtenus par EDX de la surface d'acier doux dans le béton immergé dans un environnement de NaCl 0.5M, t=10 mois.

Elément Chimique	Intensité (C/S)	X (%)
C	0.00	0.000
N	0.40	3.539
O	0.39	1.474
Na	0.00	0.000
Mg	0.00	0.000
Al	0.25	0.384
Si	0.30	0.394
S	0.00	0.000
Cl	3.41	4.309
K	0.00	0.000
Ca	11.55	17.938
Mn	0.00	0.000
Fe	15.64	71.962

Tableau IV.14: Pourcentages des éléments obtenus par EDX de la surface d'acier doux dans le béton + 10^{-6} M de L_1 immergé dans un environnement de NaCl 0.5M, t=10 mois.

Elément Chimique	Intensité (C/S)	X (%)
C	4.83	3.17
N	2.61	3.68
O	88.81	44.23
Na	75.11	10.77
Mg	6.47	0.74
Al	24.27	2.26
Si	107.33	8.63
S	11.06	0.84
Cl	20.50	1.60
K	10.25	0.83
Ca	245.71	21.92
Mn	0.00	0.000
Fe	6.65	1.34

Tableaux IV.15: Pourcentages des éléments obtenus par EDX de la surface d'acier doux dans le béton+ 10^{-4} M de L_2 immergé dans un environnement de NaCl 0.5M, t=10 mois.

Elément Chimique	Intensité (C/S)	X (%)
C	8.25	5.19
N	3.54	4.63
O	85.71	38.30
Na	0.75	0.08
Mg	8.71	0.60
Al	26.44	1.52
Si	211.98	10.68
S	9.37	0.47
Cl	187.64	9.76
K	0.00	0.000
Ca	430.06	26.89
Mn	0.00	0.000
Fe	13.53	1.89

IV. 3.3 Analyse par microscope optique.

Une couleur rouille dominante est observée sur la surface d'acier doux enrobé dans un béton exempt d'inhibiteurs avec petites traces de la couleur grise correspond respectivement aux produits de la corrosion et à la surface d'acier sein (**Figure IV.28a**).

Par contre, nous observons une couleur grise dominante sur les surfaces des aciers des échantillons avec les inhibiteurs L_1 ou L_2 qui confirme la protection de ces aciers contre la corrosion dans le béton en milieu chloruré 0.5M (**Figures IV. 28b, IV. 28c**).

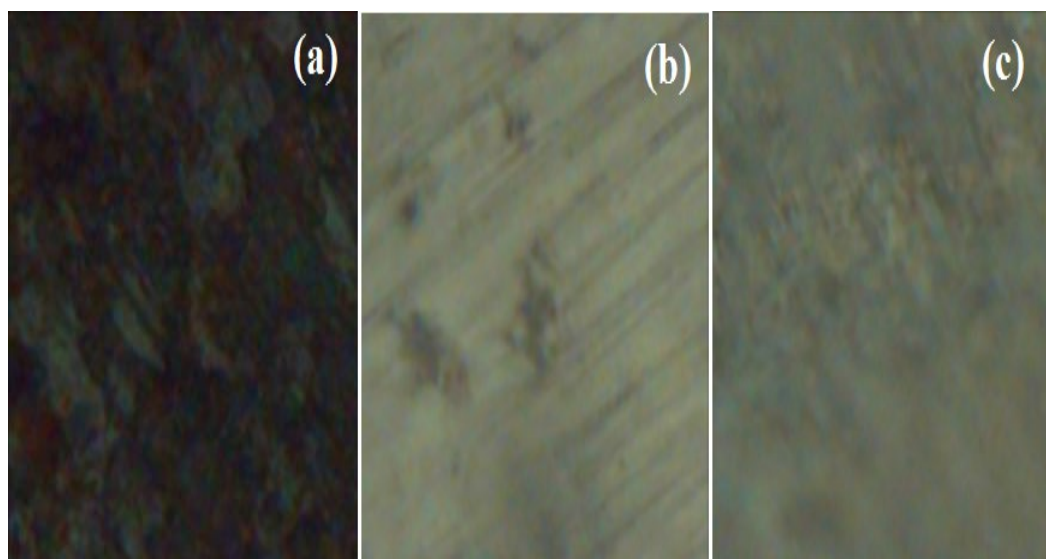


Figure IV.28: Micrographies optiques d'acier doux dans le béton : (a) Béton seul, (b) avec L_1 10^{-6} M, (c) avec L_2 10^{-4} M, après un temps immersion t= 10 mois dans un environnement NaCl 0.5M.

IV.3. Etude Mécanique.

Pour examiner l'influence de ces inhibiteurs de corrosion sur les propriétés mécaniques de l'acier enrobé dans le béton, nous avons effectué des mesures mécaniques de traction sur nos échantillons. De bonnes résistances à la flexion et à la compression en présence des composés étudiés en concentrations optimums de L_1 ($10^{-6}M$) et de L_2 ($10^{-4}M$) sont observées (**Tableau IV.16**). Les valeurs des résistances des échantillons de béton à la flexion et à la compression ne varient pas considérablement. Aucun effet de la présence d'inhibiteur sur les forces de flexion et de compression du béton n'a été observé. On déduit alors que les bases de Schiff L_1 et L_2 n'altèrent pas les propriétés mécaniques du béton. Ce résultat confirme la possibilité d'utilisation de L_1 et L_2 en toute sécurité dans le béton.

Tableau IV.16: Résistances mécaniques des échantillons de béton immergées dans NaCl 0.5M en fonction du temps d'immersion et de la concentration de L_1 et L_2 .

t_{imm} (Jours)	Echantillon	Force de flexion (MPa)	Force de compression (MPa)
2	Béton seul	3.90	18.5
	Béton + L_2 10^{-6} M	3.68	17.2
	Béton + L_2 10^{-5} M	4.41	18.4
	Béton + L_2 10^{-4} M	3.93	17.2
	Béton + L_1 10^{-6} M	3.69	19.0
	Béton + L_1 10^{-5} M	3.85	18.0
	Béton + L_1 10^{-4} M	3.81	17.2
28	Béton seul	68	330
	Béton + L_2 10^{-6} M	68	306
	Béton + L_2 10^{-5} M	68	322
	Béton + L_2 10^{-4} M	62	302
	Béton + L_1 10^{-6} M	73	333
	Béton + L_1 10^{-5} M	68	325
	Béton + L_1 10^{-4} M	71	325
90	Béton seul	79	372
	Béton + L_2 10^{-6} M	70	347
	Béton + L_2 10^{-5} M	79	358
	Béton + L_2 10^{-4} M	76	346
	Béton + L_1 10^{-6} M	78	361
	Béton + L_1 10^{-5} M	76	353
	Béton + L_1 10^{-4} M	66	355

IV.4. Conclusion.

De l'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre, il ressort que les deux bases de Schiff étudiées sont des inhibiteurs cathodiques efficaces vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux dans le béton en milieu chloruré. L'action protectrice de ces deux composés est importante même à temps et température élevés. Les résultats trouvés par toutes les méthodes utilisées corroborent. Le pouvoir inhibiteur de L_1 est meilleur que L_2 . L'adsorption du complexe formé est confirmée par MEB et EDX. L'étude mécanique a montré qu'il n'y a aucune altération chimique du béton par ces deux inhibiteurs.

Références bibliographiques

- [1]: L.H. Madkour, S.K. Elroby, *Int.J. Ind. Chem.*, 6 (2015) 165.
- [2]: J. Liu, D. Zhao, J. Cai, L. Shi, J. Liu, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 8758.
- [3]: J.O.M. Bockris, S. Srinivasan, *Electrochim. Acta.*, 9 (1964) 31.
- [4]: L.H. Madkour, S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.*, 68 (2016) 461.
- [5]: L. Toukal, S. Keraghel, F. Benghanem, A. Ourari, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 951.
- [6]: A.S. Abdulrahman, M. Ismail, M.S. Hussain, *Sci. Res. Essays.*, 6 (2011) 4152.
- [7]: M.A. Hegazy, E.M.S. Azzam, N. G. Kandil, A. M. Badawi, R. M. Sami, *J. Surfactants Deterg.*, 19 (2016) 861.
- [8]: G. Sığircık, T. Tüken, M. Erbil, *Corros. Sci.*, 102 (2016) 437.
- [9]: B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y. Chen, *Corros. Sci.*, 78 (2014) 260.
- [10]: G. Kuluñçeker, C. Menekşe, *Prot. Met. Phys. Chem.*, 51 (2015) 659.
- [11]: L. Feng, H. Wang, F. Wang, *Electrochim. Acta.*, 58 (2011) 427.
- [12]: M. Cafferty, E. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972) 999.
- [13]: F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 886.
- [14]: J.O. Okeniyi, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.*, 20 (2016) 39.
- [15]: X. Zhou, H. Y. Yang, F. H. Wang, *Electrochim. Acta.*, 56 (2011) 4268.
- [16]: A. S. Fouda, G. Y. Elewady, K. Shalabi, H. K. Abd El-Aziz, *RSC Adv.*, 5 (2015) 36957.
- [17]: J.O. Okeniyi, A.P.I. Popool, C.A. Loto, *Energy Procedia*, 119 (2017) 972.
- [18]: S A. Wanees, A.B. Radwan, M.A. Alsharif, S.M. A-Haleem, *Mater, Chem. Phys.*, 190 (2017) 79.
- [19]: Y. Wang, Y. Zuo, *Corr.Sci.*<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.01.008>
- [20]: J.O. Okeniyi, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaubas.2014.08.004>
- [21]: L. H. Madkour, S. K. Elroby, *JCSE*, Volume 17, Preprint 4, <http://www.jcse.org> in due course.

V.1. Généralités.

La méthode de calcul chimique quantique a été appliquée pour étudier l'effet des paramètres électroniques et de la structure moléculaire sur le pouvoir d'inhibition de la corrosion de la surface métallique [1-2]. La littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est une méthode de simulations adéquate pour expliquer ces phénomènes et confirmer les résultats expérimentaux obtenus par les méthodes électrochimiques, mécaniques et morphologiques.

Les différents paramètres quantiques ont été calculés par la méthode B3LYP/ 6-31 G (d, p) de base pour tous les atomes dans les phases gazeuse et aqueuse [3, 4]. La géométrie des structures moléculaires synthétisées a été optimisée par le logiciel standard Gaussian 09W [5, 6]. Tous les paramètres chimiques quantiques comme l'électronégativité absolue (χ), l'indice d'électrophilicité (ω), le moment dipolaire (μ), la dureté globale (η), la mollesse (σ), l'affinité électronique (A), le potentiel d'ionisation (I), l'énergie de gap (ΔE) et le nombre d'électrons transférés (ΔN) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes:

$$\chi = (I + A)/2 \quad (\text{V.1})$$

$$\eta = (I - A)/2 \quad (\text{V.2})$$

où I et A sont liés aux énergies orbitales de frontière selon les équations (3) et (4):

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (\text{V.3})$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (\text{V.4})$$

Déduit de la théorie de Koopmans [7].

Les valeurs de χ et η pour L_1 et L_2 obtenues en utilisant les valeurs de I et A permettent de calculer le nombre d'électrons transférés (ΔN) en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta N = (\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{Inh}})/2 (\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{Inh}}) \quad (\text{V.5})$$

Où χ_{Fe} et χ_{Inh} sont les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur, et η_{Fe} et η_{Inh} sont les duretés absolues du fer et de l'inhibiteur respectivement. D'après la littérature [8, 9], les valeurs théoriques χ et η pour le fer sont égales à 7.0 eV mol^{-1} et 0 eV mol^{-1} respectivement.

la mollesse (σ) et l'indice d'électrophilicité (ω) ont été obtenus en utilisant les équations suivantes :

$$\sigma = 1/\eta \quad (\text{V.6})$$

$$\omega = \chi^2/2\eta \quad (\text{V.7})$$

où:

E_{HOMO} est l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) (Highest Occupied Molecular Orbital). E_{LUMO} c'est l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Une molécule ayant une grande énergie de l'orbitale frontière anti liante (E_{HOMO}) peut jouer le rôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible énergie de l'orbitale liante vide (E_{LUMO}). Ces énergies influencent l'efficacité inhibitrice. Il est connu que des valeurs élevées d' E_{HOMO} facilitent l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et l'inverse est vrai. La vitesse de corrosion est liée à l'énergie de gap ($\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) [10]. Cette écart d'énergie entre l'orbitale HOMO et LUMO indique la grande capacité à accepter des électrons vers l'orbitale d du fer et montre ainsi une grande stabilité des complexes [Fe-L] formés [11]. L'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée (E_{LUMO}) d'une molécule est associée à son pouvoir accepteur d'électrons : plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande. Par conséquent, plus la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée [11].

V.2. Résultats du calcul théorique par DFT et mécanisme d'action de L_1 .

V.2.1. Structure géométrique et orbitales moléculaires HOMO et LUMO.

Pour confirmer ou infirmer les résultats expérimentaux obtenus à partir des techniques électrochimiques nous avons étudié par DFT l'effet des propriétés électroniques et de la structure moléculaire sur l'efficacité d'inhibition de L_1 . Le calcul quantique effectué, a permis de tirer les résultats suivants :

Les structures (**Figure V.1**) représentent la structure optimisée, la densité de charge de Mulliken et les distributions de densité orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L_1 obtenues par la méthode B3LYP / 6-31G (d, p). On constate clairement que la distribution de l'énergie HOMO de la molécule L_1 est principalement répartie sur le groupe planaire naphaldimine en entier. Par contre celle de l'LUMO elle englobe le groupement de l'acide dehydroacetic (DHA).

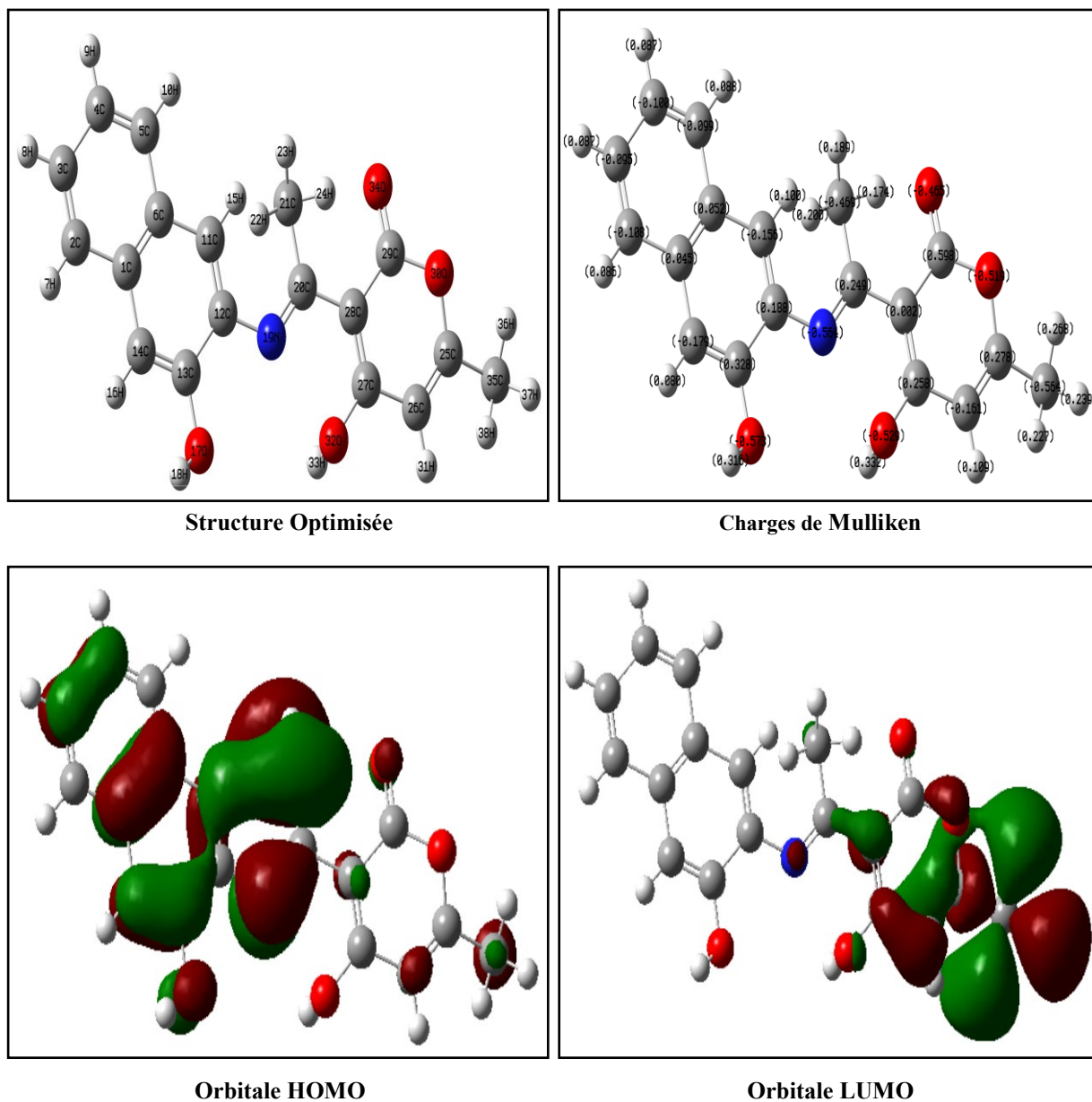


Figure V.1: Structure optimisée, Mulliken charge et la distribution de densité orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L_1 données par le B3LYP / 6-31 (d, p).

Les paramètres chimiques quantiques pour la structure de L_1 neutre dans les phases gazeuse et aqueuse ont été calculés par les équations de V.1 à V.7 (Tableau V.1).

Tableau V.1: Paramètres chimiques quantiques calculés pour L_1 dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus en utilisant la méthode DFT selon l'ensemble de base B3LYP/6-31G (d, p).

Paramètres quantiques	Phase gazeuse	Phase aqueuse
E_{tot} (eV)	-28571.517	-28572.362
E_{Homo} (eV)	-5.269	-5.460
E_{Lumo} (eV)	-2.252	-1.912
ΔE_{GAP} (eV)	3.017	3.548
μ (Debye)	5.000	6.425
η (eV)	1.508	1.774
σ (eV) ⁻¹	0.662	0.563
χ (eV)	3.761	3.686
ω (eV)	4.687	3.829
ΔN	1.073	0.933

Généralement, si E_{LUMO} diminue et que E_{HOMO} augmente, l'efficacité des inhibiteurs augmente [1, 12]. La valeur élevée d' E_{HOMO} trouvée pour L_1 implique que l'adsorption de ce dernier est une chimisorption forte conduisant à un pouvoir d'inhibition élevé pour l'espèce examinée [1, 11].

D'un autre côté, la faible valeur d' E_{LUMO} augmente la probabilité que la molécule accepte les électrons [13, 14]. De ce fait, la plus faible valeur de ΔE peut provoquer une chimisorption plus forte des molécules inhibitrices sur la surface métallique car les électrons éliminés de HOMO ont besoin d'une petite énergie. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus et en bonne performance avec la valeur obtenue à partir de ΔN calculée en utilisant l'équation (V.5) [13]. Le **tableau V.1** montre que la valeur élevée de $E_{\text{HOMO}}=-5.269\text{eV}$, du composé étudié L_1 confirme l'efficacité d'inhibition élevée [12].

La formation des liaisons covalentes entre l'inhibiteur et l'ion métallique dépend de la valeur E_{LUMO} . La faible valeur de $E_{\text{LUMO}}=-2.252\text{eV}$ pour L_1 indique qu'il est facile pour cette molécule de recevoir des électrons de l'orbitale d du métal [12, 15]. Le pouvoir d'adsorption de la molécule inhibitrice sur la zone métallique est inversement proportionnel au paramètre ΔE . D'après le **tableau V.1**, il est clairement démontré que notre inhibiteur a une faible valeur de l'énergie de gap (3.017eV) pour L_1 . Donc ce composé est un inhibiteur efficace [12, 15]. Cela confirme les résultats expérimentaux trouvés. L'inhibition a lieu suite à l'adsorption d'une couche de L_1 sur la surface de l'acier étudié. L'adsorption est causée par des

interactions électroniques mettant en jeu des électrons π de la molécule L_1 et les orbitales d vacantes des atomes de fer sur la surface. Un processus de quasi-substitution se produit entre la molécule d'inhibiteur et les molécules d'eau sur la zone d'acier, avec la désorption des molécules d'eau du métal [16]. Ainsi, le processus d'inhibition peut être fait. En outre, il est connu que, le moment dipolaire (μ) influence la capacité inhibitrice des molécules [12]. Il est directement proportionnel à l'adsorption. La valeur de μ_{inb} (5Debye) (Tableau V.1) étant supérieure à $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ (1.88Debye) implique la bonne action inhibitrice de L_1 [13]. La dureté et la mollesse absolues mesurées affectent la stabilité moléculaire et la réactivité moléculaire. Une molécule dure est caractérisée par une grande énergie de gap et une petite distingue une molécule molle. La réactivité des molécules dures est inférieure à celle des molécules molles : il est difficile aux molécules dures de donner des électrons à un accepteur. L'adsorption se produit dans la partie de la molécule où σ est élevé [13]. Dans cette étude, l'efficacité d'inhibition est élevée en raison de la faible valeur de la dureté globale (1.508eV), et de la grande valeur de la mollesse globale (0.662) (Tableau V.1). Ce résultat corrobore avec la littérature [13, 17]. Ainsi, la faible valeur d'énergie de gap (3.017) pour L_1 confirme la réactivité de la molécule L_1 avec les atomes métalliques.

L'efficacité d'inhibition est également affectée par la valeur de l'indice d'électrophilicité (ω). L'efficacité de l'inhibiteur augmente avec la diminution de la valeur de ω . Les valeurs de ω (4.687) pour le L_1 confirment les valeurs élevées du taux d'inhibition [13]. Selon Lukovits [18], la puissance de chimisorption et d'inhibition augmente avec l'élévation de la capacité de transfert d'électrons à la surface du métal. Par conséquent, si la force de la liaison fer-inhibiteur augmente, l'action inhibitrice de la corrosion due à la chimisorption est augmentée. Selon nos résultats expérimentaux, l'efficacité d'inhibition de la corrosion de L_1 est élevée. Ceci se manifeste par le nombre élevé d'électrons transférés (ΔN) qui est égal à 1.073 confirmant la bonne efficacité d'inhibition et la bonne adsorption chimique de cette base de Schiff. D'après le tableau V.1, la faible électrophilicité $\omega=4.687$ et la fraction faible de la valeur transférée des électrons $\Delta N=1.073$ pour L_1 concorde avec une bonne efficacité d'inhibition de cette base de Schiff étudiée. Le tableau V.1 montre que ΔN est positif et inférieur à 3.6 [13, 17].

L'inhibiteur peut donner des électrons au fer pour former des liaisons de coordination et résulte par conséquent des couches inhibitrices d'adsorption contre la corrosion. La valeur d'électronégativité de L_1 est égale à 3.761. Cette valeur étant inférieure à celle du fer, suggère un transfert d'électrons de l'orbitale HOMO de l'inhibiteur vers l'orbitale 3d inoccupée de Fe. Cet échange d'électrons est plus probable que celui de l'orbitale 4s occupée de Fe à LUMO de

l'inhibiteur. La valeur inférieure de χ peut être due à la haute électronégativité de l'atome d'azote sur le carbone ainsi qu'à l'existence d'un atome d'oxygène plus électronégatif dans les groupes hydroxyle de l'acide déhydroacétique. Ainsi, le flux d'électrons provenant de la base de Schiff étudiée est nettement plus favorable à une efficacité d'inhibition élevée [12].

V.2.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).

Le Potentiel Electrostatique Moléculaire (MEP) est lié à la densité électronique. Afin de déterminer les sites de réactions électrophiles et nucléophiles, le MEP a été utilisé comme un descripteur utile [19]. Nous avons utilisé la géométrie optimisée de L_1 pour déterminer ses sites réactifs pour une attaque électrophile et nucléophile. La **figure V.2** représente la cartographie des densités électroniques sur la surface L_1 . Les régions actives nucléophiles sont colorées en bleu clair et bleu tandis les couleurs rouge et jaune de la carte MEP indiquent les couleurs actives électrophiles. Dans les contours MEP, les lignes de couleur jaune et rouge présentent respectivement les régions chargées positivement et chargées négativement. Il ressort que les régions les plus riches en électrons sont principalement localisées autour des hétéroatomes et des doubles liaisons conjuguées.

Pour le composé L_1 , les sites actifs électrophiles sont centrés sur les atomes d'oxygène (O17, O32 et O34), l'azote (N19) et les doubles liaisons conjuguées du groupe naphтол. La 4-hydroxy-3- [1- (3-hydroxy-naphталène-2-ylimino) -éthyl] -6-méthyl-pyran-2-one étudiée et promue, peut chélater la surface de l'acier doux en transférant des électrons d'acide dihydroacétique et de l' amino-naphтол aux atomes de fer en formant des liaisons covalentes par un mécanisme d'adsorption chimique. La molécule L_1 agit alors sous sa forme neutre.

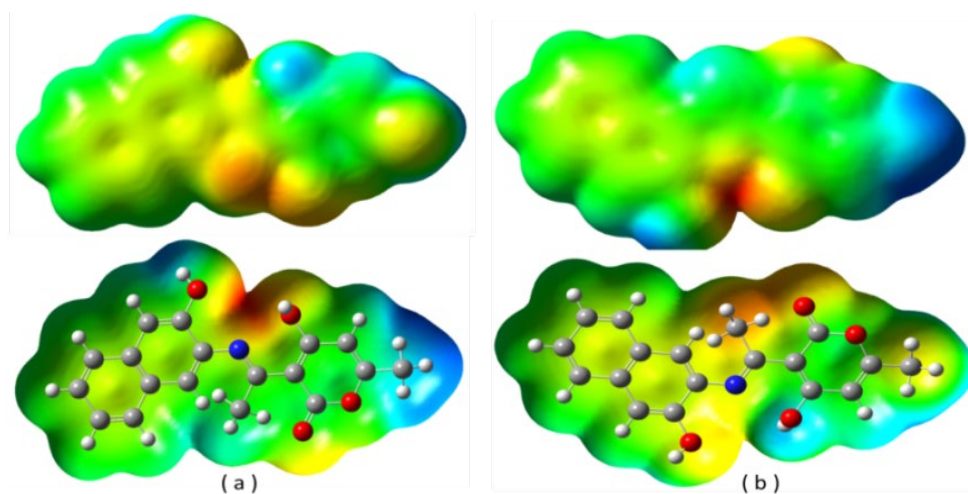


Figure V.2: Cartographie du potentiel électrostatique moléculaire d'inhibiteur L_1 ,
(a) : Vue de face et (b) Vue arrière.

V.2.3. Charges de Mulliken et analyse NBO.

Afin d'évaluer la façon dont le déplacement atomique affecte la structure électronique, les charges Mulliken ont été utilisées. Les résultats ont été présentés sur les atomes dans la structure optimisée (**Figure V.1**). Les charges atomiques effectives des populations de Mulliken présentées dans le **tableau V.2** montrent que les atomes de L_1 (N19, O30, O32 et O34) ainsi que certains atomes de carbone portent les charges les plus négatives. Ceci indique que ces atomes avec plusieurs électrons π sont les centres de charge les plus négatifs qui pourraient offrir des électrons aux atomes de Fe pour former des liaisons de coordination, et les centres de charge positifs qui peuvent accepter des électrons de l'orbitale 3d des atomes de Fe, renforçant ainsi l'interaction de l'inhibiteur et de la surface de Fe. Cela implique que L_1 a des hétéroatomes potentiels qui peuvent être adsorbés dans des centres positifs sur la surface de l'acier doux par une réaction de type donneur-accepteur [15].

L'analyse de l'orbitale de liaison naturelle (NBO) est une méthode efficace pour étudier la liaison intra et inter-moléculaire entre les orbitales remplies d'un sous-système et les orbitales vacantes d'un autre système. Les résultats de l'analyse NBO ont été résumés dans le **tableau V.2**. Il est démontré que l'azote, l'oxygène et certains atomes de carbone des cycles aminonaphtol, acide dihydroacétique ont des charges négatives. Ceci, confirme l'adsorption sur la zone de l'acier doux. Les paramètres calculés en phase gazeuse ainsi qu'en présence d'un solvant (eau) n'ont pas montré de différences importantes (**Tableau V.1**) sauf pour le moment dipolaire (μ). L'augmentation de ce paramètre lors du passage de la phase gazeuse à la phase aqueuse s'explique par la polarisation de la molécule induite par les interactions molécule-solvant. Ces résultats concordent avec les énergies de gap déterminées. Nous concluons donc que L_1 a une bonne réactivité et ceci implique une efficacité d'inhibition élevée.

Tableau V.2: Charges de Mullikan et NBO calculés pour la phase gazeuse et aqueuse des différents atomes présents dans l'inhibiteur **L₁**.

Atome	Phase gazeuse		Phase aqueuse	
	Mulliken charges	NBO charges	Mulliken charges	NBO charges
C ₁	0.044902	-0.04541	0.026846	-0.05492
C ₂	-0.108367	-0.21787	-0.122778	-0.22430
C ₃	-0.095156	-0.23517	-0.110687	-0.24018
C ₄	-0.100494	-0.23916	-0.115909	-0.24405
C ₅	-0.099139	-0.21326	-0.114837	-0.22124
C ₆	0.052043	-0.04101	0.038898	-0.04951
H ₇	0.085996	0.23735	0.110649	0.24952
H ₈	0.087294	0.23838	0.108631	0.24881
H ₉	0.087489	0.23873	0.107993	0.24869
H ₁₀	0.088317	0.23805	0.110608	0.24907
C ₁₁	-0.155628	-0.29178	-0.171384	-0.29461
C ₁₂	0.188061	0.11895	0.176270	0.10866
C ₁₃	0.328359	0.33253	0.313851	0.32004
C ₁₄	-0.179078	-0.29910	-0.186727	-0.29537
H ₁₅	0.099781	0.27664	0.118836	0.28040
H ₁₆	0.079714	0.23699	0.115498	0.25483
O ₁₇	-0.573073	-0.70595	-0.599819	-0.72737
H ₁₈	0.316298	0.49285	0.343891	0.51390
N ₁₉	-0.563629	-0.49418	-0.586650	-0.52126
C ₂₀	0.248593	0.29937	0.245641	0.30511
C ₂₁	-0.468674	-1.07423	-0.543613	-1.10580
H ₂₂	0.199702	0.35343	0.213081	0.35662
H ₂₃	0.189075	0.37185	0.226132	0.39285
H ₂₄	0.174239	0.38007	0.187703	0.38397
C ₂₅	0.278447	0.40506	0.285306	0.40820
C ₂₆	-0.161248	-0.40540	-0.170417	-0.40645
C ₂₇	0.258296	0.40380	0.265868	0.41197
C ₂₈	0.001974	-0.25134	-0.003264	-0.26602
C ₂₉	0.597968	0.80126	0.606543	0.81075
O ₃₀	-0.518979	-0.51634	-0.520737	-0.51536
H ₃₁	0.108655	0.25114	0.141587	0.26884
O ₃₂	-0.529193	-0.70084	-0.560472	-0.72291
H ₃₃	0.331877	0.51314	0.347346	0.52466
O ₃₄	-0.465246	-0.57034	-0.506846	-0.60915
C ₃₅	-0.563535	-1.20982	-0.627168	-1.21386
H ₃₆	0.268327	0.45892	0.292920	0.46663
H ₃₇	0.239468	0.43186	0.291653	0.46237
H ₃₈	0.226564	0.43081	0.265556	0.44647

V.3. Résultats du calcul théorique par DFT et mécanisme d'action de L₂.

V.3.1. Structure géométrique Orbitales moléculaires HOMO et LUMO.

Nous avons étudié par DFT l'effet des propriétés électroniques et de la structure moléculaire sur l'efficacité d'inhibition de L₂ afin de confirmer ou infirmer les résultats expérimentaux obtenus par électrochimie. Comme il est trouvé précédemment pour le composé L₁, le calcul quantique effectué, a montré que la structure optimisée, la densité de charge de Mulliken et les distributions de densité orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L₁ obtenues par la méthode B3LYP / 6-31G (d, p) (**Figure V.3**). Il est noté que la distribution de l'énergie HOMO de la molécule L₂ est répartie sur le groupe planaire naphthaldimine. Par contre celle de l'LUMO elle englobe les groupements acetylacetonate et naphthaldimine dans la molécule.

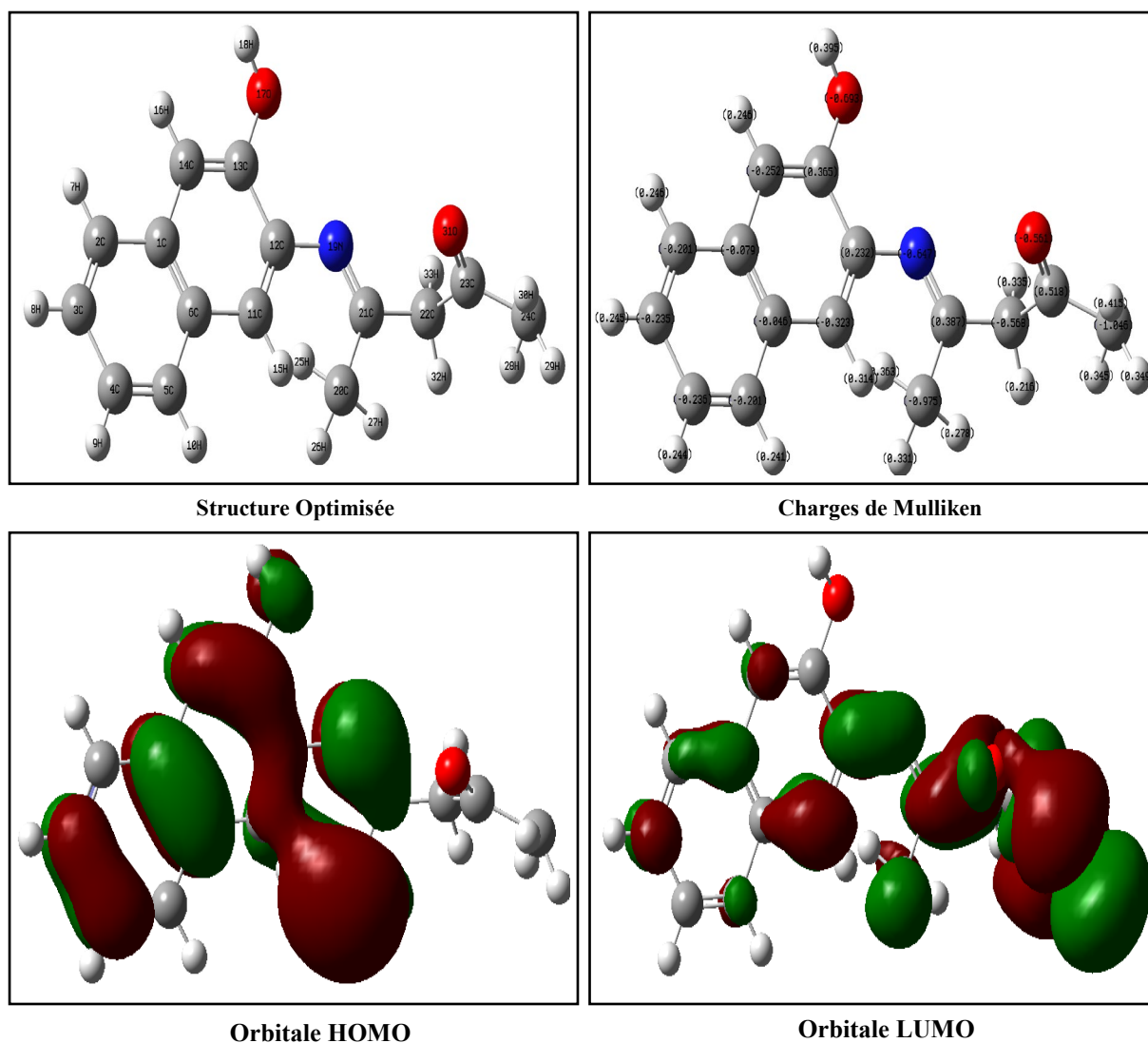


Figure V.3: Structure optimisée, Mulliken charge et la distribution de densité orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L₂ données par le B3LYP 6-31 (d, p).

Les paramètres chimiques quantiques pour la structure de L_2 neutre dans les phases gazeuse et aqueuse sont présentés au **tableau V.3**.

Tableau V.3: Paramètres chimiques quantiques calculés pour L_2 dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus en utilisant la méthode DFT selon l'ensemble de base B3LYP / 6-31G (d, p).

Paramètres quantiques	Phase gazeuse	Phase aqueuse
E_{tot} (eV)	-21111.293	-21369.377
E_{Homo} (eV)	-8.132	-5.869
E_{Lumo} (eV)	-2.029	-1.475
ΔE_{GAP} (eV)	6.103	4.393
μ (Debye)	6.045	6.592
η (eV)	3.051	2.197
σ (eV) ⁻¹	0.327	0.455
χ (eV)	5.081	3.672
ω (eV)	4.229	3.069
ΔN	0.314	0.757

Tenant compte des notions théoriques rappelées ci-dessus, il est clair que la faible valeur de ΔE trouvée pour L_2 implique une chimisorption de cette molécule inhibitrice sur la surface métallique. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus et en bonne performance avec la valeur obtenue de ΔN . D'un autre côté, la valeur élevée de $E_{\text{HOMO}}=-8.132$ de L_2 confirment l'efficacité d'inhibition élevée [12].

La faible valeur de $E_{\text{LUMO}}= -2.029$ pour L_2 indique qu'il est facile pour cette molécules de recevoir des électrons de l'orbitale d du métal [12, 15]. D'après les valeurs du **tableau V.3**, il ressort que notre inhibiteur a une grande valeur de l'énergie de gap (6.103eV). Cela confirme les résultats expérimentaux [12, 15]. Le processus d'inhibition peut suivre le même mécanisme que le premier inhibiteur L_1 . La valeur de μ_{inb} (6.045Debye) (**Tableau V.3**) dépasse la valeur de $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ (1.88Debye) [13]. Dans cette étude, l'efficacité d'inhibition est élevée en raison de la faible valeur de la dureté globale (3.051eV) et de la grande valeur de la mollesse globale (0.327) (**Tableau V.3**). Ce résultat corrobore avec la grande valeur d'énergie de gap (**6.103**) pour L_2 confirmant ainsi la réactivité de la molécule L_2 avec les atomes métalliques.

Egalement, l'indice ω (4.229) pour L_2 étant une valeur élevée et le nombre élevé d'électrons transférés (ΔN) qui est égal à 0.314, confirment la bonne efficacité d'inhibition et la bonne adsorption chimique de cette base de Schiff [13]. Le tableau V. 2 montre que ΔN est positif et inférieur à 3.6 [13, 17].

L'inhibiteur peut donner des électrons au fer pour former des liaisons de coordination et résulte par conséquent des couches inhibitrices d'adsorption contre la corrosion. La valeur d'électronégativité de la molécule inhibitrice L_2 est égale à 5.081. Ces valeurs étant inférieures à celle du fer, suggère un transfert d'électrons de l'orbitale HOMO de l'inhibiteur vers l'orbitale 3d inoccupée de Fe. Cet échange d'électrons est plus probable que celui de l'orbitale 4s occupée de Fe à LUMO de l'inhibiteur. La valeur inférieure de χ peut être due à la haute électronégativité de l'atome d'azote sur le carbone ainsi qu'à l'existence de l'atome d'oxygène très électronégatif dans l'acétylacétone.

V.3.2. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).

Le Potentiel Electrostatique Moléculaire (MEP) est utilisé afin de déterminer les sites de réactions électrophiles et nucléophiles pour L_2 . La **figure V.4** représente la cartographie des densités électronique sur la surface L_2 . Il ressort de cette figure que les régions les plus riches en électrons sont principalement localisées autour des hétéroatomes et des doubles liaisons conjuguées.

Pour le L_2 les sites actifs électrophiles sont centrés sur les atomes d'oxygène (O17, O31), l'azote (N19) et les doubles liaisons conjuguées de l'aminonaphtol ainsi que de l'acétylacétone. Le 4-(3-Hydroxy-naphthalen-2-ylimino)-pentan-2-one étudié peut chélater la surface de l'acier doux en transférant des électrons d'acétylacétone et de l'aminonaphtol aux atomes de fer en formant des liaisons covalentes par un mécanisme d'adsorption chimique.

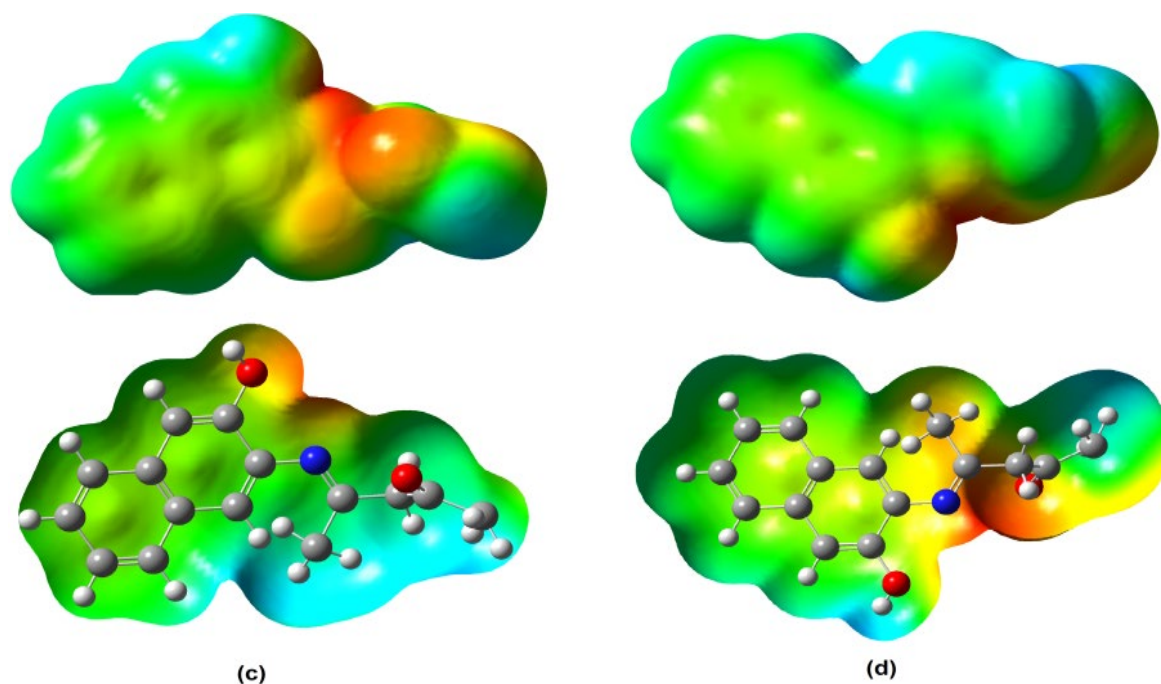


Figure V.4 : Cartographie du potentiel électrostatique moléculaire d'inhibiteur L_2 , (c) : Vue de face et (d) Vue arrière.

V.3.3. Charges de Mulliken et analyse NBO.

Les charges atomiques effectives des populations de Mulliken présentées dans le **tableau V.4** montre que L_2 coordonne le fer par les atomes (N19, O17 et O31) ainsi que certains atomes de carbone qui portent des charges négatives. Ceci indique que ces atomes avec plusieurs électrons π sont les centres de charge plus négatifs qui pourraient offrir des électrons aux atomes de Fe pour former des liaisons de coordination, et les centres de charge positifs qui peuvent accepter des électrons de l'orbitale 3d des atomes de Fe, renforçant ainsi l'interaction de l'inhibiteur et de la surface de Fe. Cela implique que L_2 possède des hétéroatomes potentiels qui peuvent être adsorbés dans des centres positifs sur la surface de l'acier doux par une réaction de type donneur-accepteur [15].

Les résultats de l'analyse NBO ont été résumés dans le **tableau V.4**. Il est démontré que l'azote, l'oxygène et certains atomes de carbone des cycles aminonaphtol, et acétylacétone ont des charges négatives. Ceci, confirme l'adsorption sur la zone de l'acier doux. Les paramètres calculés en phase gazeuse ainsi qu'en présence d'un solvant (eau) n'ont pas montré de différences importantes (**tableaux V.1 et V.2**). Ces résultats concordent avec les énergies de gap déterminées.

Tableau V.4: Charges de Mulliken et NBO calculés pour la phase gazeuse et aqueuse des différents atomes présents dans l'inhibiteur **L₂**.

Atome	Phase Gazeuse		Phase aqueuse	
	Mulliken charges	NBO charges	Mulliken charges	NBO charges
C ₁	-0.079200	-0.04296	0.027577	-0.05238
C ₂	-0.200534	-0.21619	-0.121031	-0.22345
C ₃	-0.234985	-0.23259	-0.108783	-0.23706
C ₄	-0.235831	-0.23707	-0.114370	-0.24176
C ₅	-0.200951	-0.21455	-0.113330	-0.22052
C ₆	-0.045853	-0.04160	0.042123	-0.04841
H ₇	0.245625	0.23971	0.113218	0.25100
H ₈	0.244817	0.24017	0.110899	0.24999
H ₉	0.243943	0.23996	0.110264	0.24994
H ₁₀	0.241150	0.23695	0.113240	0.25035
C ₁₁	-0.322993	-0.28362	-0.162335	-0.28392
C ₁₂	0.231986	0.12325	0.165781	0.10934
C ₁₃	0.364895	0.33604	0.316214	0.32052
C ₁₄	-0.252336	-0.29444	-0.181766	-0.28991
H ₁₅	0.313601	0.27650	0.124826	0.28158
H ₁₆	0.246139	0.23970	0.119160	0.25669
O ₁₇	-0.693286	-0.69867	-0.597996	-0.72594
H ₁₈	0.394548	0.49457	0.345400	0.51501
N ₁₉	-0.647060	-0.46900	-0.556335	-0.52124
C ₂₀	-0.974740	-1.10498	-0.553253	-1.12019
C ₂₁	0.386897	0.32652	0.266811	0.33203
C ₂₂	-0.567940	-0.54103	-0.299111	-0.54929
C ₂₃	0.517570	0.54741	0.368687	0.55746
C ₂₄	-1.046320	-1.22964	-0.652476	-1.24230
H ₂₅	0.363326	0.37032	0.227905	0.37120
H ₂₆	0.330607	0.36850	0.238578	0.39871
H ₂₇	0.278062	0.33723	0.170521	0.36129
H ₂₈	0.344776	0.41481	0.257224	0.43778
H ₂₉	0.349495	0.40693	0.264753	0.43883
H ₃₀	0.414778	0.46028	0.279683	0.46213
O ₃₁	-0.560984	-0.58117	-0.536392	-0.64407
H ₃₂	0.216133	0.22864	0.149972	0.25664
H ₃₃	0.334665	0.30000	0.184342	0.29995

V.4. Comparaison et conclusion.

Les réactions nucléophiles dans le processus d'inhibition de la corrosion par ces molécules se produisent avec des hétéroatomes et des p-électrons dans des doubles liaisons conjuguées. L'adsorption des inhibiteurs étudiés est principalement régie par le transfert d'électrons de l'HOMO de l'inhibiteur à l'orbitale métallique vide. On voit clairement que le niveau d'énergie HOMO pour :

- La molécule **L₁** est principalement répartie sur le groupe aminonaphtol planaire, l'oxygène (O32, O34) de l'acide déhydroxyacétique et l'oxygène et l'azote (O17, N19) du groupe aminonaphtol.
- La molécule **L₂** est principalement réparti sur les doubles liaisons de groupe conjugué de l'aminonaphtol, le (O17, N19) du groupe aminonaphtol et du carbonyle dans l'acétylacétone. Ces sites sont sièges de réactions nucléophiles conduisant à une chimisorption des deux bases de Schiff étudiées.

Nous concluons donc que **L₁** et **L₂** ont une bonne réactivité et ceci implique une efficacité d'inhibition élevée.

Vu les valeurs des énergies de gap, on conclue que la réactivité de **L₂** est supérieure à celle de **L₁**.

Références bibliographiques

- [1]: L.H. Madkour, S. Kaya, C. Kaya, L. Guo, J. Taiwan. Inst. Chem. Eng., 68 (2016) 461.
- [2]: Y. Wang et Y. Zuo, Corros. Sci., 118 (2017) 24.
- [3]: A.D. Becke, J. Chem. Phys., 98 (1993) 5648.
- [4]: C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev., B37 (1988) 785.
- [5]: M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci and G. Petersson, Gaussian 09, Revision A. 1, Gaussian Inc., Wallingford, CT., (2009).
- [6]: R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Shawnee Mission, KS: Semi-chem, Inc., (2009).
- [7]: R.G. Parr, R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7512.
- [8]: L.H. Madkour, K. Elroby, *J.C.S.E.*, 17 (4) (2014) 1.
- [9]: A. S. Fouda, M. A. Ismail, M. N. EL-Haddad, A. Abd Elgyed, J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. A, May (2018) – July – 8 (3) (2018) 441.
- [10]: S. Kaya C. Kaya, L. Guo, F. Kandemirli, B. Tüzün , İ. Uğurlu, L. H. Madkour, M. Saraçoğlu, J Mol Liq. 219 (2016) 497.
- [11]: Loutfy H. Madkour, S. K. Elroby, Int. J. Ind. Chem., 6 (2015) 165.
- [12]: M.V. Diamanti, E.A. Pérez Rosales, G. Raffaini , F. Ganazzoli, A. Brenna, M. Pedferri, M. Ormellese, Corros. Sci., 100 (2015) 231.
- [13]: A.S. Fouda, G.Y. Elewady, K. Shalabi, H.K. Abd El-Aziz, Rsc. Adv., 5 (2015) 36957.
- [14]: L. Feng, H. Wang, F. Wang, Electrochim. Acta., 58 (2011) 427.
- [15]: L.H. Madkour, S.K. Elroby, J.C.S.E., 17 (2014) 1466.
- [16]: B. Xu , W. Yang, Y. Liu , X. Yin , W. Gong , Y. Chen, Corros. Sci., 78 (2014) 260.
- [17]: S.Kr. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukuland, P. Banerjee, Phys. Chem. Chem. Phys., 00 (2013) 1.
- [18]: I. Lukovits, E. Klaman, F. Zucchi, Corrosion, 57 (2001) 3.
- [19]: N. Okulik, A.H. Jubert, Internet Electron. J. Mol. Des., 4 (2005) 17.
- [20]: J. Liu , D. Zhao, J.Cai, L. Shi et J Liu, Int. J. Electrochem. Sci., 11 (2016) 8758.

Conclusion générale

Les deux bases de Schiff tridentées L_1 et L_2 à savoir : le 4-hydroxy-3- [1- (3-hydroxy-naphtalène-2-ylimino) -éthyl] -6-méthyl-pyran-2-one et le 4-(3-Hydroxy-naphthalen-2-ylimino)-pentan-2-one ont été chimiquement synthétisées et caractérisées par des méthodes spectroscopiques usuelles. Deux structures cristallographiques originales de ces composés hétérocycliques ont été identifiées. Les résultats électrochimiques obtenus ont montré que L_1 et L_2 ont des caractéristiques inhibitrices importantes contre la corrosion des barres d'armatures en béton. L'efficacité d'inhibition est optimale pour la concentration de L_1 égale à $10^{-6}M$ et L_2 égale à $10^{-4}M$ et elle est supérieure dans le cas de L_2 .

Les composés L_1 et L_2 agissent comme des inhibiteurs de type cathodique. L'efficacité inhibitrice augmente avec la diminution de la concentration de L_1 et le contraire est vrai pour L_2 ceci implique que L_1 est plus favorable que le L_2 . L'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier doux dans le béton obéit à l'isotherme de Langmuir selon une chimisorption prouvée par les calculs thermodynamiques. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la température.

Les résultats trouvés par les deux méthodes électrochimiques sont concordants.

Les analyses morphologiques effectuées par photo microscopie optique, MEB et EDX des échantillons soumis à l'environnement NaCl 0.5M et après un temps d'immersion de 10 mois montrent une formation d'un dépôt adhérent qui bloc les sites d'interaction dans l'interface armature/béton.

Les calculs théoriques par DFT montrent l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés et leur pouvoir inhibiteur. Les résultats du calcul théorique corroborent avec ceux de l'analyse électrochimique.

En outre, il peut être noté à partir de l'analyse par DFT que les atomes d'oxygène et d'azote dans les structures des ligands sont les hétéroatomes appropriés pour l'interaction dans le processus de l'inhibition de la corrosion. Il a été révélé que ces sites sont les plus favorables à l'adsorption. Les résultats NBO et MEP sont en bonne concordance.

L'étude mécanique réalisée révèle une bonne résistance à la flexion et à la compression en présence de L_1 ($10^{-6}M$) et L_2 ($10^{-4}M$). Ces bases de Schiff n'affectent en aucun cas la résistance mécanique du béton.

En résumé, cette étude a confirmé le bon pouvoir inhibiteur de ces nouvelles bases de Schiff tridentées vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux dans le béton et les résultats trouvés par les différentes techniques corroborent entre eux.

Perspectives : Ces inhibiteurs organiques sont promus dans le domaine du Génie Civil.

Abréviations

La norme EN 197-1 : European Norm, norme adoptée par le Comité Européen de Normalisation

E/C : Rapport de la masse d'eau sur la masse de ciment; sans unité.

La norme NF EN 1008 : Norme Française, norme adoptée par l'AFNOR (Association française de normalisation).

La norme XP P18- 545 : Norme expérimentale.

pH : Grandeur de mesure de l'acidité et basicité ; sans unité.

MPa : Unité de mesure de pression ; Méga pascal ; 10^6 pascal ; $1\text{kg}/1\text{cm}^2$.

\emptyset : Porosité de béton ; sans unité.

V_p : Volume des pores de béton ; m^3 .

V_t : Volume total de béton ; m^3 .

D_a : le coefficient de diffusion apparent ; sans unité.

$C(x,t)$: La concentration en ions chlore, à une profondeur x au bout du temps t ; mol/litre.

C_3A : l'aluminate tricalcique.

$C_3A.CaC_{12}.10H_2O$: monochloroaluminates hydratés.

$^{\circ}\text{C}$: Degré celçusse ; unité de mesure de la température.

coll. : Collaborateurs.

Ettringite : $(Ca_3Al_2O_6, 3CaSO_4, 31 H_2O)$.

La norme AFNOR NF A 35015 : Association française de normalisation.

La norme AFNOR NF A 35016 : Association française de normalisation.

La norme ASTM D1141 : Norme de l'eau de mer artificiel.

EDMA : Eau De Mer Artificielle.

GR : Green Rouille ; rouille verte.

$t_{1/2}$: durée de demi-vie.

t_d : Temps de dépassivation.

t_f : Temps d'apparition de la première fissure.

La magnétite : (Fe_3O_4) .

La goethite : $(\alpha-FeO.OH)$.

Lalépidocrocite : $(\gamma-FeO.OH)$.

ANC : La capacité de neutralisation d'un acide (ou alcalinité).

CSH : Silicates de sodium hydraté.

NACE : National Association of Corrosion Engineers.

MFP : Monofluorophosphate de sodium.

Rct : Résistance de transfert de charge mesuré en ohm.

Abréviations

- R_p : Résistance de polarisation mesuré en ohm.
- E_{corr} : Potentiel de corrosion ; V ; Volt.
- i_{corr} : Densité du courant de corrosion. A/Cm² ; Ampère/centimètre carré.
- TSP : Na₃PO₄, 12 H₂O.
- EDX : Energie Dispersive par rayon X.
- MEB : Microscopie électronique à balayage.
- DRX : Diffraction par Rayon X.
- AMA : Inhibiteurs de corrosion à base d'alcanolamines.
- CLS : Lignosulfonate; C₂₀H₂₄CaO₁₀S₂.
- SO: Sodium oleate; C₁₇H₃₃CO₂Na.
- DFT : Théorie de Densité Fonctionnelle.
- HOMO : Orbitale Moléculaire Occupée la plus Elevée.
- LUMO : Orbitale Moléculaire Inoccupée la plus Basse.
- PGAZ : Poly glycérol azealate.
- MPOD : 9-oxodécanoate de 4-méthoxyphényl) cyclohexyl) phényle.
- DMEA : N, N'-Diméthylaminoéthanol.
- EIS : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.
- EI % : L'Efficacité d'Inhibition ou τ_{inh} (%) : taux d'inhibition.
- PANI-CSA : Polyaniline-CamphorSulfonate.
- K_{ads} : Constante d'équilibre d'adsorption.
- ΔG°_{ads} : Energie libre d'adsorption.
- EDTA-Na₂ : EthylèneDiamine Tétra Acétique Disodique.
- La norme ASTM C39 / C39M-03 : Méthode d'essai standard pour la résistance à la compression des éprouvettes de béton cylindrique.
- La norme ASTM C267-01 : // // //
- TETA : TriEthyleneTetramine.
- BIEM : réhabilitation électromagnétique bidirectionnelle.
- ECE : Extraction Electrochimique des Chlorures.
- HPMC : HydroxyPropyl MethylCellulose.
- HPMCP : Hydroxypropyl MethylCellulose Phthalate.
- HPMCAS : Hydroxypropyl Methyl Cellulose Acetate Succinate.
- PVP : Polyvinylpyrrolidone.
- MD : Dynamique Moléculaire.

Abréviations

LEIMCR : Laboratoire d'Electrochimie d'Ingénierie, Moléculaire et Catalyse Redox.

CCM : Chromatographie sur Couche Mince.

R_f : Rapport Frontal ou Rétention Frontale.

d_{sub} : distance parcourue par le composé.

d_{sol} : distance parcourue par le solvant.

UV : Spectroscopie Ultra violé Visible.

IR : Spectroscopie d'absorption infrarouge.

E_i : potentiel initial (volt).

v : vitesse de balayage (V/s).

t : temps (s).

i_p^c, i_p^a : Densité de Courants des pics cathodique et anodique.

E_p^c, E_p^a : Potentiels des pics cathodique et anodique.

$E_{p1/2}^c, E_{p1/2}^a$: Potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

i_a, i_c : Densité de Courants cathodique et anodique.

n : nombre d'électrons échangés.

F : Faraday=96500.

v_a : Vitesse d'oxydation (V/s).

v_c : Vitesse de réduction (V/s).

K_a et K_c : Constantes.

$C_{ox,s}$: Concentration de l'espèce qui s'oxyde.

$C_{red,s}$: Concentration de l'espèce qui se réduit.

$\Delta G_a^*, \Delta G_c^*$: Enthalpies libres d'activation des réactions partielles anodiques et cathodiques.

$\Delta \phi$: Différence de potentiel de la double couche.

$\Delta G_{a,ch}^*, \Delta G_{c,ch}^*$: Enthalpies libres d'activation chimique.

α : Coefficient de transfert de charge.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température.

η : la surtention ($\eta = E - E_{rev}$).

β_a et β_c : Coefficients de Tafel anodique et cathodique; Pente anodique et cathodique de Tafel.

C_{dl} : Capacité de la double couche.

Z_f : Impédance faradique.

R_e : Résistance de l'électrolyte.

Abréviations

Z_w : Impédance de Warburg.

Z : Impédance générale.

i_f : Courant Faradique.

DHA : Acide déhydroacétique.

WE : Electrode de Travail.

AE : Electrode Auxiliaire.

RE : Electrode de Référence.

OCP : Potentiel à Circuit Ouvert.

la norme ISO 679: 2009 : fournie par la Société du Littoral.

L_1 : 4-hydroxy -3- [1- (3-hydroxy-naphtalén-2-ylimino) -éthyl] -6-méthyl-pyran-2-one.

L_2 : 4-(3-Hydroxy- naphthalen-2-ylimino)-pentan-2-one.

DMSO :Diméthylsulfoxyde.

t_{imm} : Temps d'immersion.

ECS : Electrode à Calomel Saturé (Hg/Hg₂Cl₂/KCl).

τ_{corr} : Taux de corrosion en ; profondeur/temps.

R_d : Résistance de couche diffusion.

CPE : Élément de phase constant.

$R_{béton}$: Résistance extérieure du béton.

$C_{béton}$: Capacité proposée pour le béton.

θ : Degré de couverture de surface ; Taux de recouvrement de la surface.

ΔS_a : Entropie d'activation.

ΔH_a :Enthalpie d'activation.

h :Constante de Planck.

N : Nombre d'Avogadro.

C_{inh} : Concentration en inhibiteur.

X : Élément chimique.

E_a : Energie d'activation.

E_{Fe+H_2O} : Energie de la surface du fer avec les molécules de H₂O.

MEP : Potentiel électrostatique moléculaire.

NBO : Orbitale de liaison naturelle.

R^2 : Coefficient de corrélation.

ΔE_{gap} : Energie du gap ($E_{HOMO}-E_{LUMO}$).

ΔN : Fraction ou nombre d'électrons transférés.

Abréviations

μ : Moment dipolaire.

χ : Electronégativité.

η : Dureté globale.

σ : Mollesse.

ω : Indice d'électrophilicité.

A : Affinité électronique.

I : Le potentiel d'ionisation.

AE: Analyse élémentaire.

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1: Evolution de la composition de la phase interstitielle aqueuse [28].

Figure I.2: Diagramme de K. TUUTTI (t_d date de dépassivation, t_f date d'apparition de la première fissure) [68].

Figure I.3: Adsorption physique des ions à la surface de la couche passive.

Figure I.4: Adsorption chimique conduisant à l'amincissement de la couche passive.

Figure I.5: Diffusion des ions dans la couche passive.

Figure I.6: Apparition de fissures par formation d'oxydes et hydroxyde à l'interface passive-fer.

Figure I.7: Processus de corrosion par les chlorures.

Figure I.8: Formation d'une base de Schiff.

Chapitre II

Figure II.1: Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.

Figure II.2: Courbe de Tafel.

Figure II.3: Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Figure II.4: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

Figure II.5 : Diagramme d'impédance pour un système électrochimique équivalent au circuit de Randels.

Figure II.6: Circuit équivalent d'une cellule électrochimique.

Figure II.7: Représentation de Bode.

Figure II.8: Moule d'échantillon de béton.

Figure II.9: Chambre climatique.

Figure II.10: Appareil de mesure de la contrainte mécanique.

Chapitre III

Figure III.1: Spectre IR de L_1 .

Figure II.2: Liaison hydrogène intramoléculaire dans l'unité asymétrique de L_1 .

Figure III.3: Cellule unitaire de L_1 avec les liaisons hydrogène inter et intramoléculaires.

Figure III.4: Chaîne chirale de L_1 formée par les liaisons $O-H \cdots O-H$.

Figure III.5: Réseau ondulé 3D de L_1 .

Liste des Figures

Figure III.6: Spectre IR de L_2 .

Figure III.7: Structure cristallographique du ligand L_2 .

Figure III.8: Représentation de l'interaction intramoléculaire et intermoléculaire par liaison d'hydrogène présente dans le cristal L_2 .

Figure III.9: Représentation de la maille élémentaire de la structure du ligand L_2 .

Figure III.10: Réseau cristallin de L_2 selon l'axe ob.

Figure III.11: Chaîne chirale de L_2 formée par les liaisons $O-H \cdots O-H$.

Figure III.12: Vue sur différents plans de l'empilement de la structure L_2 :

a) Plan a (100), b) Plan b (010) et c) Plan c (001).

Chapitre IV

Figure IV.1: Courbes de Tafel pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en absence et en présence de différentes concentrations de L_1 en milieu extérieur NaCl 0.5M à $t=28$ jours, $T=30^\circ C$.

Figure IV.2: Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans le béton en fonction du temps d'immersion et de différentes concentrations de L_1 en milieu extérieur NaCl 0.5M.

Figure IV.3: Courbes de Tafel pour la corrosion de l'acier doux dans le béton dans 0.5M NaCl en absence (a) et en présence (b) de $10^{-6}M$ de L_1 à différentes températures.

Figure IV.4: Diagrammes de Nyquist pour l'acier doux dans le béton immergé dans NaCl 0.5M en l'absence et en présence de différentes concentrations de L_1 à $t=28$ jours, $T=30^\circ C$.

Figure IV.5: Tracés de Bode (a) et d'angle de phase (b) pour l'acier doux dans le béton en NaCl 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations de L_1 à $t=28$ jours, $T=30^\circ C$.

Figure IV.6: Circuit électrochimique équivalent représentant l'interface acier/béton.

Figure IV.7 : Isothermes de Langmuir(a), Temkin (b) et Freundlich (c) pour la corrosion de l'acier doux dans le béton immergé dans NaCl 0.5M pour $t=28$ jours à différentes concentrations de L_1 .

Figure IV.8: Courbes d'Arrhenius pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en milieu NaCl 0.5M, $t=28$ jours avec différentes concentrations de L_1 et à différentes Températures.

Figure IV.9: $\ln(i_{corr}/T)=f(T^{-1})$ pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en milieu NaCl 0.5M, $t=28$ jours à différentes concentrations de L_1 et à différentes températures.

Figure IV.10: Courbes de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en absence et en présence de différentes concentrations de L_2 en

Liste des Figures

milieu NaCl 0.5M.

- Figure IV.11 :** Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans le béton en fonction du temps d'immersion et de différentes concentrations de L_2 en milieu extérieur NaCl 0.5M.
- Figure IV.12:** Evolution de la résistance de polarisation de l'acier doux dans le béton en fonction du temps d'immersion et de différentes concentrations de L_2 en milieu extérieur NaCl 0.5M.
- Figure IV.13:** Courbes de Tafel pour la corrosion de l'acier doux dans le béton dans 0.5M NaCl en absence (a) et en présence (b) de 10^{-4} M de L_2 à différentes températures.
- Figure IV.15 :** Tracés de Nyquist pour l'acier doux dans le béton en NaCl 0.5M en l'absence et en présence de différentes concentrations de L_2 à $t=28$ jours, $T=30^\circ\text{C}$.
- Figure IV.16:** Tracés de Bode (a) et d'angle de phase (b) pour l'acier doux dans le béton en milieu NaCl 0.5M en l'absence et en présence de différentes concentrations de L_2 à $t=28$ jours, $T=30^\circ\text{C}$.
- Figure IV.17:** Isothermes de Langmuir(a), de Temkin (b) et de Freundlich (c) pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en milieu NaCl 0.5M pour $t=28$ jours et $T=30^\circ\text{C}$ pour différentes concentrations de L_2 .
- Figure IV.18:** Tracés d'Arrhenius pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en NaCl 0.5M, $t=28$ jours sans et avec différentes concentrations de L_2 et à différentes températures
- Figure IV.19:** Tracés de l'énergie d'état de transition pour la corrosion de l'acier doux dans le béton en NaCl 0.5M, $t=28$ jours sans et avec différentes concentrations de L_2 et à différentes températures.
- Figure IV.20:** Variation de EI% en fonction de C_{inhib} de L_1 et L_2 , à $T= 30^\circ\text{C}$ et $t_{\text{imm}}=28$ jours.
- Figure IV.21:** Variation de EI% en fonction de C_{inhib} de L_1 et L_2 , à $T= 40^\circ\text{C}$ et $t_{\text{imm}}=28$ jours.
- Figure IV.22:** Variation de EI% en fonction de C_{inhib} de L_1 et L_2 , à $T= 50^\circ\text{C}$ et $t_{\text{imm}}=28$ jours.
- Figure IV.23:** Variation de EI% en fonction de C_{inhib} de L_1 et L_2 , à $T= 60^\circ\text{C}$ et $t_{\text{imm}}=28$ jours.
- Figure IV.24:** Micrographie obtenues par MEB de l'acier doux dans le béton: (a) Béton seul, (b) avec $L_1 10^{-6}\text{M}$, (c) avec $L_2 10^{-4}\text{M}$, après un temps d'immersion $t= 10$ mois dans un environnement de NaCl 0.5M.
- Figure IV.25:** Spectre EDX de la surface d'acier doux dans le béton seul immergé dans un environnement de NaCl 0.5M, $t=10$ mois.
- Figure IV.26:** Spectre EDX de la surface d'acier doux avec $L_1 10^{-6}\text{M}$ dans le béton immergé dans un environnement de NaCl 0.5M, $t=10$ mois.
- Figure IV.27:** Spectre EDX de la surface d'acier doux avec $L_2 10^{-4}\text{M}$ dans le béton immergé un environnement de NaCl 0.5M, $t=10$ mois.

Liste des Figures

Figure IV.28: Micrographies optiques d'acier doux dans le béton : (a) Béton seul, (b) avec L_1 $10^{-6}M$, (c) avec L_2 $10^{-4}M$, après un temps immersion $t= 10$ mois dans un environnement NaCl 0.5M.

Chapitre V

Figure V.1: Structure optimisée, Mulliken charge et la distribution de densité orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L_1 données par le B3LYP / 6-31 (d, p).

Figure V.2: Cartographie du potentiel électrostatique moléculaire d'inhibiteur L_1 , (a) : Vue de face et (b) Vue arrière.

Figure V.3: Structure optimisée, Mulliken charge et la distribution de densité orbitale moléculaire de frontière (HOMO et LUMO) de L_2 données par le B3LYP 6-31 (d, p).

Figure V.4: Cartographie du potentiel électrostatique moléculaire d'inhibiteur L_2 , (c) : Vue de face et (d) Vue arrière.

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Probabilité de corrosion en fonction de la résistivité [45].

Tableau I.2: Composition chimique de l'acier utilisé dans un béton armé [47].

Tableau I.3: Composition chimique de l'eau de mer selon la norme ASTM D1141 [50].

Tableau I.4: Quelques inhibiteurs bases de Schiff étudiés au laboratoire LEIMCR.

Chapitre II

Tableau II.1: Composition chimique du ciment.

Chapitre III

Tableau III.1: Résultats de la microanalyse.

Tableau III.2: Données cristallographiques, de raffinement et de collecte de L_1 .

Tableau III.3: Longueurs et angles des liaisons sélectionnées (Å), (°) de L_1 .

Tableau III.4: Paramètres des liaisons hydrogène (Å, °).

Tableau III.5: Données cristallographiques, de raffinement et de collecte de L_2 .

Tableau III.6 : Longueurs et angles des liaisons sélectionnées (Å), (°) de L_2

Tableau III.7: Valeurs des liaisons d'hydrogène.

Tableau III. 8: Distances et angles des liaisons observées dans L_2 .

Chapitre IV

Tableau IV.1: Paramètres obtenus par polarisation potentiodynamique de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_1 à $T=30^\circ\text{C}$ dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

Tableau IV.2: Paramètres obtenus par polarisation potentiodynamique de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_1 et différentes températures dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

Tableau IV.3: Paramètres obtenus par impedancemetrie de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_1 à $T=30^\circ\text{C}$ dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

Tableau IV.4: Paramètres obtenus par impédancemétrie de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_1 et à différentes températures dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

Tableau IV.5: Paramètres thermodynamiques pour L_1 à différentes températures.

Tableau IV.6 : Paramètres d'activation pour l'adsorption de L_1 sur la surface d'acier doux

Liste des Tableaux

enrobé dans le béton et immergé dans NaCl 0.5M.

Tableau IV.7: Caractéristiques électrochimiques de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_2 à $T=30^\circ\text{C}$ dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

Tableau IV.8: Paramètres obtenus par polarisation potentiodynamique de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_2 et différentes températures dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

Tableau IV.9: Paramètres obtenus par impédancemétrie de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_2 à $T=30^\circ\text{C}$ dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

Tableau IV.10: Paramètres obtenus par impédancemétrie de l'acier doux dans le béton sans et avec différentes concentrations de L_2 et à différentes températures dans un milieu extérieur NaCl 0.5M.

Tableau IV.11: Paramètres thermodynamiques pour L_2 à différentes températures.

Tableau IV.12: Paramètres d'activation pour l'adsorption de L_2 sur la surface d'acier doux.

Tableau IV.13: Pourcentages des éléments obtenus par EDX de la surface d'acier doux dans le béton immergé dans un environnement de NaCl 0.5M, $t=10$ mois.

Tableau IV.14: Pourcentages des éléments obtenus par EDX de la surface d'acier doux dans le béton + 10^{-6}M de L_1 immergé dans un environnement de NaCl 0.5M, $t=10$ mois.

Tableau IV.15: Pourcentages des éléments obtenus par EDX de la surface d'acier doux dans le béton + 10^{-4}M de L_2 immergé dans un environnement de NaCl 0.5M, $t=10$ mois.

Tableau IV.16: Résistances mécaniques des échantillons de béton immergées dans NaCl 0.5M en fonction du temps d'immersion et de la concentration de L_1 et L_2 .

Chapitre V

Tableau V.1: Paramètres chimiques quantiques calculés pour L_1 dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus en utilisant la méthode DFT selon l'ensemble de base B3LYP/6-31G (d, p).

Tableau V.2: Charges de Mullikan et NBO calculés pour la phase gazeuse et aqueuse des différents atomes présents dans l'inhibiteur L_1 .

Tableau V.3: Paramètres chimiques quantiques calculés pour L_2 dans la phase gazeuse et aqueuse obtenus en utilisant la méthode DFT selon l'ensemble de base B3LYP / 6-31G (d, p).

Tableau V.4: Charges de Mullikan et NBO calculés pour la phase gazeuse et aqueuse des différents atomes présents dans l'inhibiteur L_2 .

Liste des Schémas

Chapitre I

/

Chapitre II

Schéma II.1: Echantillon de béton contenant une barre d'acier doux immergé dans NaCl 0.5M.

Chapitre III

Schéma III.1: Synthèse du 4-hydroxy-3- [1- (3-hydroxy-naphtalén-2-ylimino) -éthyl] -6 méthyl-pyran-2-one (**L₁**).

Schéma III.2: Synthèse du 4-(3-Hydroxy-naphthalen-2-ylimino)-pentan-2-one (**L₂**).

Chapitre IV

/

Chapitre V

/

Fichier Sif L₁

data_jpgjpg110322

```
_audit_creation_method      SHELXL-97
_chemical_name_systematic
;
?
;
_chemical_name_common       ?
_chemical_melting_point     ?
_chemical_formula_moiety    'C18 H15 N O4'
_chemical_formula_sum
'C18 H15 N O4'
_chemical_formula_weight    309.31
```

```
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
'C' 'C' 0.0033 0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'H' 'H' 0.0000 0.0000
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'N' 'N' 0.0061 0.0033
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
```

```
_symmetry_cell_setting      'Monoclinic'
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 21/c '
_symmetry_space_group_name_Hall '-P 2ybc '
```

```
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x, y+1/2, -z+1/2'
'-x, -y, -z'
'x, -y-1/2, z-1/2'
```

```
_cell_length_a              13.6649(6)
_cell_length_b              7.2010(2)
_cell_length_c              14.5552(5)
_cell_angle_alpha           90.00
_cell_angle_beta            94.844(2)
_cell_angle_gamma           90.00
_cell_volume                 1427.13(9)
_cell_formula_units_Z       4
```

Fichier Sif L₁

```
_cell_measurement_temperature 173(2)
_cell_measurement_reflns_used 4871
_cell_measurement_theta_min 0.998
_cell_measurement_theta_max 27.485

_exptl_crystal_description 'prism'
_exptl_crystal_colour 'pale yellow'
_exptl_crystal_size_max 0.50
_exptl_crystal_size_mid 0.40
_exptl_crystal_size_min 0.35
_exptl_crystal_density_meas ?
_exptl_crystal_density_diffn 1.440
_exptl_crystal_density_method 'not measured'
_exptl_crystal_F_000 648
_exptl_absorpt_coefficient_mu 0.103
_exptl_absorpt_correction_type 'none'
_exptl_absorpt_correction_T_min ?
_exptl_absorpt_correction_T_max ?
_exptl_absorpt_process_details ?

_exptl_special_details
;
?
;

_diffn_ambient_temperature 173(2)
_diffn_radiation_wavelength 0.71073
_diffn_radiation_type 'MoK $\alpha$ '
_diffn_radiation_source 'sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator 'graphite'
_diffn_measurement_device_type 'KappaCCD'
_diffn_measurement_method 'phi and omega scans'
_diffn_detector_area_resol_mean ?
_diffn_standards_number ?
_diffn_standards_interval_count ?
_diffn_standards_interval_time ?
_diffn_standards_decay_% ?
_diffn_reflns_number 8340
_diffn_reflns_av_R_equivalents 0.0683
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI 0.0503
_diffn_reflns_limit_h_min -16
_diffn_reflns_limit_h_max 17
_diffn_reflns_limit_k_min -9
_diffn_reflns_limit_k_max 8
_diffn_reflns_limit_l_min -14
_diffn_reflns_limit_l_max 18
_diffn_reflns_theta_min 1.50
_diffn_reflns_theta_max 27.46
_reflns_number_total 3256
_reflns_number_gt 2678
```

Fichier Sif L₁

```
_reflns_threshold_expression    I>2sigma(I)

_computing_data_collection      'Collect (Nonius B.V., 1998)'
_computing_cell_refinement      'Denzo (Nonius B.V., 1998)'
_computing_data_reduction       'Denzo (Nonius B.V., 1998)'
_computing_structure_solution   'SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_molecular_graphics   'PLATON 98 (Spek, 1998)'
_computing_publication_material 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'

_refine_special_details
;
Refinement of F2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and
goodness of fit S are based on F2, conventional R-factors R are based
on F, with F set to zero for negative F2. The threshold expression of
F2 > 2sigma(F2) is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is
not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based
on F2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-
factors based on ALL data will be even larger.
;

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type          full
_refine_ls_weighting_scheme     calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[s2(Fo2)+(0.0889P)2+0.2255P] where P=(Fo2+2Fc2)/3'
_atom_sites_solution_primary    direct
_atom_sites_solution_secondary  difmap
_atom_sites_solution_hydrogens  geom
_refine_ls_hydrogen_treatment   mixed
_refine_ls_extinction_method    none
_refine_ls_extinction_coef      ?
_refine_ls_number_reflns        3256
_refine_ls_number_parameters    218
_refine_ls_number_restraints    0
_refine_ls_R_factor_all         0.0589
_refine_ls_R_factor_gt          0.0469
_refine_ls_wR_factor_ref        0.1475
_refine_ls_wR_factor_gt         0.1326
_refine_ls_goodness_of_fit_ref  1.071
_refine_ls_restrained_S_all     1.071
_refine_ls_shift/su_max         0.000
_refine_ls_shift/su_mean        0.000

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_type_symbol
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
```

Fichier Sif L₁

_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
C1 C 0.40892(10) 0.04710(19) 0.65895(9) 0.0205(3) Uani 1 1 d . . .
C2 C 0.31126(10) 0.04097(19) 0.67341(9) 0.0216(3) Uani 1 1 d . . .
H2 H 0.2647 0.0034 0.6248 0.026 Uiso 1 1 calc R . .
C3 C 0.27902(10) 0.09012(18) 0.76015(10) 0.0214(3) Uani 1 1 d . . .
C4 C 0.17813(11) 0.0956(2) 0.77629(10) 0.0264(3) Uani 1 1 d . . .
H4 H 0.1299 0.0628 0.7281 0.032 Uiso 1 1 calc R . .
C5 C 0.14935(11) 0.1475(2) 0.86045(11) 0.0303(4) Uani 1 1 d . . .
H5 H 0.0814 0.1530 0.8698 0.036 Uiso 1 1 calc R . .
C6 C 0.21957(12) 0.1927(2) 0.93303(11) 0.0298(3) Uani 1 1 d . . .
H6 H 0.1989 0.2264 0.9914 0.036 Uiso 1 1 calc R . .
C7 C 0.31792(11) 0.1886(2) 0.92018(10) 0.0260(3) Uani 1 1 d . . .
H7 H 0.3648 0.2186 0.9699 0.031 Uiso 1 1 calc R . .
C8 C 0.34997(10) 0.13977(18) 0.83319(9) 0.0213(3) Uani 1 1 d . . .
C9 C 0.45059(10) 0.14549(18) 0.81663(9) 0.0217(3) Uani 1 1 d . . .
H9 H 0.4981 0.1806 0.8649 0.026 Uiso 1 1 calc R . .
C10 C 0.48021(10) 0.10095(18) 0.73173(9) 0.0199(3) Uani 1 1 d . . .
C11 C 0.66407(10) 0.09856(18) 0.75036(9) 0.0202(3) Uani 1 1 d . . .
C12 C 0.66987(11) 0.0312(2) 0.84765(10) 0.0246(3) Uani 1 1 d . . .
H12A H 0.6719 0.1378 0.8896 0.037 Uiso 1 1 calc R . .
H12B H 0.7294 -0.0435 0.8603 0.037 Uiso 1 1 calc R . .
H12C H 0.6121 -0.0449 0.8569 0.037 Uiso 1 1 calc R . .
C13 C 0.74879(10) 0.13152(19) 0.70080(9) 0.0213(3) Uani 1 1 d . . .
C14 C 0.84455(11) 0.1399(2) 0.75073(10) 0.0251(3) Uani 1 1 d . . .
C15 C 0.91602(11) 0.1907(2) 0.60655(10) 0.0276(3) Uani 1 1 d . . .
C16 C 0.82855(11) 0.1927(2) 0.55831(10) 0.0253(3) Uani 1 1 d . . .
H16 H 0.8249 0.2134 0.4937 0.030 Uiso 1 1 calc R . .
C17 C 0.73990(10) 0.16411(19) 0.60286(10) 0.0219(3) Uani 1 1 d . . .
C18 C 1.01213(12) 0.2244(3) 0.56797(12) 0.0419(4) Uani 1 1 d . . .
H18A H 1.0008 0.2575 0.5026 0.063 Uiso 1 1 calc R . .
H18B H 1.0522 0.1115 0.5742 0.063 Uiso 1 1 calc R . .
H18C H 1.0465 0.3262 0.6017 0.063 Uiso 1 1 calc R . .
N1 N 0.57682(9) 0.11950(16) 0.70415(8) 0.0208(3) Uani 1 1 d . . .
O1 O 0.44611(8) 0.00918(15) 0.57769(7) 0.0264(3) Uani 1 1 d . . .
O2 O 0.86505(8) 0.13488(18) 0.83342(7) 0.0366(3) Uani 1 1 d . . .
O3 O 0.92588(7) 0.16059(16) 0.69934(7) 0.0305(3) Uani 1 1 d . . .
O4 O 0.65808(7) 0.16964(15) 0.55491(7) 0.0257(3) Uani 1 1 d . . .
H1 H 0.4014(16) -0.043(3) 0.5356(15) 0.048(6) Uiso 1 1 d . . .
H1N H 0.5872(14) 0.139(2) 0.6403(13) 0.034(5) Uiso 1 1 d . . .

loop_
_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11

Fichier Sif L₁

```
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_23
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_12
C1 0.0220(7) 0.0193(6) 0.0208(7) 0.0001(5) 0.0045(5) 0.0015(5)
C2 0.0188(7) 0.0220(7) 0.0240(7) -0.0007(5) 0.0014(5) -0.0012(5)
C3 0.0197(7) 0.0179(6) 0.0269(7) 0.0018(5) 0.0042(5) 0.0010(5)
C4 0.0198(7) 0.0286(7) 0.0314(8) 0.0015(6) 0.0044(6) 0.0002(6)
C5 0.0221(7) 0.0330(8) 0.0373(9) 0.0015(6) 0.0114(6) 0.0021(6)
C6 0.0302(8) 0.0321(8) 0.0287(7) -0.0013(6) 0.0128(6) 0.0032(7)
C7 0.0265(7) 0.0268(7) 0.0255(7) -0.0021(5) 0.0063(6) -0.0002(6)
C8 0.0221(7) 0.0180(6) 0.0243(7) 0.0002(5) 0.0061(5) -0.0007(5)
C9 0.0209(7) 0.0209(6) 0.0234(7) -0.0022(5) 0.0025(5) -0.0016(5)
C10 0.0171(6) 0.0177(6) 0.0253(7) 0.0002(5) 0.0052(5) -0.0008(5)
C11 0.0203(7) 0.0175(6) 0.0233(7) -0.0029(5) 0.0036(5) 0.0006(5)
C12 0.0245(7) 0.0253(7) 0.0244(7) 0.0023(5) 0.0045(5) 0.0007(6)
C13 0.0187(7) 0.0219(7) 0.0234(7) -0.0018(5) 0.0035(5) 0.0002(5)
C14 0.0192(7) 0.0300(8) 0.0264(7) -0.0006(5) 0.0047(5) -0.0006(6)
C15 0.0228(7) 0.0333(8) 0.0277(7) -0.0011(6) 0.0071(6) -0.0014(6)
C16 0.0232(7) 0.0301(7) 0.0232(7) -0.0010(5) 0.0055(5) -0.0020(6)
C17 0.0216(7) 0.0198(6) 0.0247(7) -0.0024(5) 0.0036(5) -0.0005(5)
C18 0.0240(8) 0.0661(12) 0.0367(9) 0.0010(8) 0.0094(7) -0.0071(8)
N1 0.0174(6) 0.0247(6) 0.0209(6) -0.0006(4) 0.0047(4) -0.0011(5)
O1 0.0211(5) 0.0378(6) 0.0206(5) -0.0045(4) 0.0039(4) 0.0005(5)
O2 0.0231(6) 0.0603(8) 0.0260(6) 0.0016(5) 0.0006(4) -0.0021(5)
O3 0.0185(5) 0.0459(7) 0.0274(6) 0.0009(5) 0.0039(4) -0.0002(5)
O4 0.0192(5) 0.0352(6) 0.0226(5) -0.0010(4) 0.0015(4) -0.0018(4)
```

_geom_special_details

;

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

;

loop_

_geom_bond_atom_site_label_1

_geom_bond_atom_site_label_2

_geom_bond_distance

_geom_bond_site_symmetry_2

_geom_bond_publ_flag

C1 O1 1.3540(16) . ?

C1 C2 1.3692(19) . ?

C1 C10 1.4308(19) . ?

C2 C3 1.4168(19) . ?

C2 H2 0.9500 . ?

Fichier Sif L₁

C3 C4 1.4185(19) . ?
C3 C8 1.423(2) . ?
C4 C5 1.370(2) . ?
C4 H4 0.9500 . ?
C5 C6 1.404(2) . ?
C5 H5 0.9500 . ?
C6 C7 1.373(2) . ?
C6 H6 0.9500 . ?
C7 C8 1.4185(19) . ?
C7 H7 0.9500 . ?
C8 C9 1.4164(19) . ?
C9 C10 1.3705(19) . ?
C9 H9 0.9500 . ?
C10 N1 1.4182(17) . ?
C11 N1 1.3271(17) . ?
C11 C13 1.4346(19) . ?
C11 C12 1.4927(19) . ?
C12 H12A 0.9800 . ?
C12 H12B 0.9800 . ?
C12 H12C 0.9800 . ?
C13 C17 1.4396(19) . ?
C13 C14 1.443(2) . ?
C14 O2 1.2129(18) . ?
C14 O3 1.3991(17) . ?
C15 C16 1.334(2) . ?
C15 O3 1.3631(18) . ?
C15 C18 1.491(2) . ?
C16 C17 1.4364(19) . ?
C16 H16 0.9500 . ?
C17 O4 1.2677(17) . ?
C18 H18A 0.9800 . ?
C18 H18B 0.9800 . ?
C18 H18C 0.9800 . ?
N1 H1N 0.962(19) . ?
O1 H1 0.91(2) . ?

loop_

_geom_angle_atom_site_label_1
_geom_angle_atom_site_label_2
_geom_angle_atom_site_label_3
_geom_angle
_geom_angle_site_symmetry_1
_geom_angle_site_symmetry_3
_geom_angle_publ_flag
O1 C1 C2 124.78(12) . . ?
O1 C1 C10 114.78(12) . . ?
C2 C1 C10 120.42(12) . . ?
C1 C2 C3 120.63(12) . . ?
C1 C2 H2 119.7 . . ?
C3 C2 H2 119.7 . . ?

Fichier Sif L₁

C2 C3 C4 122.29(13) .. ?
C2 C3 C8 119.02(12) .. ?
C4 C3 C8 118.67(13) .. ?
C5 C4 C3 120.81(14) .. ?
C5 C4 H4 119.6 .. ?
C3 C4 H4 119.6 .. ?
C4 C5 C6 120.43(14) .. ?
C4 C5 H5 119.8 .. ?
C6 C5 H5 119.8 .. ?
C7 C6 C5 120.48(14) .. ?
C7 C6 H6 119.8 .. ?
C5 C6 H6 119.8 .. ?
C6 C7 C8 120.44(14) .. ?
C6 C7 H7 119.8 .. ?
C8 C7 H7 119.8 .. ?
C9 C8 C7 121.47(13) .. ?
C9 C8 C3 119.36(12) .. ?
C7 C8 C3 119.14(13) .. ?
C10 C9 C8 120.76(13) .. ?
C10 C9 H9 119.6 .. ?
C8 C9 H9 119.6 .. ?
C9 C10 N1 125.87(12) .. ?
C9 C10 C1 119.77(12) .. ?
N1 C10 C1 114.07(11) .. ?
N1 C11 C13 117.07(12) .. ?
N1 C11 C12 119.41(12) .. ?
C13 C11 C12 123.39(12) .. ?
C11 C12 H12A 109.5 .. ?
C11 C12 H12B 109.5 .. ?
H12A C12 H12B 109.5 .. ?
C11 C12 H12C 109.5 .. ?
H12A C12 H12C 109.5 .. ?
H12B C12 H12C 109.5 .. ?
C11 C13 C17 121.38(12) .. ?
C11 C13 C14 119.31(12) .. ?
C17 C13 C14 119.27(13) .. ?
O2 C14 O3 113.98(13) .. ?
O2 C14 C13 128.46(14) .. ?
O3 C14 C13 117.55(12) .. ?
C16 C15 O3 122.17(13) .. ?
C16 C15 C18 125.34(15) .. ?
O3 C15 C18 112.48(13) .. ?
C15 C16 C17 120.86(14) .. ?
C15 C16 H16 119.6 .. ?
C17 C16 H16 119.6 .. ?
O4 C17 C16 119.02(13) .. ?
O4 C17 C13 123.16(13) .. ?
C16 C17 C13 117.81(13) .. ?
C15 C18 H18A 109.5 .. ?
C15 C18 H18B 109.5 .. ?

Fichier Sif L₁

H18A C18 H18B 109.5 . . ?
C15 C18 H18C 109.5 . . ?
H18A C18 H18C 109.5 . . ?
H18B C18 H18C 109.5 . . ?
C11 N1 C10 131.60(12) . . ?
C11 N1 H1N 107.9(12) . . ?
C10 N1 H1N 120.3(12) . . ?
C1 O1 H1 113.1(13) . . ?
C15 O3 C14 122.01(12) . . ?

loop_

_geom_torsion_atom_site_label_1
_geom_torsion_atom_site_label_2
_geom_torsion_atom_site_label_3
_geom_torsion_atom_site_label_4
_geom_torsion
_geom_torsion_site_symmetry_1
_geom_torsion_site_symmetry_2
_geom_torsion_site_symmetry_3
_geom_torsion_site_symmetry_4
_geom_torsion_publ_flag
O1 C1 C2 C3 -177.52(13) ?
C10 C1 C2 C3 0.8(2) ?
C1 C2 C3 C4 176.38(13) ?
C1 C2 C3 C8 -2.2(2) ?
C2 C3 C4 C5 -178.60(14) ?
C8 C3 C4 C5 0.0(2) ?
C3 C4 C5 C6 -1.3(2) ?
C4 C5 C6 C7 1.1(2) ?
C5 C6 C7 C8 0.4(2) ?
C6 C7 C8 C9 176.09(13) ?
C6 C7 C8 C3 -1.7(2) ?
C2 C3 C8 C9 2.28(19) ?
C4 C3 C8 C9 -176.35(12) ?
C2 C3 C8 C7 -179.84(13) ?
C4 C3 C8 C7 1.5(2) ?
C7 C8 C9 C10 -178.88(13) ?
C3 C8 C9 C10 -1.1(2) ?
C8 C9 C10 N1 173.18(12) ?
C8 C9 C10 C1 -0.3(2) ?
O1 C1 C10 C9 178.95(12) ?
C2 C1 C10 C9 0.4(2) ?
O1 C1 C10 N1 4.72(17) ?
C2 C1 C10 N1 -173.80(12) ?
N1 C11 C13 C17 -7.2(2) ?
C12 C11 C13 C17 168.72(13) ?
N1 C11 C13 C14 170.19(12) ?
C12 C11 C13 C14 -13.9(2) ?
C11 C13 C14 O2 -5.5(2) ?
C17 C13 C14 O2 171.94(15) ?

Fichier Sif L₁

C11 C13 C14 O3 176.07(12) ?
C17 C13 C14 O3 -6.5(2) ?
O3 C15 C16 C17 0.4(2) ?
C18 C15 C16 C17 -178.05(15) ?
C15 C16 C17 O4 179.02(13) ?
C15 C16 C17 C13 -0.6(2) ?
C11 C13 C17 O4 1.5(2) ?
C14 C13 C17 O4 -175.90(13) ?
C11 C13 C17 C16 -178.95(13) ?
C14 C13 C17 C16 3.68(19) ?
C13 C11 N1 C10 -178.99(13) ?
C12 C11 N1 C10 4.9(2) ?
C9 C10 N1 C11 34.7(2) ?
C1 C10 N1 C11 -151.49(14) ?
C16 C15 O3 C14 -3.5(2) ?
C18 C15 O3 C14 175.11(14) ?
O2 C14 O3 C15 -172.17(13) ?
C13 C14 O3 C15 6.5(2) ?

loop_

_geom_hbond_atom_site_label_D
_geom_hbond_atom_site_label_H
_geom_hbond_atom_site_label_A
_geom_hbond_distance_DH
_geom_hbond_distance_HA
_geom_hbond_distance_DA
_geom_hbond_angle_DHA
_geom_hbond_site_symmetry_A
O1 H1 O4 0.91(2) 1.74(2) 2.6356(15) 166(2) 3_656
N1 H1N O4 0.962(19) 1.654(19) 2.5474(15) 152.8(18) .

_diffn_measured_fraction_theta_max 0.997
_diffn_reflns_theta_full 27.46
_diffn_measured_fraction_theta_full 0.997
_refine_diff_density_max 0.331
_refine_diff_density_min -0.295
_refine_diff_density_rms 0.073

Fichier Sif L₂

data_jpgsm110117_03

```
_audit_creation_method      SHELXL-97
_chemical_name_systematic
;
?
;
_chemical_name_common       ?
_chemical_melting_point     ?
_chemical_formula_moiety    'C15 H15 N O2'
_chemical_formula_sum
'C15 H15 N O2'
_chemical_formula_weight    241.28
```

```
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
'C' 'C' 0.0033 0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'H' 'H' 0.0000 0.0000
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'N' 'N' 0.0061 0.0033
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
```

```
_symmetry_cell_setting      'Monoclinic'
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 21/c'
_symmetry_space_group_name_Hall '-P 2ybc'
```

```
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x, y+1/2, -z+1/2'
'-x, -y, -z'
'x, -y-1/2, z-1/2'
```

```
_cell_length_a              11.1972(5)
_cell_length_b              11.4564(6)
_cell_length_c              10.4386(4)
_cell_angle_alpha           90.00
_cell_angle_beta            114.321(2)
_cell_angle_gamma           90.00
_cell_volume                 1220.22(10)
_cell_formula_units_Z        4
_cell_measurement_temperature 173(2)
_cell_measurement_reflns_used 4004
```

Fichier Sif L₂

```
_cell_measurement_theta_min    0.998
_cell_measurement_theta_max    27.485

_exptl_crystal_description     'prism'
_exptl_crystal_colour         'pale yellow'
_exptl_crystal_size_max       0.40
_exptl_crystal_size_mid       0.35
_exptl_crystal_size_min       0.30
_exptl_crystal_density_meas    ?
_exptl_crystal_density_diffn   1.313
_exptl_crystal_density_method  'not measured'
_exptl_crystal_F_000          512
_exptl_absorpt_coefficient_mu  0.087
_exptl_absorpt_correction_type 'none'
_exptl_absorpt_correction_T_min ?
_exptl_absorpt_correction_T_max ?
_exptl_absorpt_process_details ?

_exptl_special_details
;
?
;

_diffn_ambient_temperature     173(2)
_diffn_radiation_wavelength     0.71073
_diffn_radiation_type           MoK\alpha
_diffn_radiation_source         'fine-focus sealed tube'
_diffn_radiation_monochromator  graphite
_diffn_measurement_device_type  'KappaCCD'
_diffn_measurement_method       'phi and omega scans'
_diffn_detector_area_resol_mean ?
_diffn_standards_number         ?
_diffn_standards_interval_count ?
_diffn_standards_interval_time  ?
_diffn_standards_decay_%        ?
_diffn_reflns_number            7206
_diffn_reflns_av_R_equivalents  0.0420
_diffn_reflns_av_sigmaI/netI    0.0392
_diffn_reflns_limit_h_min       -14
_diffn_reflns_limit_h_max       14
_diffn_reflns_limit_k_min       -14
_diffn_reflns_limit_k_max       13
_diffn_reflns_limit_l_min       -13
_diffn_reflns_limit_l_max       10
_diffn_reflns_theta_min         2.00
_diffn_reflns_theta_max         27.49
_reflns_number_total            2788
_reflns_number_gt               2165
_reflns_threshold_expression     I>2sigma(I)
```

Fichier Sif L₂

```
_computing_data_collection      'Collect (Nonius B.V., 1998)'  
_computing_cell_refinement     'Denzo (Nonius B.V., 1998)'  
_computing_data_reduction      'Denzo (Nonius B.V., 1998)'  
_computing_structure_solution  'SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)'  
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'  
_computing_molecular_graphics  'PLATON 98 (Spek, 1998)'  
_computing_publication_material 'SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)'
```

```
_refine_special_details
```

```
;
```

Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.

```
;
```

```
_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd  
_refine_ls_matrix_type          full  
_refine_ls_weighting_scheme     calc  
_refine_ls_weighting_details  
'calc w=1/[\s^2^(Fo^2)+(0.0789P)^2+0.3587P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'  
_atom_sites_solution_primary    direct  
_atom_sites_solution_secondary  difmap  
_atom_sites_solution_hydrogens  geom  
_refine_ls_hydrogen_treatment   mixed  
_refine_ls_extinction_method    none  
_refine_ls_extinction_coef      ?  
_refine_ls_number_reflns        2788  
_refine_ls_number_parameters    173  
_refine_ls_number_restraints    0  
_refine_ls_R_factor_all         0.0653  
_refine_ls_R_factor_gt          0.0495  
_refine_ls_wR_factor_ref        0.1518  
_refine_ls_wR_factor_gt         0.1360  
_refine_ls_goodness_of_fit_ref  1.060  
_refine_ls_restrained_S_all     1.060  
_refine_ls_shift/su_max         0.000  
_refine_ls_shift/su_mean        0.000
```

```
loop_
```

```
_atom_site_label  
_atom_site_type_symbol  
_atom_site_fract_x  
_atom_site_fract_y  
_atom_site_fract_z  
_atom_site_U_iso_or_equiv  
_atom_site_adp_type
```

Fichier Sif L₂

_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
O1 O 0.19765(11) 0.19889(9) 0.25739(11) 0.0297(3) Uani 1 1 d . . .
O2 O 0.19094(11) 0.11601(9) -0.09799(11) 0.0318(3) Uani 1 1 d . . .
N1 N 0.21877(12) -0.00156(12) 0.13598(12) 0.0251(3) Uani 1 1 d . . .
C1 C 0.24984(14) 0.10827(13) 0.34596(15) 0.0238(3) Uani 1 1 d . . .
C2 C 0.28785(14) 0.11489(13) 0.48907(15) 0.0248(3) Uani 1 1 d . . .
H2 H 0.2734 0.1850 0.5292 0.030 Uiso 1 1 calc R . .
C3 C 0.34822(13) 0.01871(13) 0.57732(14) 0.0245(3) Uani 1 1 d . . .
C4 C 0.39154(15) 0.02352(15) 0.72574(15) 0.0299(4) Uani 1 1 d . . .
H4 H 0.3767 0.0921 0.7682 0.036 Uiso 1 1 calc R . .
C5 C 0.45434(16) -0.06935(15) 0.80820(16) 0.0340(4) Uani 1 1 d . . .
H5 H 0.4833 -0.0644 0.9073 0.041 Uiso 1 1 calc R . .
C6 C 0.47637(16) -0.17208(15) 0.74761(16) 0.0332(4) Uani 1 1 d . . .
H6 H 0.5211 -0.2358 0.8059 0.040 Uiso 1 1 calc R . .
C7 C 0.43358(15) -0.18059(14) 0.60479(17) 0.0305(4) Uani 1 1 d . . .
H7 H 0.4478 -0.2507 0.5645 0.037 Uiso 1 1 calc R . .
C8 C 0.36837(14) -0.08601(13) 0.51639(15) 0.0247(3) Uani 1 1 d . . .
C9 C 0.32469(15) -0.09177(13) 0.36843(15) 0.0266(3) Uani 1 1 d . . .
H9 H 0.3374 -0.1617 0.3267 0.032 Uiso 1 1 calc R . .
C10 C 0.26471(13) 0.00110(13) 0.28462(14) 0.0234(3) Uani 1 1 d . . .
C11 C 0.14978(14) -0.08596(13) 0.04715(15) 0.0254(3) Uani 1 1 d . . .
C12 C 0.11345(17) -0.19567(14) 0.10100(17) 0.0336(4) Uani 1 1 d . . .
H12A H 0.1835 -0.2535 0.1217 0.050 Uiso 1 1 calc R . .
H12B H 0.0316 -0.2269 0.0296 0.050 Uiso 1 1 calc R . .
H12C H 0.1015 -0.1783 0.1869 0.050 Uiso 1 1 calc R . .
C13 C 0.10751(15) -0.07206(13) -0.09721(16) 0.0282(3) Uani 1 1 d . . .
H13 H 0.0623 -0.1356 -0.1554 0.034 Uiso 1 1 calc R . .
C14 C 0.12615(14) 0.02804(13) -0.16385(15) 0.0269(3) Uani 1 1 d . . .
C15 C 0.06196(17) 0.03189(16) -0.32246(16) 0.0345(4) Uani 1 1 d . . .
H15A H -0.0214 0.0740 -0.3533 0.052 Uiso 1 1 calc R . .
H15B H 0.0458 -0.0479 -0.3596 0.052 Uiso 1 1 calc R . .
H15C H 0.1198 0.0720 -0.3575 0.052 Uiso 1 1 calc R . .
H1N H 0.224(2) 0.067(2) 0.094(2) 0.058(6) Uiso 1 1 d . . .
H1 H 0.196(2) 0.266(2) 0.311(2) 0.067(7) Uiso 1 1 d . . .

loop_

_atom_site_aniso_label
_atom_site_aniso_U_11
_atom_site_aniso_U_22
_atom_site_aniso_U_33
_atom_site_aniso_U_23
_atom_site_aniso_U_13
_atom_site_aniso_U_12
O1 0.0397(6) 0.0214(6) 0.0229(5) 0.0007(4) 0.0078(5) 0.0017(5)
O2 0.0437(6) 0.0256(6) 0.0232(5) -0.0015(4) 0.0108(5) -0.0075(5)

Fichier Sif L₂

N1 0.0316(7) 0.0220(6) 0.0209(6) -0.0011(5) 0.0102(5) -0.0023(5)
C1 0.0243(7) 0.0215(7) 0.0245(7) 0.0001(6) 0.0091(6) -0.0023(6)
C2 0.0278(7) 0.0222(7) 0.0246(7) -0.0033(6) 0.0111(6) -0.0015(6)
C3 0.0243(7) 0.0272(8) 0.0237(7) 0.0008(6) 0.0116(6) -0.0026(6)
C4 0.0336(8) 0.0332(8) 0.0239(7) -0.0020(6) 0.0129(6) -0.0027(7)
C5 0.0377(9) 0.0408(9) 0.0233(7) 0.0038(7) 0.0124(7) -0.0031(7)
C6 0.0332(8) 0.0349(9) 0.0299(8) 0.0106(7) 0.0114(7) 0.0019(7)
C7 0.0331(8) 0.0272(8) 0.0327(8) 0.0035(6) 0.0150(7) 0.0030(6)
C8 0.0240(7) 0.0261(7) 0.0255(7) 0.0028(6) 0.0116(6) -0.0003(6)
C9 0.0312(8) 0.0240(7) 0.0266(7) -0.0026(6) 0.0140(6) 0.0010(6)
C10 0.0253(7) 0.0237(7) 0.0227(7) -0.0014(5) 0.0113(6) -0.0021(6)
C11 0.0270(7) 0.0228(7) 0.0273(7) -0.0032(6) 0.0122(6) -0.0012(6)
C12 0.0399(9) 0.0276(8) 0.0329(8) -0.0011(6) 0.0147(7) -0.0080(7)
C13 0.0337(8) 0.0247(7) 0.0252(7) -0.0058(6) 0.0112(6) -0.0052(6)
C14 0.0285(7) 0.0290(8) 0.0227(7) -0.0042(6) 0.0100(6) -0.0009(6)
C15 0.0397(9) 0.0394(9) 0.0217(7) -0.0016(7) 0.0099(7) -0.0049(7)

_geom_special_details

;

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

;

loop_

_geom_bond_atom_site_label_1

_geom_bond_atom_site_label_2

_geom_bond_distance

_geom_bond_site_symmetry_2

_geom_bond_publ_flag

O1 C1 1.3525(17) . ?

O1 H1 0.95(3) . ?

O2 C14 1.2664(18) . ?

N1 C11 1.3422(18) . ?

N1 C10 1.4198(17) . ?

N1 H1N 0.91(2) . ?

C1 C2 1.3764(19) . ?

C1 C10 1.426(2) . ?

C2 C3 1.417(2) . ?

C2 H2 0.9500 . ?

C3 C8 1.419(2) . ?

C3 C4 1.4211(19) . ?

C4 C5 1.367(2) . ?

C4 H4 0.9500 . ?

C5 C6 1.405(2) . ?

C5 H5 0.9500 . ?

C6 C7 1.369(2) . ?

Fichier Sif L₂

C6 H6 0.9500 . ?
C7 C8 1.416(2) . ?
C7 H7 0.9500 . ?
C8 C9 1.4166(19) . ?
C9 C10 1.365(2) . ?
C9 H9 0.9500 . ?
C11 C13 1.390(2) . ?
C11 C12 1.500(2) . ?
C12 H12A 0.9800 . ?
C12 H12B 0.9800 . ?
C12 H12C 0.9800 . ?
C13 C14 1.401(2) . ?
C13 H13 0.9500 . ?
C14 C15 1.5099(19) . ?
C15 H15A 0.9800 . ?
C15 H15B 0.9800 . ?
C15 H15C 0.9800 . ?

loop_

_geom_angle_atom_site_label_1
_geom_angle_atom_site_label_2
_geom_angle_atom_site_label_3
_geom_angle
_geom_angle_site_symmetry_1
_geom_angle_site_symmetry_3
_geom_angle_publ_flag
C1 O1 H1 109.1(14) . . ?
C11 N1 C10 128.09(13) . . ?
C11 N1 H1N 114.8(14) . . ?
C10 N1 H1N 116.2(14) . . ?
O1 C1 C2 123.58(13) . . ?
O1 C1 C10 116.84(12) . . ?
C2 C1 C10 119.58(13) . . ?
C1 C2 C3 120.95(13) . . ?
C1 C2 H2 119.5 . . ?
C3 C2 H2 119.5 . . ?
C2 C3 C8 119.18(12) . . ?
C2 C3 C4 122.41(14) . . ?
C8 C3 C4 118.40(13) . . ?
C5 C4 C3 120.82(15) . . ?
C5 C4 H4 119.6 . . ?
C3 C4 H4 119.6 . . ?
C4 C5 C6 120.57(14) . . ?
C4 C5 H5 119.7 . . ?
C6 C5 H5 119.7 . . ?
C7 C6 C5 120.15(15) . . ?
C7 C6 H6 119.9 . . ?
C5 C6 H6 119.9 . . ?
C6 C7 C8 120.71(15) . . ?
C6 C7 H7 119.6 . . ?

Fichier Sif L₂

C8 C7 H7 119.6 . . ?
C7 C8 C9 121.93(14) . . ?
C7 C8 C3 119.32(13) . . ?
C9 C8 C3 118.74(13) . . ?
C10 C9 C8 121.34(13) . . ?
C10 C9 H9 119.3 . . ?
C8 C9 H9 119.3 . . ?
C9 C10 N1 123.00(13) . . ?
C9 C10 C1 120.06(13) . . ?
N1 C10 C1 116.91(12) . . ?
N1 C11 C13 120.56(13) . . ?
N1 C11 C12 120.83(13) . . ?
C13 C11 C12 118.58(13) . . ?
C11 C12 H12A 109.5 . . ?
C11 C12 H12B 109.5 . . ?
H12A C12 H12B 109.5 . . ?
C11 C12 H12C 109.5 . . ?
H12A C12 H12C 109.5 . . ?
H12B C12 H12C 109.5 . . ?
C11 C13 C14 125.33(14) . . ?
C11 C13 H13 117.3 . . ?
C14 C13 H13 117.3 . . ?
O2 C14 C13 123.44(13) . . ?
O2 C14 C15 118.66(13) . . ?
C13 C14 C15 117.87(13) . . ?
C14 C15 H15A 109.5 . . ?
C14 C15 H15B 109.5 . . ?
H15A C15 H15B 109.5 . . ?
C14 C15 H15C 109.5 . . ?
H15A C15 H15C 109.5 . . ?
H15B C15 H15C 109.5 . . ?

loop_

_geom_torsion_atom_site_label_1
_geom_torsion_atom_site_label_2
_geom_torsion_atom_site_label_3
_geom_torsion_atom_site_label_4
_geom_torsion
_geom_torsion_site_symmetry_1
_geom_torsion_site_symmetry_2
_geom_torsion_site_symmetry_3
_geom_torsion_site_symmetry_4
_geom_torsion_publ_flag
O1 C1 C2 C3 -176.68(13) ?
C10 C1 C2 C3 3.5(2) ?
C1 C2 C3 C8 -0.6(2) ?
C1 C2 C3 C4 178.43(13) ?
C2 C3 C4 C5 -177.26(14) ?
C8 C3 C4 C5 1.8(2) ?
C3 C4 C5 C6 -0.6(2) ?

Fichier Sif L₂

C4 C5 C6 C7 -0.8(2) ?
C5 C6 C7 C8 0.9(2) ?
C6 C7 C8 C9 179.08(14) ?
C6 C7 C8 C3 0.4(2) ?
C2 C3 C8 C7 177.38(13) ?
C4 C3 C8 C7 -1.7(2) ?
C2 C3 C8 C9 -1.4(2) ?
C4 C3 C8 C9 179.59(12) ?
C7 C8 C9 C10 -178.41(14) ?
C3 C8 C9 C10 0.3(2) ?
C8 C9 C10 N1 -179.54(12) ?
C8 C9 C10 C1 2.7(2) ?
C11 N1 C10 C9 45.4(2) ?
C11 N1 C10 C1 -136.73(15) ?
O1 C1 C10 C9 175.61(12) ?
C2 C1 C10 C9 -4.6(2) ?
O1 C1 C10 N1 -2.32(19) ?
C2 C1 C10 N1 177.49(12) ?
C10 N1 C11 C13 177.16(14) ?
C10 N1 C11 C12 -1.1(2) ?
N1 C11 C13 C14 -2.6(2) ?
C12 C11 C13 C14 175.69(15) ?
C11 C13 C14 O2 4.0(3) ?
C11 C13 C14 C15 -174.15(14) ?

loop_

_geom_hbond_atom_site_label_D
_geom_hbond_atom_site_label_H
_geom_hbond_atom_site_label_A
_geom_hbond_distance_DH
_geom_hbond_distance_HA
_geom_hbond_distance_DA
_geom_hbond_angle_DHA
_geom_hbond_site_symmetry_A
N1 H1N O2 0.91(2) 1.96(2) 2.6924(16) 135.7(19) .
O1 H1 O2 0.95(3) 1.67(3) 2.6220(15) 179(2) 4_566

_diffn_measured_fraction_theta_max 0.998
_diffn_reflns_theta_full 27.49
_diffn_measured_fraction_theta_full 0.998
_refine_diff_density_max 0.342
_refine_diff_density_min -0.333
_refine_diff_density_rms 0.063

Résumé

Deux bases de Schiff originales nommées L_1 et L_2 sont synthétisées en utilisant la méthode de condensation et caractérisées par (FT-IR, DRX et AE). Les composés obtenus sont des monocristaux. L'étude de leurs efficacités inhibitrices vis-à-vis de la corrosion des armatures du béton a été réalisée par la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance (SIE). L'efficacité d'inhibition de L_1 et L_2 contre la corrosion de l'acier doux dans le béton est étudiée dans le milieu agressif NaCl 0.5M en fonction de la concentration de l'inhibiteur, du temps d'immersion et de la température. Un pouvoir d'inhibition élevé est observé (90% pour $L_1=10^{-6}M$ et de 93% pour le $L_2=10^{-4}M$) à $t=28$ jours et $T=30^\circ C$. Cette inhibition augmente en fonction de la température pour les deux bases de Schiff. Le mécanisme d'action de ces inhibiteurs est défini par l'étude thermodynamique. L'efficacité inhibitrice (EI%) et l'énergie d'activation apparente (E_a) ont été calculées en l'absence et en présence de différentes concentrations de L_1 et L_2 . Les valeurs de ΔG_{ads} , E_a , ΔH_a , and ΔS_a montrent que L_1 et L_2 sont des bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans le béton dans un environnement de NaCl 0.5M. Les inhibiteurs étudiés agissent par adsorption selon un processus de chimisorption obéissants à l'isotherme de Langmuir. L'adsorption est confirmée par l'examen des morphologies des surfaces corrodées par MEB. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a été utilisée pour définir les sites d'action de ces inhibiteurs et les résultats déduits sont en bon accord avec ceux de l'expérimental. Les tests mécaniques réalisés pour examiner l'effet de l'ajout de ces deux inhibiteurs sur la résistance mécanique du béton armé n'a révélé aucune contrainte. Ces composés sont donc promoteurs dans le domaine du Génie Civil.

Mots clés : Corrosion - Armature - Béton -Inhibiteurs Organiques –Bases de Schiff- Synthèse Chimique- Polarisation Potentiodynamique–Spectroscopie d'Impédance - EIS –MEB – DRX–EDX–DFT.

Abstract

Two original Schiff bases named L_1 and L_2 were synthesized using the condensation method and characterized by (FT-IR, XRD, EA). The compounds obtained are single crystals. The study of their inhibitory efficiencies towards the corrosion of reinforcement concrete was carried out by potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy (EIS). The inhibition efficiency of L_1 and L_2 against the corrosion of mild steel in concrete is studied in the aggressive medium 0.5M NaCl as a function of the inhibitor concentration, the immersion time and the temperature. A high inhibition power is observed (90% for $L_1=10^{-6}M$ and 93% for $L_2=10^{-4}M$) at $t=28$ days and $T=30^\circ C$. This inhibition increases as a function of temperature for the two Schiff bases. The mechanism of action of these inhibitors is defined by the thermodynamic study. Inhibitory efficiency (EI%) and apparent activation energy (E_a) were calculated in the absence and in the presence of different concentrations of L_1 and L_2 . The values of ΔG_{ads} , E_a , ΔH_a , and ΔS_a show that L_1 and L_2 are good inhibitors of corrosion of mild steel in concrete in a 0.5M NaCl environment. The inhibitors studied act with an adsorption process according to chemisorption process obeying the Langmuir isotherm. The functional density theory (DFT) has been used. The found results are in good agreement with the experimental one. Mechanical tests were carried out to examine the effect of the addition of these two inhibitors on the mechanical strength of reinforced concrete. No alterations were observed. Therefore, we conclude that these compounds are promoters in the field of Civil Engineering.

Key words: Corrosion - Reinforcement - Concrete - Organic Inhibitors - Schiff Bases - Chemical Synthesis - Potentiodynamic Polarization - Impedance spectroscopy - EIS -SEM – XRD –EDX-DFT.

ملخص

قمنا بتحضير مركبين أصليين لقاعدة شيف المسميان L_1 و L_2 باستخدام طريقة التكثيف و فحصهما بالأشعة تحت الحمراء، التحليل العنصري والأشعة السينية. المركبات التي تم الحصول عليها هي بلورات مفردة. يتم دراسة فعالية تثبيط L_1 و L_2 ضد تآكل الصلب في الخرسانة في الوسط 0.5 مولاريتي من كلور الصوديوم بدلالة تركيز المثبط، مدة الغمر ودرجة الحرارة بواسطة الفولتمتري الحلقية و امبيدانسمتري. قوة تثبيط عالية لوحظت بنسبة 90% عند $L_1 = 10^{-6}M$ مولاريتي و 93% عند $L_2 = 10^{-4}M$ مولاريتي في زمن $t = 28$ يوم و درجة حرارة $T = 30^\circ C$ درجة مئوية. ميكانيزمات عمل هذه المثبطات مبرهن عنه بواسطة ديناميك الحرارة. فعالية التثبيط (ف ت) % و طاقة التثبيط الواضحة (ط) تم حسابها في غياب و حضور مختلف تراكيز L_1 و L_2 . قيم فرق طاقة الالتصاق ΔG_{ads} ، طاقة التفعيل E_a ، طاقة الحرارة ΔH_a و طاقة النظام ΔS_a يبينون أن L_1 و L_2 مثبطات جيدة ضد تآكل الصلب في الخرسانة في محيط من كلور الصوديوم 0.5 مولاريتي. هذه المثبطات المدروسة تتعامل وفق نظرية لجنوير كالتصاق كيميائي. نظرية الكثافة العملائية قد استخدمت و أثبتت صحة الدراسة التجريبية. تجارب الضغط الميكانيكي على الخرسانة قد استعملت للنظر في تأثير وضع L_1 و L_2 في الخرسانة. هته المواد منصوح بها في مجال الهندسة المدنية.

الكلمات المفتاحية : التآكل - الدعامة - الخرسانة- المثبطات العضوية - قاعدة شيف- التركيب الكيميائي - الفولتمتري الحلقية - امبيدانسمتري- الأشعة السينية.