

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Ferhat ABBAS – Sétif-1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Thèse Présentée En vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat en sciences

Option : **Génie Electrochimique**

**Synthèse et application de nouveaux ligands bases de Schiff
et leurs complexes métalliques comme inhibiteur de corrosion**

Présentée par

MOUZALI Saida

Soutenue le: / / 2018

Devant le Jury Composé de:

ABDI Djamila	Présidente	Professeur	U. F. ABBAS. Sétif-1
HAFFAR Djahida	Directrice de thèse	Professeur	U. F. ABBAS. Sétif-1
DJEDOUANI Amel	Examinatrice	Professeur	E. N. S. Constantine
TELLI Laid	Examinateur	Professeur	U. M. BOUDIAF-M'sila
ALIOUANE Nabila	Examinatrice	M.C.A	U. A. MIRA. Bejaia
MADANI Ahmed	Examinateur	M.C.A	U. F. ABBAS. Sétif-1

Remerciements

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC). Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie de l'Université Ferhat ABBAS Sétif sous la direction de Madame Professeur HAFFAR Djahida.

Tout d'abord, je tiens à remercier très chaleureusement Madame Professeur HAFFAR Djahida pour son implication exceptionnelle dans ce travail. Je la remercie aussi pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et sa grande disponibilité scientifique dans la mesure qu'elle pouvait et pour m'avoir donné les moyens d'arriver au bout de cette thèse. Ces commentaires et suggestions ont été d'une grande aide dans la finalisation de ce travail dans les meilleures conditions possibles.

Je tiens à remercier également monsieur le Professeur ZERROUAL Larbi et M^{elle} Docteur FOUDIA Malika pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions possibles dans leur laboratoire.

Je voudrais aussi exprimer des remerciements au Directeur du laboratoire (LEMMC), Monsieur le professeur CHAFAA Salah.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur ABDI Djamilia pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail et de présider ce jury de thèse.

Je remercie M^{elle} DJEDOUANI Amel Professeur à l'E N S de Constantine, Monsieur TELLI Laid professeur à l'Université M. BOUDIAF-M'SILA, Madame ALIOUANE Nabila Docteur à l'Université A M de Bejaia et Monsieur MADANI Ahmed docteur à l'Université F A Sétif-1 d'avoir accepté de participer à ce jury et de juger ce travail.

J'exprime mes remerciements aussi à M^{me} BOUZIDI Leila pour son aide et ses précieux conseils qui m'ont beaucoup aidé à améliorer ce travail.

J'exprime de vifs remerciements aux Dr BENABID Sonia et Madame TOUKEL Lynda pour son aide et ses précieux conseils qui m'ont beaucoup aidé à améliorer ce travail.

J'adresse mes remerciements à tous les collègues et tous les personnels du Laboratoire.

Que mes remerciements s'adressent aussi aux M^{me} BOUANANE Zohra, M^{elle} ZAIM Keltoum et à tous ceux qui m'ont donné un coup de mains , de près ou de loin, aidé à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail spécialement à l'esprit de mon cher père

Allah Yerahmo

Je souhaitais de tout mon cœur s'il était avec moi aujourd'hui

À la femme qui m'aide dans tous mes pats de ma vie

pour compléter mes études, je te dis c'est pour toi ma chère mère

À tous mes frères et ces épouses

À mes sœurs et ces époux

À mes neveux et mes nièces,

À tous les membres de ma famille

A tous mes collègues et amis (es)

Liste des abréviations

s : La surface exposée en cm^2 .

t : Le temps d'exposition dans la solution en heure.

w : la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

w_0 : La vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

w_i : La vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

η_w : L'efficacité inhibitrice (η_w) des composés calculée en utilisant la gravimétrie.

η_p : L'efficacité inhibitrice (η_w) des composés calculée en utilisant les courbes de polarisation.

η_z : L'efficacité inhibitrice (η_w) calculée en utilisant la spectroscopie d'impédance.

θ_w : Le taux de recouvrement des composés calculé en utilisant la gravimétrie.

θ_p : Le taux de recouvrement calculé en utilisant les courbes de polarisation.

θ_z : Le taux de recouvrement calculé en utilisant la spectroscopie d'impédance.

i_{corr} : Les densités de courant de corrosion.

E_{corr} : Le potentiel de corrosion.

bc : Les pentes de Tafel cathodiques.

ba : Les pentes de Tafel anodiques.

R_s : La résistance de la solution

R_{ct} : La résistance de transfert de charge.

C_{dl} : La capacité de la double couche.

E_a : L'énergie d'activation.

ΔH_a^0 : L'enthalpie d'activation.

ΔS_a^0 : L'entropie d'activation.

K_{ads} : La constante d'adsorption.

R : La Constante des gaz parfaits.

T : La Température.

ΔG_{ads} : L'énergie libre standard d'adsorption.

ΔH_{ads}^0 : L'enthalpie standard d'adsorption.

ΔS_{ads}^0 : L'entropie standard d'adsorption.

E_{HOMO} : L'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée.

E_{LUMO} : L'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée.

ΔE : Gap énergétique.

μ : Le moment dipolaire.

I : L'énergie d'ionisation.

A : L'affinité électronique.

η : La dureté absolue.

ΔN : La fraction d'électrons transférés.

Liste des figures

Figure I.1. Formation des couches barrières cathodiques (a) et anodiques (b) interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	14
Figure II.1. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel. ...	37
Figure II.2. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique préaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.....	38
Figure II.3. Dispositif de mesures électrochimiques. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.	41
Figure III.1. Spectre IR du ligand L1.	49
Figure III.2. Spectre IR du ligand L2.	49
Figure III.3. Spectre IR du ligand L3.	50
Figure III.4. Spectre IR du ligand L4.	50
Figure III.5. Spectre UV-visible du ligand L1.....	52
Figure III.6. Spectre UV-visible du ligand L2.....	52
Figure III.7. Spectre UV-visible du ligand L3.....	53
Figure III.8. Spectre UV-visible du ligand L4.....	53
Figure III.9. Spectre RMN ¹ H du ligand (E)-1-(((2-amino-4-méthylphényl)imino)méthyl)naphthalen-2-ol (L1) dans le méthanol.	55
Figure III.10. Spectre RMN ¹ H du ligand 1,1'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,2-phénylene)bis(azanylylidène))bis(méthanylylidène))bis(naphthalen-2-ol) (L2) dans le méthanol.	56
Figure III.11. Spectre RMN ¹ H du ligand 4-(1-(4-(diméthylamino)benzyl)-5-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-N,N-diméthylaniline (L4) dans le CDCl ₃	57
Figure III.12. Spectre IR du ligand L1Cu.....	60
Figure III.13. Spectre IR du ligand L2Cu.....	60
Figure III.14. Spectre UV-visible du ligand L1Cu.....	62
Figure III.15. Spectre UV-visible du ligand L2Cu.....	62
Figure IV.1. Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des inhibiteurs L1-L4 en milieu HCl 1M.	69
Figure IV.2. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M pour différentes concentrations des ligands L1-L4 à 25 °C.....	71
Figure IV.3. Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M à différentes concentrations des composés L1-L4 à 25 °C..	76
Figure IV.4. Circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance.	77
Figure IV.5. Diagrammes de Bode de l'acier au carbone X48 dans le HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations d'inhibiteurs à 25°C.	79

Figure IV.6. Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs L1-L4 obtenues par le tracé des courbes de polarisation à 25 °C.....	84
Figure IV.7. Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs L1-L4 obtenues par le tracé des courbes de polarisation à 25 °C.....	84
Figure IV.8. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs L1-L4 obtenues par le tracé des courbes de polarisation à 25 °C.....	85
Figure IV.9. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs L1-L4 pour les différentes méthodes à 25 °C.....	86
Figure IV.10. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de L1 à 25, 35, 45 et 55 °C.....	89
Figure IV.11. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de L2 à 25, 35, 45 et 55 °C.....	90
Figure IV.12. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de L3 à 25, 35, 45 et 55 °C.....	91
Figure IV.13. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de L4 à 25, 35, 45 et 55 °C.....	92
Figure IV.14. Droites d'Arrhenius tracées à partir de la densité de courant de corrosion de l'acier au carbone XC 48 pour différentes concentrations en inhibiteurs.....	100
Figure IV.15. Variation de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température.	103
Figure IV.16. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M à différentes concentrations en inhibiteurs L1- L4 pour T= 25, 35, 45 et 55 °C..	104
Figure IV.17. Variation de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température.	107
Figure IV.18. Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des inhibiteurs L1-L4 en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M à 25 °C.	111
Figure IV.19. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M contenant différentes concentrations des inhibiteurs L1-L4 à 25 °C.....	113
Figure IV.20. Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M contenant différentes concentrations des composés L1- L4 à 25 °C.	116
Figure IV.21. Diagrammes de Bode de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteurs à 25 °C.	118
Figure IV.22. Courbes de polarisation de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations de L1 à des températures 25, 35, 45 et 55 °C.	121
Figure IV.23. Courbes de polarisation de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations de L2 à des températures 25, 35, 45 et 55 °C.	122

Figure IV.24. Courbes des polarisations de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations de L3 à des températures 25, 35, 45 et 55 °C.	123
Figure IV.25. Courbes des polarisations de l'acier au carbone XC48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations de L4 à des températures 25, 35, 45 et 55 °C.	124
Figure IV.26. Droites d'Arrhenius tracées à partir de la densité de courant de corrosion de l'acier au carbone XC 48 pour différentes concentrations en inhibiteurs dans H ₂ SO ₄ 0,5 M..	130
Figure IV.27. Variation de Ln (i _{corr} /T) en fonction de l'inverse de la température.	132
Figure IV.28. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M en présence des inhibiteurs L1-L4 à 25 °C.....	134
Figure IV.29. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M en présence des inhibiteurs L1-L4 à 25 °C.....	135
Figure IV.30. Isotherme d'adsorption de Langmir de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M en présence des inhibiteurs L1- L4 à 25 °C.....	135
Figure IV.31. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M à différentes concentrations en inhibiteurs pour T= 25, 35, 45 et 55 °C.	136
Figure IV.32. Variation de ΔG°ads en fonction de la température.	137
Figure IV.33. Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du complexe L2Cu dans: a) HCl 1M, b) H ₂ SO ₄ 0,5 M.	141
Figure IV.34. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans a) HCl 1 M b) H ₂ SO ₄ 0,5 M contenant différentes concentrations du complexe L2Cu à 25 °C.....	141
Figure IV.35. Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone X48 dans a) HCl 1 M, b) H ₂ SO ₄ 0,5 M contenant différentes concentrations du complexe L2Cu à 25 °C.....	143
Figure IV.36. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M et H ₂ SO ₄ 0,5 M en présence du complexe L2Cu à 25 °C.....	145
Figure IV.37. Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs L1-L4.....	150

Liste des tableaux

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.	42
Tableau II.2. Composition chimique de l'acier au carbone X48 en pourcentage massique. ...	43
Tableau III.1. Rendements et points de fusion des ligands bases de Schiff synthétisés.	48
Tableau III.2. Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H et N) des ligands L1-L4.	48
Tableau III.3. Valeurs d'absorption de l'IR des ligands L1- L4 à l'état solide.	51
Tableau III.4. Valeurs des différentes bandes d'absorption UV-vis des bases de Schiff L1- L4 dans le DMF.	55
Tableau III.5. Caractéristiques physico-chimiques des complexes L1-Cu et L2-Cu.	59
Tableau III.6. Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H et N) des complexes L1-Cu et L2-Cu.	60
Tableau III.7. Valeurs d'absorption de l'IR des complexes à l'état solide.	61
Tableau III.8. Valeurs des différentes bandes d'absorption UV-vis des complexes L1Cu et L2Cu dans le DMSO.	63
Tableau IV.1. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 dans une solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des composés L1-L4 obtenus par gravimétrie après 6 heures d'immersion à 25 °C	67
Tableau IV.2. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 à 25°C dans une solution HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations des bases de Schiff L1-L4 obtenues par les tracés des courbes de polarisation.	73
Tableau IV.3. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des inhibiteurs L1-L4 pour la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M à 25 °C obtenus à partir des diagrammes d'impédance.	81
Tableau IV.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ligands L1-L4 sur l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M pour différentes méthodes étudiées à 25 °C.	87
Tableau IV.5. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L1.	94
Tableau IV.6. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L2.	95
Tableau IV.7. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L3.	96

Tableau IV.8. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L4.....	97
Tableau IV.9. Energies d'activation E_a , Enthalpie ΔH_a^0 et entropie ΔS_a^0 d'activation pour l'acier dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs.	99
Tableau IV.10. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L1-L4 sur l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M à différentes températures.	106
Tableau IV.11. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs L1-L4 après 6 heures d'immersion obtenus par les mesures de la perte de masse à 25 °C.....	109
Tableau IV.12. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations des composés L1-L4 obtenus par le tracé des courbes de polarisation à 25 °C.	114
Tableau IV.13. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des Ligands (L1, L2, L3 et L4) pour la corrosion de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0.5 M obtenus à partir la spectroscopie d'impédance électrochimique à 25 °C.	119
Tableau IV.14. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L1.	125
Tableau IV.15. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L2.	126
Tableau IV.16. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L3.	127
Tableau IV.17. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L4.	128
Tableau IV.18. Energies d'activation E_a , enthalpie ΔH_a^0 et entropie ΔS_a^0 d'activation pour l'acier dans H ₂ SO ₄ 0,5 M en absence et en présence des inhibiteurs.	133
Tableau IV.19. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L1-L4 sur l'acier au carbone X48 dans H ₂ SO ₄ 0,5 M à différentes températures.....	138
Tableau IV.20. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 en absence et en présence de différentes concentrations de L2Cu après 6 heures d'immersion dans une solution HCl 1M et H ₂ SO ₄ 0,5 M, obtenus par gravimétrie à 25 °C.....	140
Tableau IV.21. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 à 25 °C en absence et en présence de différentes concentrations du complexe L2Cu dans HCl 1 M et H ₂ SO ₄ 0.5 M obtenus par le tracé des courbes de polarisation.....	142

Tableau IV.22. Paramètres d'impédances relatives à la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M et H ₂ SO ₄ 0,5 M en présence de différentes concentrations du complexe L2Cu à 25 °C.....	144
Tableau IV.23. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du complexe L2Cu sur l'acier au carbone X38 dans HCl 1 M et H ₂ SO ₄ 0.5 M à 25 °C.....	146
Tableau IV.24. Valeurs des principaux paramètres électrochimiques des composés L1, L2, L3 et L4 et du complexe L2Cu étudiés.....	146
Tableau IV.25. Paramètres chimiques quantiques calculés pour les ligands L1-L4.....	151

Liste des schémas

Schéma I.2. Réaction générale de formation d'une base de Schiff.	05
Schéma I.2. Certaines classes de ligands bases de Schiff.	06
Schéma I.3. Structures proposées des complexes de Métal (II) de type ML ₂ issus des anilines salicylidènes.	07
Schéma I.4. Structures moléculaires des bases de Schiff étudiées.....	18
Schéma I.5. Structures moléculaires des composés hétérocycliques étudiées.	19
Schéma I.6. Structure moléculaire de l'inhibiteur étudié.....	19
Schéma I.7. Structures chimiques des agents gem préparés cationiques.	20
Schéma I.8. Structure moléculaire des trois bases de Schiff étudiées.....	21
Schéma I.9. Structure moléculaire des bases de Schiff étudiées.	22
Schéma I.10. Structure moléculaire du N, N' - bis (4- hydroxybenzaldéhyde) -1, 2-cyclohexandiimin étudiée.....	23
Schéma I.11. Structure moléculaire du N, N'-bis(4-formylphénol)triméthylenediamine étudiée.	24
Schéma I.12. Structures moléculaires des bases de Schiff dérivées de l'aldéhyde benzoïque	25
Schéma I.13. Structures moléculaires du N, N'-bis (n-hydroxybenzaldéhyde) -1,3-propandiimine (n-HBP) étudiée.	25
Schéma I.14. Réactions de synthèse de deux complexes métalliques	28
Schéma III.1. Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L1.....	46
Schéma III.2. Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L2.....	46
Schéma III.3. Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L3.....	47
Schéma III.4. Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L4.....	47
Schéma III.5. Schéma réactionnel de l'obtention du complexe L1-Cu.	58
Schéma III.6. Schéma réactionnel de l'obtention du complexe L2-Cu.	58

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques	4
CHAPITRE I.....	5
I. Généralités et rappels bibliographiques.....	5
I.1. Généralités	5
I.1.1. Généralités sur les ligands bases de Schiff.....	5
I.1.2. Propriétés complexantes des bases de Schiff	6
I.1.3. Généralités sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion.....	7
I.1.3.1. Généralités sur la corrosion	7
I.1.3.1.1. Facteurs de la corrosion	8
I.1.3.1.2. Types de corrosion	8
I.1.3.1.3. Forme de corrosion	9
I.1.3.2. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion	11
I.1.3.2.1. Nature des inhibiteurs	12
I.1.3.2.2. Mécanisme d'action électrochimique des inhibiteurs	13
I.1.3.2.3. Type d'adsorption	14
I.1.3.2.4. Isotherme d'adsorption.....	15
I.2. Rappels bibliographiques sur la synthèse des ligands et des complexes bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	17
Références bibliographiques	29
CHAPITRE II.....	34
II. Méthodes d'étude et conditions opératoires.....	34
II.1. Méthodes physicochimiques d'analyses utilisées.....	34
II.1.1. Spectrophotométrie infrarouge IR.....	34
II.1.2. Résonance magnétique nucléaire du proton RMN ^1H	35
II.1.4. Spectroscopie d'absorption ultraviolette visible (UV-vis).....	35
II.1.5. Chromatographie sur couche mince (CCM)	35
II.1.6. Analyse élémentaire	36
II.2. Méthodes électrochimiques utilisées	36

II.2.1. Méthode des droites de Tafel (méthode stationnaire)	36
II.2.2. Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode transitoire)	37
II.3. Mesures de perte de masse (gravimétrie).....	38
II.4. Appareillages utilisés et conditions opératoires	39
II.4.1. Spectroscopie d'absorption infra rouge IR.....	39
II.4.2. Résonance magnétique nucléaire RMN ¹ H.....	39
II.4.3. Chromatographie sur couche mince CCM.....	39
II.4.4. Analyse élémentaire	40
II.4.5. Spectroscopie UV-visible.....	40
II.4.6. Point de fusion.....	40
II.4.7. Mesure électrochimique	40
II.4.7.1. Courbe de polarisation.....	41
II.4.7.2. spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	41
II.4.8. Mesure gravimétrique	42
II.5. Réactifs, solvants, solutions et matériaux.....	42
II.5.1. Réactifs.....	42
II.5.2. Solvants utilisés.....	42
II.5.3. Solution agressive	43
II.5.4. Matériau	43
Références bibliographiques	44
CHAPITRE III.....	45
III. Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff et deux complexes de cuivre.....	45
III.1. Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff	45
III.1.1. Synthèse des ligands bases de Schiff	45
III.1.1.1. Synthèse du ligand (E)-1-(((2-amino-4-méthylphenyl) imino)méthyl) naphthalen-2-ol (L1)	45
III.1.1.2. Synthèse du ligand 1,1'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,2-phenylene) bis (azanylylidene)) bis(methanylylidene)) bis(naphthalen-2-ol) (L2).....	46
III.1.1.3. Synthèse des deux ligands le (E)-N1-(4-(diméthylamino) benzylidene)-4-méthylbenzene-1,2-diamine (L3) et le 4-(1-(4-(diméthylamino)benzyl) -5-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-N,N-diméthylaniline (L4).....	47
III.1.2. Caractérisation des quatre ligands L1-L4.....	48

III.1.2.1. Rendements et points de fusion.....	48
III.1.2.2. Analyse élémentaire	48
III.1.2.3. Spectroscopie infrarouge (IR)	49
III.1.2.4. Spectroscopie UV-visible.....	52
III.1.2.5. Spectroscopie RMN ¹ H	54
III. 2. Synthèse et caractérisation de deux complexes de cuivre.....	57
III.2. 1. Synthèse de deux complexes de cuivre.....	57
III. 2.2. Caractérisation de deux complexes de cuivre	58
III. 2. 2.1. Analyse élémentaire	59
III. 2. 2.2. Spectroscopie infrarouge IR.....	59
III. 2. 2.3. Spectroscopie UV-visible.....	61
Références bibliographiques	64
Chapitre IV	65
IV. Etude de l'efficacité inhibitrice des composés bases de Schiff (L1-L4) et du complexe de Cu(II) du ligand L2 vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M.	65
IV.1. Effet de la concentration en milieu HCl 1M.....	65
IV.1.1. Mesures par la perte de poids (gravimétrie)	65
IV.1.2. Courbes de polarisation	70
IV.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode stationnaire)	75
IV.1.4. Isothermes d'adsorption.....	83
IV.1.5. Effet de la température en milieu HCl 1 M	88
IV.1.5.1. Détermination des énergies d'activation.....	98
IV.1.5.2. Isothermes d'adsorption.....	104
IV.2. Effet de la concentration en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	108
IV.2.1. Mesures par la perte de poids (gravimétrie)	108
IV.2.2. Tracé des courbes de polarisation.....	112
IV.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode stationnaire)	115
IV.2.4. Effet de la température en milieu H ₂ SO ₄ 0,5 M	120
IV.2.5. Isotherme d'adsorption.....	134
IV.3. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X48 du complexe de Cu (II) du ligand L2 dans les deux milieux HCl 1 M et H ₂ SO ₄ 0,5 M.	139

IV.3.1. Etude gravimétrique.....	139
IV.3.2. Courbes de polarisation	141
IV.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	143
IV.3.4. Isotherme d'adsorption	145
IV.4. Comparaison des propriétés électrochimiques des inhibiteurs L1-L4 et du complexe de Cu(II) du ligand L2 dans HCl 1 M et H ₂ SO ₄ 0,5 M étudiés.	146
IV.4. Etude théorique	148
Références bibliographiques	153
Conclusion générale	159

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les composés contenant un groupe $>C=N-$ sont connus comme imines ou azométhines, mais en général ils sont connus en tant que "bases de Schiff", ont l'honneur de Schiff qui a synthétisé ces types de composés [1]. Les bases de Schiff sont des produits de la réaction entre des aldéhydes ou des cétones et des amines aliphatiques ou aromatiques primaires, qui constituent une famille de composés organiques connus et étudiés depuis fort longtemps. Le grand intérêt accordé à ces composés est dû principalement à leur procédé facile de préparation, réalisé en général en une seule étape, leur obtention avec de bons rendements, leur grande stabilité thermique ainsi que leur grand pouvoir de coordination, en solution ou à l'état solide, vis - à - vis des différentes entités acides aussi bien organiques que métalliques [2, 3].

Vu leurs propriétés physico-chimiques très variées, ces composés sont appliqués dans différents domaines de la chimie, à savoir, la catalyse, l'extraction liquide - liquide et en corrosion, où ils sont utilisés comme inhibiteurs [4-8].

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

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse [9-11].

Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique [12]. D'autres acides tels

que l'acide nitrique, perchlorique, citrique, acétique et formique sont utilisés seulement pour des applications spécifiques.

Dans l'étude qui va suivre nous envisagerons uniquement l'action des acides chlorhydrique et sulfurique sur l'acier au carbone sans et avec ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences: ils doivent limiter la dissolution du métal, l'attaque acide en présence de sel métallique, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et également à haute température, être thermiquement et chimiquement stables et être le moins toxique possible. La structure moléculaire de ces inhibiteurs joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition et fera l'objet d'une étude théorique faisant appel à la mécanique quantique.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle série de bases de Schiff et des complexes de cuivre et d'étudier le pouvoir inhibiteur de ces ligands vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu acide chlorhydrique 1M et sulfurique 0,5 M en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique permettant de faire un état des connaissances concernant les différents points abordés lors de ce travail: une généralité sur la corrosion, les inhibiteurs de corrosion et un rappel bibliographique sur les bases de Schiff utilisées comme des inhibiteurs de corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique et sulfurique.

Le second chapitre est consacré à la présentation des méthodes de caractérisation physico-chimiques et les techniques électrochimiques mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales au cours de cette étude.

Le troisième chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux ligands bases de Schiff et de deux complexes de cuivre.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats de l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu acide chlorhydrique 1M et sulfurique 0,5 M par ces nouveaux composés bases de Schiff. Une corrélation entre les structures moléculaires de ces

composés et l'activité inhibitrice a été effectuée en utilisant la méthode DFT (la théorie de la densité fonctionnelle) au niveau B3LYP avec le logiciel GAUSSIAN 09 W.

Une conclusion générale résumera enfin les résultats les plus importants obtenus tout en évoquant quelques perspectives à venir.

Référence Bibliographique

- [1] H. Schiff, *Ann. Chem.*, 131 (1864) 118.
- [2] S. Belaid , A. Landreau, S. Debbar, O. Benali- Baitich, G. Bouet, J.P. Bouchara, *J. Inorg. Bio.*, 102 (2008) 63.
- [3] A. MESSAI, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine., (2010).
- [4] A. Gennaro, A.A. Isse, F. Maran, *J. Electroanal.Chem.*, 507 (2001) 124.
- [5] H. DeryaLeçe, K.C. Emregül, O. Atakol, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 1460.
- [6] M.G. Hosseini, M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi, *Electrochimica. Acta.*, 52 (2007) 3680.
- [7] H. Keleş, M. Keleş, I. Dehri, O. Serindağ, *Mater. Chemi. Phys.*, 112 (2008) 173.
- [8] M. Ehteshamzadeh, A.H. Jafari, E. Naderi, M.G. Hosseini, *J. Chem. Phys.*, 113 (2009) 986.
- [9] S. Granese, B. Rosales, 10th International Congress on Mettalic Corrosion, Madras, India., 3, (1987) 2733.
- [10] I. Obot, N. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.*, 52 (2010)198.
- [11] E. Meresht, T. Farahani, J. Neshati, *Corros. Sci.*, 54 (2012) 36.
- [12] M.J. Banera, J.A. Caram, C.A. Gervasi, M.V. Mirifico, *J. Appl. Electrochem.*, 44 (2014) 1337.

CHAPITRE I
GENERALITES ET RAPPELS
BIBLIOGRAPHIQUES

I. Généralités et rappels bibliographiques

I.1. Généralités

I.1.1. Généralités sur les ligands bases de Schiff

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Schiff [1]. C'est ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff).

Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une réaction d'amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde. Le produit obtenu suivant la séquence réactionnelle ci-dessous, renferme une fonction iminique (Figure I.1) [2].

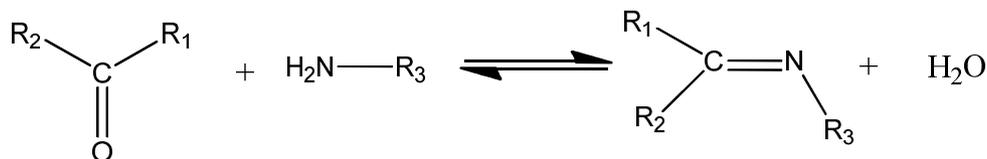


Schéma I.1. Réaction générale de formation d'une base de Schiff.

On note que dans cette réaction, l'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction iminique; qui est la base de Schiff [3].

La mobilité des hydrogènes liés à l'azote permet également des condensations avec les aldéhydes aliphatiques il se forme des imines stables «bases de Schiff» [4].

Les bases de Schiff sont généralement de type: monodentates (N), bidentates (N,O-), tridentates (N,O,O-), (N,O,N-), (N,O,S-), tétradentates (N,N,O,O-) ou pentadentates (N,O,N,O,O-) (Figure I.2), des ligands jouent un rôle important dans la chimie de coordination car ils forment facilement des complexes stables avec la plupart des ions métalliques par des liaisons de coordination.

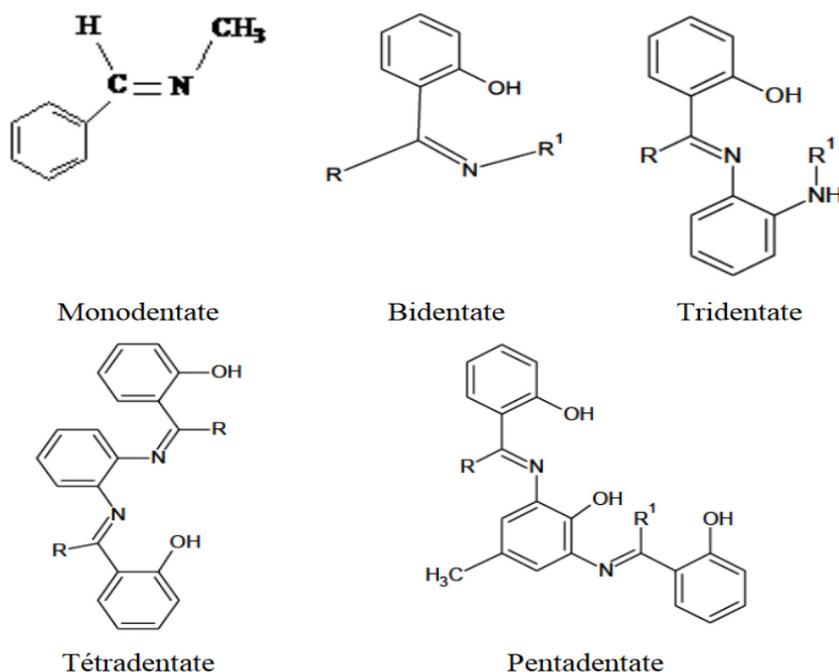


Schéma I.2. Certaines classes de ligands bases de Schiff.

De part la diversité de leurs structures et de leurs propriétés, les bases de Schiff sont enfin utilisées dans des domaines aussi disparates que la chimie organique, la catalyse [5], la biologie [6], ou comme agents de complexation et inhibiteurs de corrosion surtout en milieu acide [7-11].

I.1.2. Propriétés complexantes des bases de Schiff

Les propriétés complexantes des bases de Schiff sont intimement liées à leurs structures, leur stabilité ainsi qu'à leur caractère basique ou acide. De nombreux travaux et ouvrages ont illustré le pouvoir complexant des bases de Schiff vis-à-vis de toutes sortes de cations métalliques, aussi bien en solution qu'à l'état solide. Un grand nombre de bases de Schiff, renfermant divers ponts diimines, ont ainsi été complexées par le fer [12, 13], le cobalt [14], le nickel [15], le cuivre [16], le ruthénium [17-19] et le manganèse [20-22].

Il est à noter que la valence de l'ion métallique fixe le nombre de sites de coordination nécessaires pour former un complexe stable. Ce nombre est en général supérieur à la valence normale du cation métallique.

Les études fondamentales sur la chimie de coordination sont dues essentiellement à A. Werner et S. M. Gorgensen [23]. En effet, V. P. Pfeiffer [24] fut le premier ayant découvert en 1933, les propriétés complexantes de certaines bases de Schiff. Une telle découverte a

conféré aux bases de Schiff une importance très particulière et depuis, de nombreux travaux ont été mis en œuvre en faisant varier aussi bien la structure des bases de Schiff que la nature de l'ion métallique [25].

Les premières synthèses des complexes ont été tout d'abord issues des bases de Schiff bidentées de type aniline salicylidène, avec différents ions métalliques tels que le nickel (II), cuivre (II), fer (III)... L'ensemble de ces études ont mis en relief un certain nombre de résultats concernant le mode de coordination de ces systèmes ainsi que leurs géométries [26].

L'importance des anilines salicylidènes est due à la présence dans leurs structures outre l'azométhine (C=N) [27-29], un groupement hydroxyle phénolique, responsable de leur basicité et leur permettant de coordonner avec des constantes de stabilité relativement élevées, différents ions métalliques, allant des métaux de la première série de transition aux métaux lourds [30-32].

Quel que soit le métal de transition utilisé Fe (III), Ni (II), Cu (II) et Zn (II), les complexes obtenus avec les anilines salicylidènes sont de type ML_2 (deux ligands organiques en capsulent le métal central). Ces complexes adoptent en général selon les conditions de milieu et de température, soit une géométrie plan-carrée (solvant neutre et anions non nucléophiles), soit une géométrie octaédrique dans le cas contraire (figure I.3) [33].

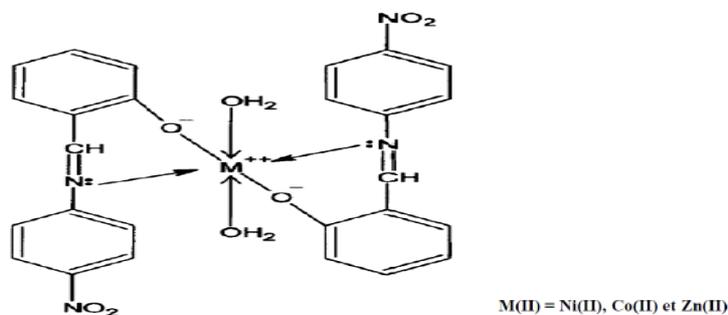


Schéma I.3. Structures proposées des complexes de Métal (II) de type ML_2 issus des anilines salicylidènes

I.1.3. Généralités sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion

I.1.3.1. Généralités sur la corrosion

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologiques, il s'agit, pêle-mêle, de gonflement ou vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du

granit, etc... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes: uniforme, localisée, etc... les propriétés des matériaux sont alors altérées.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

I.1.3.1.1. Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs dont les principaux sont les suivants:

- Facteurs du milieu corrosif: concentration du réactif, teneur en oxygène et pH du milieu.
- Facteurs métallurgiques: composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique.
- Facteurs définissant les conditions d'emploi: l'état de surface, forme de pièces, type d'inhibiteur et procédés d'assemblage.
- Facteurs dépendant du temps: vieillissement, tensions mécaniques et modification des revêtements protecteurs [34, 35].

I.1.3.1.2. Types de corrosion

a. Corrosion chimique

La corrosion chimique peut être causée par les agents atmosphériques (oxygène, humidité anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie); elle consiste généralement la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles. La corrosion chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique.

b. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissous. Elle apparaît chaque fois qu'il y a hétérogénéité dans l'un des constituant du couple formé par le métal et le réactif qui a pour conséquence la formation des piles ou des micro-piles, c'est-à-dire des anodes et des cathodes et ceci sur la même partie de la structure métallique. La corrosion de la partie

anodique est accompagnée du passage d'un courant dans l'électrolyte, courant qui va de l'anode vers la cathode.

c. Corrosion biochimique

Cette forme d'attaque se reconnaît à certaines caractéristiques, les microorganismes agissent sur le procédé de corrosion, d'une ou plusieurs façons:

- par action directe sur le taux de réaction anodique ou cathodique.
- par création des milieux corrosifs.
- par croissance et multiplication des micro-organismes, qui favorisent la création des cellules électrolytiques à la surface.

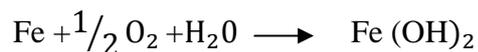
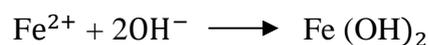
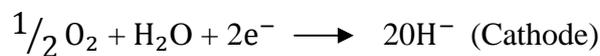
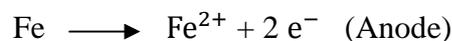
I.1.3.1.3. Forme de corrosion

En général, on distingue plusieurs formes de corrosion.

a. Corrosion uniforme ou généralisée

C'est la plus banale et la plus courante, elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal. Elle se traduit par la dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la corrosion se propage plus au moins régulièrement sur toute la surface en contact avec l'agent agressif, elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps, ou par une perte en poids par unité de surface et par unité de temps [36].

Une tôle de fer, en milieu électrolytique conduit à la formation de la rouille, par la mise en place d'une réaction anodique couplée à une réaction cathodique.



b. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûre ou piqûration est une forme de corrosion des plus insidieuses et des plus destructives. L'attaque se limite à des trous localisés qui pourront progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface demeure intact. L'installation peut être perforée en quelques jours sans perte de masse appréciable [37].

c. Corrosion galvanique

C'est un type de corrosion que l'on rencontre lorsque deux métaux différents, en contact électrique, sont plongés dans un même milieu corrosif. Lorsque ces deux métaux sont électriquement isolés, ils constituent deux électrodes indépendantes, ayant chacune son comportement propre. Par contre, lorsqu'ils sont en contact électrique, ils se comportent comme une seule électrode. On dit qu'ils forment un couple galvanique. Sur cette électrode unique, des réactions anodiques et cathodiques se déroulent simultanément.

Le système fonctionne de telle manière que le courant total anodique est égal au courant total cathodique. Le potentiel E des métaux couplés est intermédiaire entre les potentiels de corrosion E_c des deux métaux pris indépendamment. Les courants de corrosion des deux métaux sont profondément modifiés. Le métal le plus noble voit sa corrosion diminuer, tandis que l'inverse se produit pour le métal moins noble.

d. Corrosion intergranulaire

Ce type de corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales).

e. Corrosion sélective

La corrosion sélective est un type de corrosion très dangereux, Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance.

f. Corrosion caverneuse

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

Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dus à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus.

g. Corrosion sous contraintes

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

Le processus se déroule en deux phases successives:

- une phase d'initiation qui correspond à la formation d'un défaut local en surface (piqûre).
- une phase de propagation dans laquelle la piqure devient fissure et progresse jusqu'à la rupture.

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température.

h. Corrosion avec érosion

Dans ces conditions, l'abrasion du métal, due au mouvement du liquide ou bien celui des particules solides qu'il peut convertir, accélère la corrosion par déchirement du revêtement protecteur et mise à nu du métal.

I.1.3.2. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. D'une manière générale, un inhibiteur doit:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique,
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.

- Etre stable aux températures d'utilisations.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux.

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons

- Par domaine d'application.
- Par réaction partielle.
- Par mécanisme réactionnel.

I.1.3.2.1. Nature des inhibiteurs

a. Inhibiteurs organiques

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

L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce mécanisme d'action sera développé plus en détail par la suite.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition,..) [38].

Ils possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates).

b. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcaline. Ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants ou en inhibiteurs passivants.

Les premiers agissent par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. On peut remarquer que la quasi-totalité des molécules inorganiques inhibitrices contiennent de l'oxygène dans leur formule [39].

I.1.3.2.2. Mécanisme d'action électrochimique des inhibiteurs

Selon leur influence sur les réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes [40]. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction de proton H^+ en milieu acide) [41].

a. Inhibiteurs anodiques

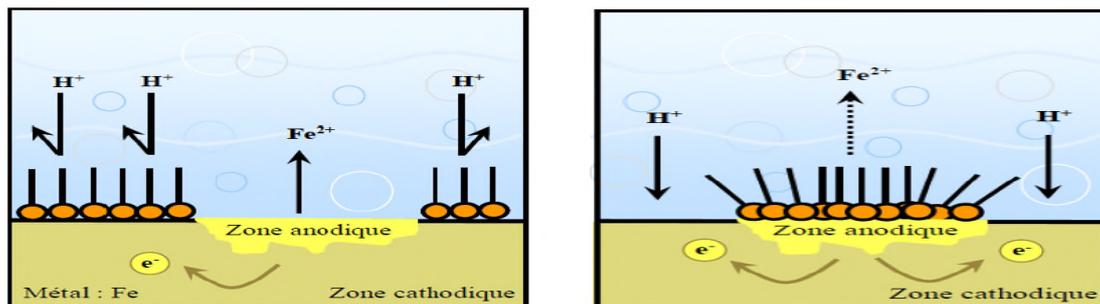
L'anion de l'inhibiteur forme sur les anodes locales avec les cations provenant de l'oxydation du métal un composé insoluble. Ces inhibiteurs doivent être employés dans le cas d'une corrosion à contrôle anodique, nitrite, chromate, phosphate.

b. Inhibiteurs cathodiques

Dans ce cas, le cation de l'inhibiteur forme un hydroxyde insoluble sur des cathodes locales où le pH est plus basique que dans le reste de la solution. Ces inhibiteurs doivent être employés dans le cas d'une corrosion à contrôle cathodique, car ils augmentent en valeur absolue la polarisation cathodique et diminuent l'intensité maximale.

c. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodiques. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion.



a) Blocage des sites cathodiques

b) Blocage des sites anodiques

Figure I.1. Formation des couches barrières cathodiques (a) et anodiques (b) interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

I.1.3.2.3. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique (physisorption) et chimique (chimisorption). Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [42].

a. Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [43]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Au potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorures à la solution acide, ils adsorbent à la surface du fer et déplacent E_0 vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H_2SO_4 [44].

b. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison avec transfert d'électrons dépend clairement de la nature du métal à protéger.

En effet, le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition ayant des orbitales "d" vacantes de faible énergie. Ces métaux sont considérés comme des accepteurs d'électron ou "acides de Lewis".

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés.

Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π .

Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

I.1.3.2.4. Isotherme d'adsorption

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des isothermes classiques les plus couramment utilisés, isotherme de Langmuir, de Temkin et de Frumkin.

a. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [45].

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur et à la fraction de sites d'adsorption non occupée (1- θ).

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

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

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

À l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

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

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC_{\text{inh}} \quad (4)$$

Avec
$$K = \frac{K_{\text{ads}}}{K_{\text{des}}}$$

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

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

Le réarrangement de l'équation (6) donne:

$$\frac{C_{\text{inh}}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{\text{inh}} \quad (6)$$

Dans cette équation, k désigne le coefficient d'adsorption.

b. Isotherme de Temkin

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

$$KC_{\text{inh}} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (7)$$

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

c. Isotherme de Frumkin

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation:

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC_{\text{inh}} \quad (8)$$

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

I.2. Rappels bibliographiques sur la synthèse des ligands et des complexes bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Les bases de Schiff ont fait l'objet de nombreuses études en raison de l'intérêt qu'elles présentent dans l'industrie.

Nous décrivons les travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide en utilisant des composés bases de Schiff.

Les inhibiteurs jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de l'acier en milieu acide [46, 47]. L'utilisation principale des inhibiteurs dans les solutions acides se situe dans les procédés industriels de nettoyage [48, 49]. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. La taille, l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [50, 51].

W. Machu [52] a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et des composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique. Ces composés base de Schiff se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion.

N. Harckerman et coll. [53] ont montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieux acides [54, 55].

Les bases de Schiff synthétisées contenant un groupe pyridyl (le 2 - ((1Z) -1-aza-2-(2-pyridyl) vinyl) benzène-1-thiol (PVBT), le (1Z) -1-aza-1,2- di (2-pyridyl) éthène (DPE), le [(1Z) -1-aza-2- (2-pyridyl) vinyl) amino] benzène -1- thione (PVA) et le 2 - ((1Z) -1-aza-2-

(2-pyridyl) vinyl) benzothiazole (PVB)) schéma I.1 ont été utilisées comme inhibiteurs de corrosion de l'acier à faible teneur en carbone en milieu acide chlorhydrique 0,1 M [53]. Ces bases de Schiff inhibent la corrosion de l'acier et leur efficacité d'inhibition augmente avec la diminution de la température. L'efficacité de l'inhibition suit l'ordre PVBT > DPE > PVA > PVB. Les courbes de polarisation indiquent que les bases Schiff agissent comme inhibiteurs anodiques. L'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Temkin. Les paramètres d'activation (E_a , ΔH , ΔS) ont été calculés et ont montré que la corrosion était beaucoup plus réduite en présence d'inhibiteurs.

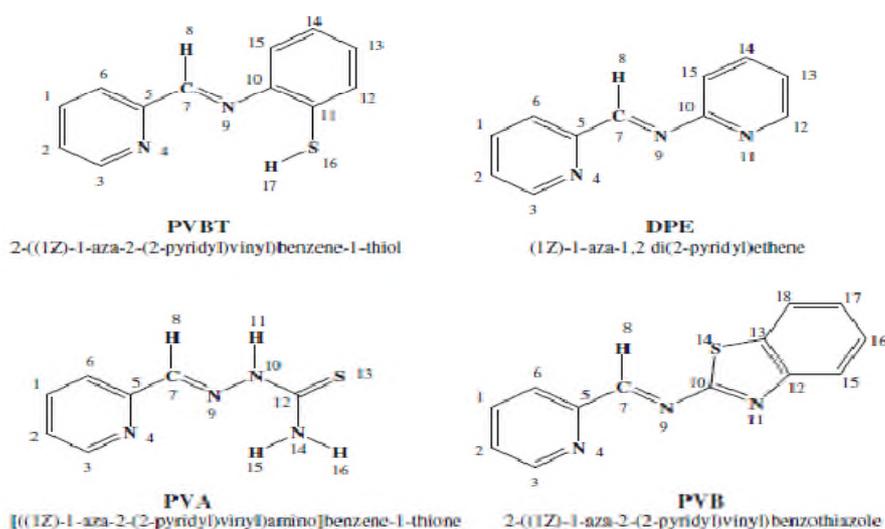


Schéma I.4. Structures moléculaires des bases de Schiff étudiées.

Dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice, l'influence de quelques composés hétérocycliques contenant plusieurs atomes d'azote sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique a été étudiée par F. Zucchi et coll. [56]. Parmi les substances étudiées, nous citons la 2-bis-quinoline (**1**), la quinoxaline (**2**), la phthalazine (**3**) et la 2-mercaptopyrimidine (**4**) schéma I.2. Ces substances ont montré de bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.

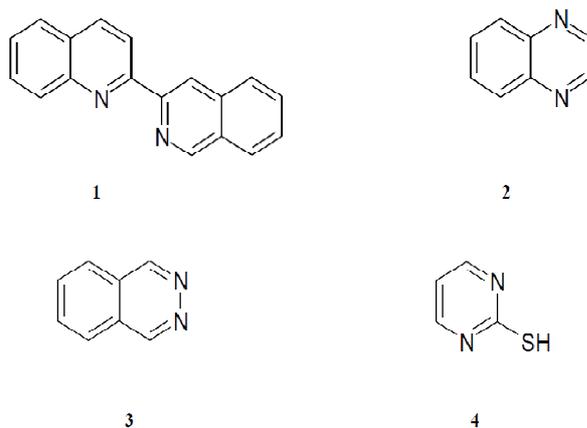


Schéma I.5. Structures moléculaires des composés hétérocycliques étudiées.

L. Elkadi et coll. [57] ont étudié l'influence du 3,6-bis(2-méthoxyphényl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine schéma I.3 sur la corrosion de l'acier en milieu acide par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Une meilleure efficacité inhibitrice a été trouvée en milieu acide chlorhydrique 1 M. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur mixte dans HCl 1 M et en tant qu'inhibiteur cathodique dans H₂SO₄ 0,5 M. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du coefficient d'adsorption et l'efficacité est indépendante de la température.

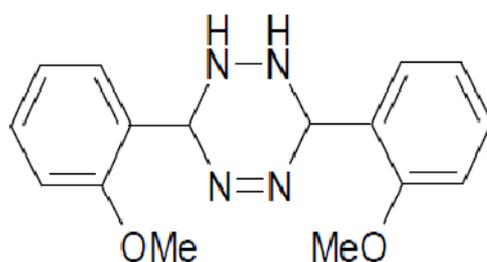


Schéma I.6. Structure moléculaire de l'inhibiteur étudié

L'effet de 2-carbonitrile (2-PCN) a été étudié sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la résistance de polarisation linéaire (RPL) et potentiodynamique et les mesures de polarisation. Les morphologies de surface de la SEP ont été étudiées en présence de l'inhibiteur à 10 mmol/l dans le milieu corrosif, après 120 h d'exposition par microscopie électronique à balayage (MEB). Le mécanisme d'adsorption a été déterminé à partir du potentiel de charge nulle (E_{pzc}). L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux

obéit à l'isotherme de Langmuir et les paramètres thermodynamique k , ΔG_{ads} ont été également calculés et discutés [58].

Les caractéristiques d'inhibition de la corrosion, des agents tensioactifs cationiques gem synthétisés, à savoir le bis (p- (N, N, N-bromure decyldiméthylammonium) benzyldènethiourée (10-S-10), le bis (p- (N, N, N-dodécyldiméthylammonium bromure) benzyldènethiourée (12-S-12) et le bis (p- (N, N, N-tetradécyldiméthylammonium bromure) benzyldènethiourée (14-S-14) (schéma I.4) sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1 M ont été étudiées à 25 °C [59]. Les techniques utilisées sont la perte de poids, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les valeurs de l'efficacité inhibitrice estimées par les trois méthodes sont en bon accord. Les résultats obtenus montrent que le composé 14-S-14 est le meilleur inhibiteur avec un rendement de 97,75 % et l'efficacité inhibitrice évolue selon l'ordre: 14-S-14 > 12-S-12 > 10-S-10.

En général, l'efficacité d'inhibition a augmenté avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Les courbes de polarisation révèlent que ces inhibiteurs ont une action mixte anodique et cathodique et leur adsorption suit l'isotherme de Langmuir.

Les énergies libres (ΔG_{ads}) ont été calculées. La morphologie de la surface de l'échantillon d'acier au carbone a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB).

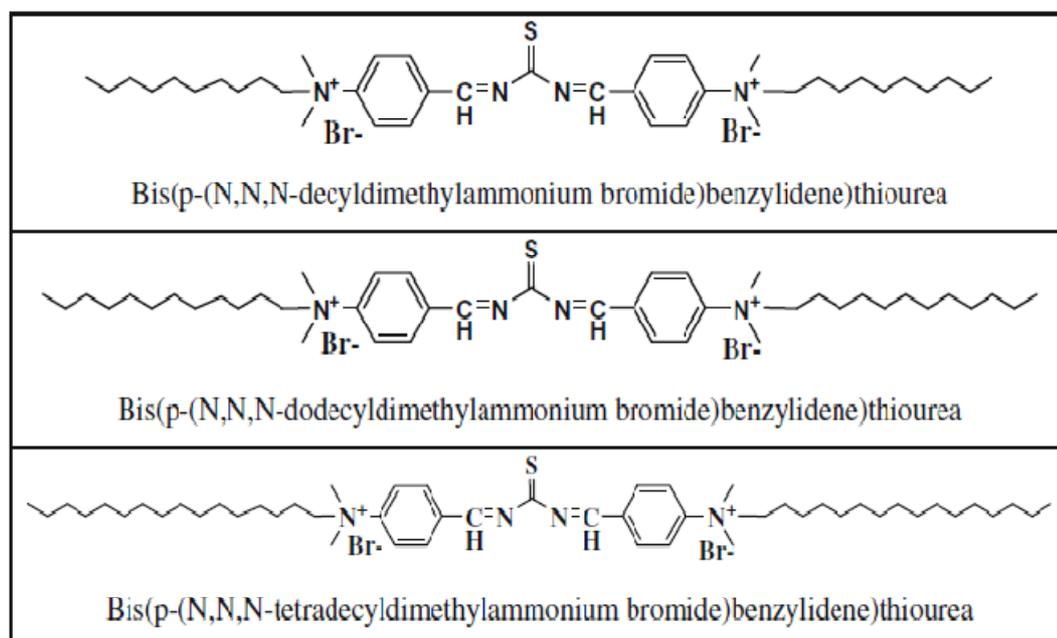


Schéma I.7. Structures chimiques des agents gem préparés cationiques.

M.G. Hosseini et coll. [60] ont étudié l'effet inhibiteur de trois bases de Schiff vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu H_2SO_4 0,5 M à savoir le *N,N*-éthylène-bis (salicylidénimine) [S1], *N,N*-isopropylène-bis (salicylidénimine) [S2], and *N*-acétylacétone imine, *N*-(2-hydroxybenzophénoneimine) *ortho*-phénylène [S3] schéma I.5 par polarisation potentiodynamique et par spectroscopie impédances électrochimiques. Les trois bases de Schiff sont de bons inhibiteurs avec une efficacité atteignant une valeur maximale de 97 % à une concentration de 300 ppm. Les courbes de polarisation montrent que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes et que le composé [S2] montre une meilleure efficacité que les deux autres bases de Schiff. Leur adsorption à la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir. Les calculs thermodynamiques indiquent que l'adsorption est de nature physique.

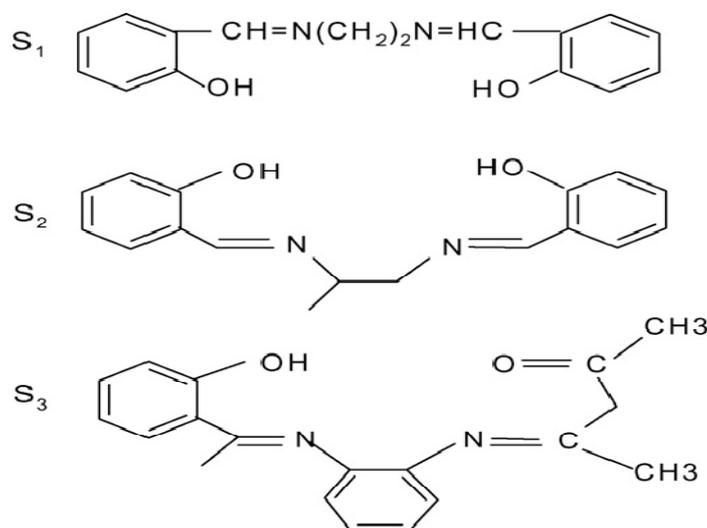


Schéma I.8. Structure moléculaire des trois bases de Schiff étudiées

M.G. Hosseini et coll. [61] ont synthétisé deux bases de Schiff le *N, N'*-Ortho-Phénylène(salicylaldimine-imineacétylacétone) H_2A^3 et le *N, N'*-Ortho-Phénylène (salicylaldimine-2-hydroxy-1-naphtaldéhyde) H_2A^4 (schéma I.6) et ont étudié leur comportement comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux en milieu acide sulfurique 0,5 M. Les résultats de perte de poids, l'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique indiquent que ces composés sont des bons inhibiteurs et l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre une valeur maximale de 95 % à une concentration de 400 ppm. Le mode d'adsorption de cet inhibiteur obéit à l'isotherme de Langmuir. Les courbes de polarisation ont prouvé que ces deux ligands bases de Schiff sont des inhibiteurs mixtes.

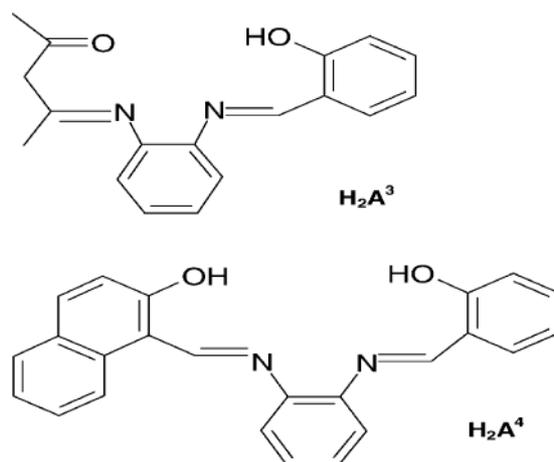


Schéma I.9. Structure moléculaire des bases de Schiff étudiées.

A. Mariana et coll. [62] ont synthétisé et étudié l'effet de l'inhibition d'un composé base de Schiff le 2-hydroxybenzaldéhyde-thiosemicarbazone (THIO-6) sur la corrosion de l'acier au carbone AISI 1020 en milieu acide. Ces résultats ont été confirmés par les essais d'impédance où ils ont observé que l'effet de l'addition d'inhibiteurs apparaît par une augmentation de la résistance et particulièrement par une forte réduction de la capacité de la double couche. Les résultats ont montré une excellente efficacité anticorrosive (94 %). La protection contre la corrosion a pu être expliquée par l'adsorption de l'inhibiteur et la formation d'une couche protectrice à la surface du métal. Cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir par chimisorption.

H. Derya Lece et coll. [63] ont étudié l'effet des ligands le 2-(2-Hydroxybenzylideneamino)-2-méthylpropane-1,3-diol (BAMP), le 2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)méthylèneamino)-2-méthylpropane-1,3-diol (NAMP), le 2-((pyridin-2-ylimino)méthyl)phénol (PMP) et le N-(thiophen-2-ylméthylène)pyridin-2-amine (TMP) sur la corrosion de l'acier dans HCl 2 M par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur selon l'ordre suivant: TMP > PMP > NAMP > BAMP. Les courbes de polarisation indiquent que ces composés agissent comme des inhibiteurs mixtes et l'adsorption suit le modèle de l'isotherme de Langmuir.

Le 2-((1H-1,2,4-triazol-3-ylimino)méthyl)-6-méthoxyphénol (SB1) et 2-((1H-1,2,4-triazol-3-ylimino)méthyl)-6-éthoxyphénol (SB2) [64] ont été étudiés comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 0,5 M pour différents temps d'immersion.

L'efficacité d'inhibition des films SA sur la surface CS augmente avec le temps d'immersion et atteint 92,80 % pour SB1 et 93,66 %, pour SB2. L'adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Les courbes de polarisation montrent que ces alcaloïdes agissent comme inhibiteurs mixtes en inhibant à la fois la dissolution anodique du fer et les réactions cathodiques d'évolution de l'hydrogène. Les images SEM, le calcul chimique quantique et la simulation dynamique moléculaire confirment que SB1 et SB2 peuvent s'absorber sur la surface CS et inhiber la corrosion du fer.

L'effet de l'inhibition d'un composé le 6-phénylpyridazin-3(2H)one (PPO) sur la corrosion de l'acier C38 dans HCl à différentes températures en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été étudié par R. Salghi et coll. [65]. Ils ont montré que l'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration. Les études de polarisation ont montré que ce composé est un inhibiteur de type mixte et que l'adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de i_{corr} augmentent avec l'augmentation de la température après l'addition du PPO et les valeurs de l'efficacité d'inhibition sont presque constantes ceci indique les bonnes propriétés inhibitrices du composé testé aux températures plus élevées. Un mécanisme de chimisorption est proposé.

Les travaux de H. Jafari et coll. [66] portent sur l'effet du N, N'-bis(4-hydroxybenzaldehyde)-1,2-cyclohexandiimine (schéma I.7) de la corrosion de l'acier API 5L dans HCl 1 M en utilisant les techniques électrochimiques. Cette base de Schiff est fortement adsorbée sur la surface métallique et présente un caractère d'inhibition mixte.

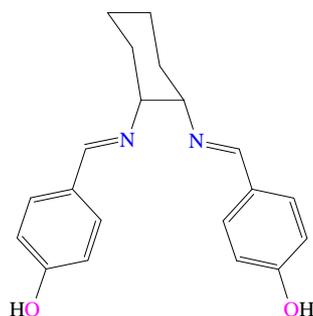


Schéma I.10. Structure moléculaire du N, N'-bis(4-hydroxybenzaldehyde)-1,2-cyclohexandiimine étudiée.

Les mêmes auteurs [67] ont montré que le composé base de Schiff le N, N'-bis(4-formylphénol)triméthylenediamine (4-FPTMD) (schéma I.8) agit comme inhibiteur mixte de la corrosion de l'acier à faible teneur en carbone (API 5L grade B) en affectant les réactions anodique et cathodique. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration, et atteint une valeur de 94 % à $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l à 25 °C. Le calcul des paramètres chimiques quantiques sur l'inhibition de la corrosion de cette base de Schiff est en bon accord avec l'expérience.

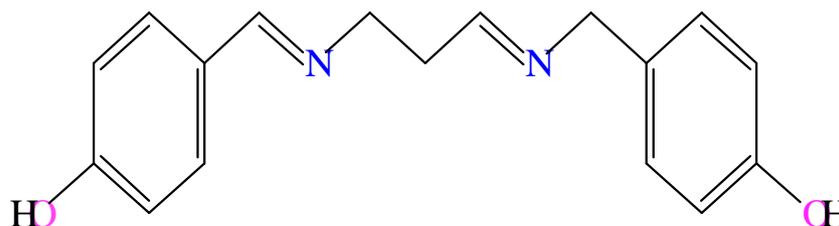


Schéma I.11. Structure moléculaire du N, N'-bis(4-formylphénol)triméthylenediamine étudiée.

L'effet d'inhibition de la corrosion du composé bisbenzimidazole 1, 4-bis (benzimidazolyl)benzène (BBMB) sur l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 0,5 M et dans l'acide sulfurique 0,25 M, a été étudié par X. Wang et coll. [68] en utilisant la gravimétrie, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats expérimentaux ont montré que ce composé est un bon inhibiteur de corrosion dans les deux milieux acides et présente une efficacité dans une solution de HCl 0,5 M supérieure à celle de la solution de H₂SO₄ 0,25 M à n'importe quelle concentration de BBMB. Les courbes de polarisation ont montré que ce composé fonctionne comme un inhibiteur mixte en réduisant la réaction anodique de dissolution de l'acier et en retardant la réaction de l'évolution de l'hydrogène. L'adsorption du composé étudié sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme de Langmuir.

La benzylidène-pyrimidin-2-yl-amine, la (4-méthyl-benzylidène)-pyrimidine-2-yl-amine et la (4-chlorobenzylidène)-pyrimidine-2-yl-amine, qui se sont révélés être d'excellents inhibiteurs de corrosion de l'acier doux, en milieu acide chlorhydrique (schéma I.9) [69].

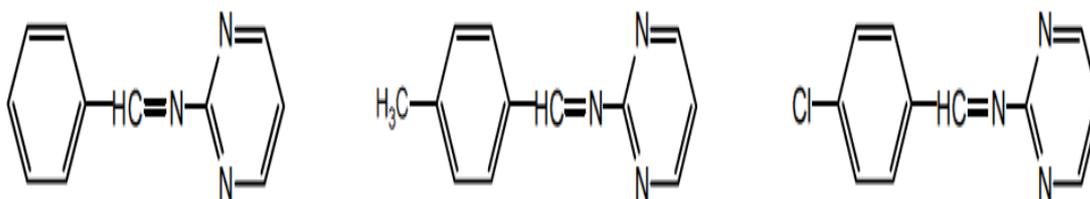


Schéma I.12. Structures moléculaires des bases de Schiff dérivées de l'aldéhyde benzoïque

L'inhibition de la corrosion et l'adsorption des bases Schiff de N, N'-bis (n-hydroxybenzaldéhyde)-1, 3-propandiimine (n-HBP) (schéma I.10) ont été étudiées sur une électrode en acier dans HCl 1 M en utilisant des techniques électrochimiques. Les résultats expérimentaux suggèrent que l'efficacité d'inhibition la plus élevée a été obtenue pour le 3-HBP [70].

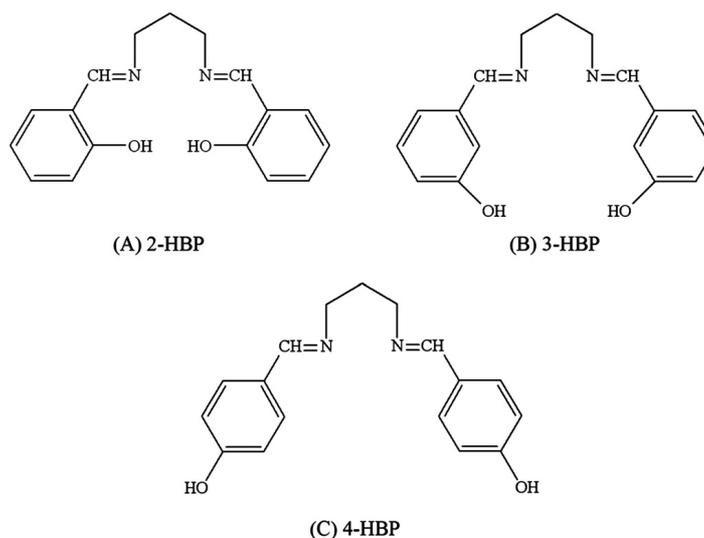


Schéma I.13. Structures moléculaires du N, N'-bis (n-hydroxybenzaldéhyde) -1,3-propandiimine (n-HBP) étudiée.

L'influence de cinq bases de Schiff synthétisées: le 5-chloro-N-(2-mercaptophényl) salicylidèneimine (A), le 5-bromo-N-(2-mercaptophényl) salicylidèneimine (B), le 5-méthoxy-N-(2-mercaptophényl)salicylidèneimine (C), le 5-nitro-N-(2-mercaptophényl) salicylidèneimine (D) et le N-(2-mercaptophényl)naphthylidèneimine (E) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M a été effectuée par la technique de la perte de poids et les techniques électrochimiques (les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur

dans la gamme de (1 à 4 M). Les études électrochimiques ont révélé que les bases de Schiff étudiées sont des inhibiteurs de type mixte inhibant de manière prédominante la réaction cathodique. On constate que E est le meilleur inhibiteur avec une efficacité égale à 90 %. L'adsorption des 5 inhibiteurs sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme Langmuir. L'effet de température indique que l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température dans la gamme 300 à 330 K. Les résultats obtenus par différentes méthodes montrent que les bases de Schiff étudiées inhibent la corrosion de l'acier doux dans l'ordre suivant: $E > B > C > D > A$ [71].

S. Benabid et coll. [72] ont étudié l'effet d'inhibition d'une nouvelle base de Schiff synthétisée: 1,13-bis - [(2-hydroxynaphtaldéhyde) 4,7,10-trioxatridécane diimine] (HNTTD) sur l'acier doux X48 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M. ils ont prouvé que l'efficacité d'inhibition s'améliore au fur et à mesure que la concentration d'inhibiteur augmente jusqu'à atteindre une valeur optimale de $7,5 \cdot 10^{-5}$ M et que d'après les courbes de polarisation, le composé étudié agit en tant qu'inhibiteur mixte et l'adsorption de HNTTD sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.

La performance inhibitrice de la corrosion de deux bases de Schiff, le 2- {[4-éthoxyphényl]imino]méthyl} phénol (SB-1) et le 1- {[4-méthoxyphényl]imino] méthyl} -2-naphtol (SB-2), sur l'acier dans H_2SO_4 0,1 M et 1 M a été étudiée par extrapolation linéaire et par les courbes de polarisation de Tafel [73]. On a constaté que le pourcentage de l'efficacité d'inhibitrice (EI %) et le taux de recouvrement (θ) augmente avec l'augmentation des concentrations des inhibiteurs. Les résultats ont montré que ces composés sont de bons inhibiteurs particulièrement à des concentrations élevées. L'adsorption des composés utilisés sur la surface de l'acier obéit l'isotherme de Langmuir. Pour l'étude théorique, on trouve une forte corrélation entre l'efficacité inhibitrice de la corrosion et les paramètres chimiques quantiques obtenus par Procédé B3LYP / 6-31G (d).

E. Mazario et coll. [74] ont étudié deux liquides ioniques, de l'acétate de 1,3-dibencilimidazolium (DBImA) et le 1,3-dodécanoate dibencilimidazolium (DBImL), comme des inhibiteurs de corrosion dans des solutions HCl et H_2SO_4 1 M. les courbes de Tafel, la spectroscopie d'impédance électrochimique et SEM indiquent une efficacité inhibitrice (EI %) élevée dans le milieu HCl. Une couche dense de l'inhibiteur physisorbée empêche la diffusion d'espèces ioniques du film et / ou l'attaque de la surface par des ions en solution. L'efficacité

de protection augmente avec la concentration des inhibiteurs. L'adsorption de ces inhibiteurs sur les surfaces de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir.

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs organiques, notamment en milieu acide, a fait l'objet de plusieurs articles. H. Hassan [75] a étudié l'effet de la température sur l'efficacité de plusieurs inhibiteurs de corrosion utilisés pour la protection de l'acier dans un milieu HCl 0,1 M. G.K. Gomma [76, 77] a étudié cet effet sur la protection du cuivre par le benzotriazole dans l'acide sulfurique et pour des températures comprises entre 30 - 65 °C. Ces études ont révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec l'augmentation de la température.

Il a été prouvé, qu'avec l'augmentation de la température, peu de molécules gardent leurs pouvoirs inhibiteurs comme elles le sont à basse température [78, 79].

A S. Alturiqi et coll. [80] ont synthétisé et caractérisé par plusieurs techniques quatre complexes du métal bivalent (II), à savoir $[\text{Co(II)L(H}_2\text{O)Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni(II)L(H}_2\text{O)Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu(II)L(H}_2\text{O)Cl}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, et $[\text{Zn(II)L(H}_2\text{O)Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, qui sont obtenus à partir d'un ligand tétradentate coordonné par l'oxygène phénolique déprotoné, l'oxygène du noyau furane et deux atomes d'azote azométhine {L=2-furan-2-ylméthylèneamino-phényl-iminométhyl phénol}, les complexes métalliques ont une structure octaédrique. La mesure de la conductance molaire de tous les complexes analysés dans le DMSO a montré leur nature non électrolytique. Le ligand et ses complexes métalliques étudiés ont été évalués pour leurs activités antimicrobiennes et antitumorales. Les données obtenues confirment que les composés examinés sont des bactéricides et des fongicides très prometteurs.

L'effet d'inhibition du ligand HL et de ses complexes a été étudié en mesurant la perte de poids à 25 °C. Ces complexes de métaux avec le ligand HL ont un effet inhibiteur sur l'acier. Ils ont montré que le taux d'inhibition augmente avec l'augmentation du temps du ligand et ses complexes, dans l'ordre suivant: $\text{HCl} < \text{HL} < \text{Complexe Co(II)} < \text{Complexe Cu(II)} < \text{Complexe Ni(II)} < \text{Complexe Zn(II)}$.

Une base de Schiff, le (2E)-2-((5-((E)-(2-hydroxyphénylimino)méthyl) thiophène-2-yl)méthylèneamino)phénol (L) et ses complexes métalliques ont été synthétisés et caractérisés par analyse élémentaire, conductance molaire, ATG, IR, UV-Vis, RMN¹H, SM et RPE. Ces analyses ont montré que le ligand coordonné avec des ions métalliques par l'azote de l'azométhine et l'oxygène phénolique. Sur la base des données spectrales et analytiques, la

géométrie de chaque complexe a été proposée. La base de Schiff et ses complexes métalliques ont été évalués pour leurs activités biologiques. Des activités plus élevées ont été observées lors de la coordination du ligand avec les ions métalliques. L'inhibition de la corrosion des composés a également été évaluée en utilisant la méthode de perte de poids dans une solution de HCl 0,1 M pour l'acier doux. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration des composés. Ils ont trouvé que les composés avaient une action inhibitrice prometteuse contre la corrosion de l'acier doux. L'ordre de l'efficacité est comme suit $[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{NiL}(\text{H}_2\text{O})_2] > [\text{ZnL}] > [\text{CuL}] > \text{L}$ [81].

S. Meghdadi et coll [82] ont synthétisé deux complexes métalliques, $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{naphsal})]$ (1), et $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{salnaph})]$ (2), issus de deux nouveaux ligands bases de Schiff tétradentés asymétriques, $\text{H}_2\text{naphsal}$ { $\text{Hnaphsal} = \text{N-naphtylidène-N'-salicylidène-2-aminobenzylamine}$ } et $\text{H}_2\text{salnaph}$ { $\text{H}_2\text{salnaph} = \text{N salicylidène-N'-naphtylidène-2-aminobenzylamine}$ } en présence de l'acétate de métal correspondant (Schéma I.11). Les complexes de cuivre (II) et de nickel (II) ont été caractérisés et leurs structures cristallines ont été déterminées par diffraction des rayons X sur le monocristal. La géométrie de coordination autour des centres métalliques de ces complexes est déformée en plan carré. Les études voltampérométriques cycliques de 1 et 2 dans une solution d'acétonitrile ont montré que les processus de réduction du $\text{Cu}^{\text{II}} / \text{Cu}^{\text{I}}$ et $\text{Ni}^{\text{II}} / \text{Ni}^{\text{I}}$ sont réversibles par voie électrochimique.

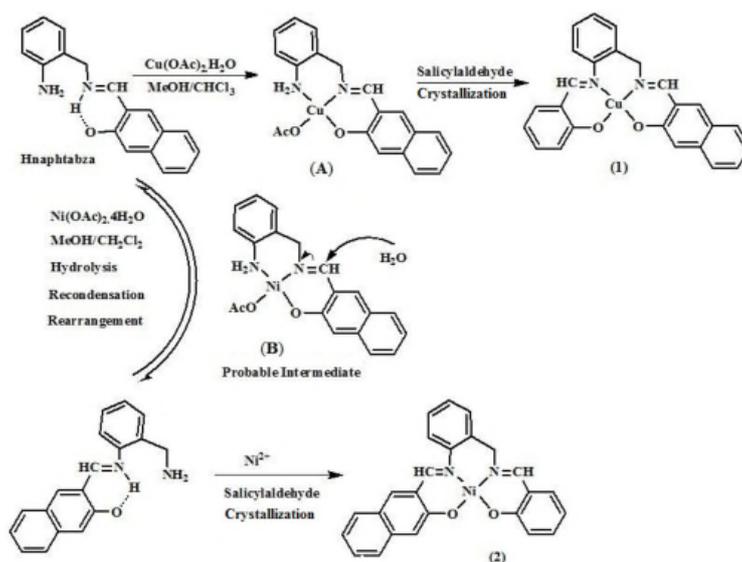


Schéma I.14. Réactions de synthèse de deux complexes métalliques

Références Bibliographiques

- [1] H. Schiff, *Ann. Chim., Paris*, 113 (1864) 118.
- [2] H. Schiff, «Eineneuereiheorb. F. Watkins, J.R. Behling, E. Karic et A.L. Miller, *J. An. Chemie*», *Pharmaceutics Chimique*, 35, 49 série 97, (1975).
- [3] A. Xavier, N. Srividhya, *J. Appl.Chem.*, 11 (2014) 06.
- [4] D. Sinha, A.K. Tiwari, S. Singh, G. Shukla, P. Mishra, H. Shandra, *Euro. J. Medic Chem.*, 43 (2008) 160.
- [5] C.P. Horwitz, R.E. Creager, R.W. Murray, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1006.
- [6] A. Prakash, D. Adhikari, *Inter. J. Chem. Resea.*, 4 (2011) 1891.
- [7] S. Baluja, A. Solanki, N. Kachhadia, *J.Iran.Chem. Soc.*, 3 (2006) 312.
- [8] K.C. Emregul, O. Atakol, *Mater. Chem. Phys.*, 82 (2003) 188.
- [9] S. Bilgic, N.Kaliskan, *Appl. Surf. Sci.*, 152 (1999) 107.
- [10] A. Gennaro, A.A. Isse, F. Maran, *J. Electroanal. Chem.*, 507 (2001) 124.
- [11] M.G. Husseini, S.F.L. Mertens, M. Gorbani, M.R. Arshadi, *Mater. Chem.Phys.*, 78 (2003) 800.
- [12] A.E. Martell, R.L. Belfort, M. Calvin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 170.
- [13] M. Gullotti, L. Casella, A. Pasini, R. Ugo, *J. Chem. Soc. Dalton.Trans.*, 339 (1977).
- [14] R.H. Bailes, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1886.
- [15] B. Bosnish, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 627.
- [16] R.S. Downing, F.L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5861.
- [17] K. Smurray, A.M. Van Derbergen, B.O. West, *Aust. J. Chem.*, 31 (1978) 203.
- [18] F. Calderazzo, C. Floriani, R. Henzi, F. L'epplattenier, *J. Chem. Soc. A.*, (1969)1378.
- [19] M.M. Taqui Khan, N.H. Khan. N.I. Kureshy, A.B. Bouricha, Z.A. Shaikh, *Inorg. Chim. Acta.*, 170 (1990) 213.
- [20] J. Lewis, F.E. Mabbs. H.J. Weigold, *J. Chem. Soc. A.*, (1968) 1699.
- [21] K. Dey., *J. Indian. Chem. Soc.*, 48 (1971) 641.

- [22] S.L. Kessel, R.M. Emerson, P.G. Debrunner, D.M. Henderickson, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1170.
- [23] R.H. Holm, K. Swaminathan, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 599.
- [24] V.P. Pfeiffer, B. Lubbe, T. Tsumaki, *Ann.*, 84 (1933) 503.
- [25] A. Syaml, M. Mauya, *Trans. Met.*, 11 (1986) 172.
- [26] R. Bouguedra, K. Hachem, Mémoire d'ingénieur d'état, département de Chimie, Faculté des sciences, Université des Sciences et de La Technologie d'oran, USTOMB., (2008).
- [27] A. Xavier, P. Gobu, N. Srividhya, *Int. J. Multid. Res. Dev.*, 5 (2015) 134.
- [28] A. Xavier, P. Gopu , B. Akila, K. Suganya, *Int. J. Innova. Res. Dev.*, 8 (2015) 384.
- [29] P. Gopu, A. Xavier, *Inter. J. Sci. Res.*, 8 (2015) 1491.
- [30] N.P. Singh, P. Saini, A. Kumar, K. Kumar, *Int. J. Sci. Engin. Res.*, 3 (2014) 557.
- [31] A. Pradhan. A. Kumar, *Chem. Proc. Engin. Research.*, 35 (2015) 84.
- [32] G.G. Mohamed, M.M. Omar, A.M. Hindy, *J. Turk. Chem.*, 30 (2006) 361.
- [33] J.V. Dubbsky, A. Sokol, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 3 (1931) 548.
- [34] A.A. Bekhit, H.M.A. Ashour, Y.S. Abdel-Ghany, A. Baraka, *Eur. J. Med. Chem.*, 43 (2008) 456.
- [35] K. Zheng, J. He, J. Zhang, *Chinese. Chem. Lett.*, 19 (2008) 1281.
- [36] H. Uhlig, R.W. Revis, *Corrosion & Corrosion Control*, Wiley-Interscience, New York., (1985).
- [37] L.J. Shreir, *Corros. Newness. Butt. Othsed. London.*, 1 (1977) 1963.
- [38] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère, Inhibiteurs De Corrosion. In: G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion (Pratique Industrielle)*, Hernès Science Publications, Paris, 245. (2002).
- [39] I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, Mcgraw-Hill., (1981).
- [40] G. Banerjee, S.N. Malhotra, *Corros. Sci.*, 48 (1992) 10.
- [41] E. Schaschl, *Methods for Evaluation and Testing of Corrosion Inhibitr*s, C.C. Nathan, Houston,Ed. Nace, National Association of Corrosion Engineers, USA., (1973) p 28.

- [42] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy., 453 (1980).
- [43] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butter Worths London., 147 (1962).
- [44] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, 4 (1964) 387.
- [45] G. Reinhard, U. Rammelt, In Proceeding of 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara., (1985), p183.
- [46] G. Schmitt, B. Olbertz, *Werk. Korros.*, 29 (1978) 451.
- [47] N.S. Rawat, G. Udayabhanu, R.K. Arora, *Trans. Seast.*, 20 (1985) 63.
- [48] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radomska, S.B. Włodarczyk, *Powłok Onchr.*, 14 (1986) 8.
- [49] T. Das, *Metalloberfläche.*, 41 (1987) 465.
- [50] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz-Ochr, *Prized. Korz.*, 29 (1986) 231.
- [51] S.L. Granese, B.M. Rosales, *Corros. Madras. India.*, 3 (1987) 2733.
- [52] W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy., 107 (1971).
- [53] N. Harckerman, R.M. Hurd, 1st International Congress on Mettalic Corrosion, Butterworths, London., 166 (1962).
- [54] B. Sathianandan, K. Balakrishan, N. Subramanyan, *J. Corros.*, 5 (1970) 270.
- [55] P.N.G. Shankar, K.I. Vasu, *J. Electrochem. Soc. India.*, 32 (1983) 47.
- [56] F. Zucchi, G. Trabaneli, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy., 330 (1990).
- [57] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 703.
- [58] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti. M. Troquet, *Mat. Tech.*, 12 (1988) 35.
- [59] R. Solmaz, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 3321.
- [60] M.G. Hosseini, M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi, *Electrochimica. Actan.*, 52 (2007) 3680.

- [61] H. Mirghasem, F.L. Stijn, M. Ghorbani, M.R. Arshadi, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2003) 800.
- [62] A.A. Mariana, C.C. Marcia De Oliveira, A. Echevarria, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 852.
- [63] H.D. Lece, K.C. Emregul, O. Atakol, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 1460.
- [64] L. Ruanl, Z. Zhang, X. Huang, Y. Lyu, Y. Wen, W. Shang, L. Wu, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 103.
- [65] R. Salghi, S. Jodeh, E.E. Ebenso, H. Lgaz, D. Ben-Hmamou, I.H. Ali, M. Messali, B. Hammouti, N. Benchat, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12 (2017) 3309.
- [66] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, *Trans. Indian. Inst. Met.*, 5 (2015) 729.
- [67] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. Rashvandavei, *J. Mater. Sci. Technol.*, 30 (2014) 239.
- [68] X. Wang, Y. Wan, Q. Wang, M. Ying, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 806.
- [69] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shassbani, D. Seifzadeh, *Electrochimica. Acta.*, 50 (2005) 3446.
- [70] I. Danaee, O. Ghasemi, G.R. Rashed, M. Rashvandavei, M.H. Maddahy, *J. Molec. Struc.*, 1035 (2013) 247.
- [71] D. Kesavan, M. Muthu, T.M. Gopiraman, N. Sulochana, R. Karvembu, *J. Surfact. Deterg.*, 15 (2012) 567.
- [72] S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, C. Penverne, S. Chafaa, *Measurement.*, 99 (2017) 53.
- [73] R. Hasanov, M.S. lu, S. Bilgic, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 3913.
- [74] I. Lozano, E. Mazario, C.O. Olivares-Xometl, N.V. Likhanova, P. Herrasti. *Mater. Chem. Phys.*, 147 (2014) 191.
- [75] H. Hassan, *Electrochim. Acta.*, 53 (2007) 1722.
- [76] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 52 (1998) 200.
- [77] G.K. Gomma, *Mat. Chem. Phys.*, 55 (1998) 131.
- [78] M.M. Singh, A. Gupta, *Bull. Electrochem.*, 12 (1996) 511.
- [79] M.H. Wahdan, A.A. Hermas, M.S. Morad, *Mater. Chem. Phys.*, 76 (2002) 111.

[80] A.S. Alturiqi, A.M.A. Alaghaz, M.E. Zayed, A. Reda. *J.chem.*, (2018). DOI: 10.1002/jccs.201800027

[81] Y.B. Zemedede, D. Nithyakalyani, S.A. Kumar, *Int. J. Medi. Pharm. Res.*, 2 (2016) 128.

[82] S. Meghdadi, M. Amirasr, M. Majedi, M. Bagheri, A. Amiri, S. Abbasi, K. Mereiter, *Inorg. Chim. Acta.*, 437 (2015) 64.

CHAPITRE II
METHODES D'ETUDE ET CONDITIONS
OPERATOIRES

II. Méthodes d'étude et conditions opératoires

Dans ce chapitre nous présenterons les techniques expérimentales qui nous ont permis de décrire les principales méthodes à savoir, les méthodes d'analyses physico-chimiques permettent d'identifier les produits synthétisés, les mesures de la perte de poids (la gravimétrie), la méthode des droites de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que les conditions opératoires.

II.1. Méthodes physicochimiques d'analyses utilisées

Pour mieux comprendre les processus chimiques mis en jeu lors de la préparation des ligands bases de Schiff et des complexes, une connaissance des caractéristiques de ces derniers est nécessaire afin de suivre leurs évolutions lors de leur synthèse, ceci implique des techniques comme: spectrophotométrie infrarouge IR, résonance magnétique nucléaire du proton RMN-1H, spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible, la chromatographie sur couche mince (CCM), l'analyse élémentaire et point de fusion.

II.1.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est une méthode d'analyse extrêmement utile. On l'utilise en générale pour suivre l'avancement des réactions et contrôlé la pureté des produits. Elle est basée sur le phénomène d'adsorption où la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants (éluant) et une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou plastique en gel de silice ou une feuille semi-rigide d'aluminium.

II.1.2. Spectrophotométrie infrarouge IR

*Principe

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [1]. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant le composé sont exposés à un rayonnement électromagnétique.

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [2]:

-proche infrarouge: $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).

-moyen infrarouge: $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).

-lointain infrarouge: $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

II.1.3. Résonance magnétique nucléaire du proton RMN ^1H

*Principe

La résonance magnétique nucléaire fut découverte en 1945. Elle est à la fois une analyse structurale et quantitative. L'enregistrement d'un spectre RMN ^1H correspond à des transitions à l'échelle du spin des noyaux atomiques (des énergies de très faibles intensités car les longueurs d'onde sont de l'ordre de 1 mètre ou plus). Les signaux mesurés dans les spectres de la résonance magnétique nucléaire sont présentés sous forme d'un singulet, d'un doublet, d'un triplet, ou de multiplet selon la structure de la molécule. La RMN est une technique d'analyse chimique très utilisée pour déterminer la composition moléculaire et la pureté d'un échantillon. En mesurant la fréquence de résonance des spins nucléaires de certains noyaux atomiques lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique intense, on peut étudier l'environnement chimique de ces atomes. Ces informations permettent d'identifier les molécules, de déterminer leur structure et d'étudier certaines de leurs propriétés physiques (changement de conformation, de phase, solubilité, auto-diffusion...). Ils existent aujourd'hui une grande variété d'expériences RMN qui permettent de déterminer ou de corréler quantité de paramètres structuraux ou dynamiques, aussi bien en phase liquide qu'en phase solide.

II.1.4. Spectroscopie d'absorption ultraviolette visible (UV-vis)

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Dans une molécule, les transitions électroniques UV- visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 kJ mol^{-1}). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

Pour l'analyse des complexes la spectroscopie UV-Visible admet a connaitre les différentes transitions électroniques [3].

II.1.5. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire consiste à déterminer les proportions d'atomes de chaque élément chimique dans la composition d'une substance. Les techniques actuelles permettent de déterminer avec précision des teneurs pouvant aller jusqu'à des proportions de 10^{-9} avec des appareils commerciaux. L'instrument d'analyse ne sait mesurer que la composition atomique d'un milieu spécialement préparé.

C'est la méthode de référence applicable à toutes les molécules organiques azotées. Elle repose sur le principe suivant dans lequel il y a destruction du composé à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ en présence de l'oxyde de cuivre avec formation de N_2 (gaz) et quelques molécules de N_xO_y . Les gaz sont entraînés par un courant de CO_2 . Leur passage sur du cuivre chauffé permet de réduire les N_xO_y en N_2 (gaz). La mesure du volume de N_2 après fixation de CO_2 et de H_2O sur absorbants appropriés permet de déterminer le pourcentage massique de l'azote [4].

II.2. Méthodes électrochimiques utilisées

Les méthodes électrochimiques permettent d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action des inhibiteurs. Elles peuvent être classées selon deux groupes:

- méthode des droites de Tafel
- méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique

II.2.1. Méthode des droites de Tafel

* Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution ont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode....) à l'interface électrochimique.

Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation (figure II.1) peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: le courant de corrosion (I_{corr}),

le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction:

- Cinétique d'activation pure ou de transfert de charge;
- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière;
- Cinétique mixte (activation + diffusion).

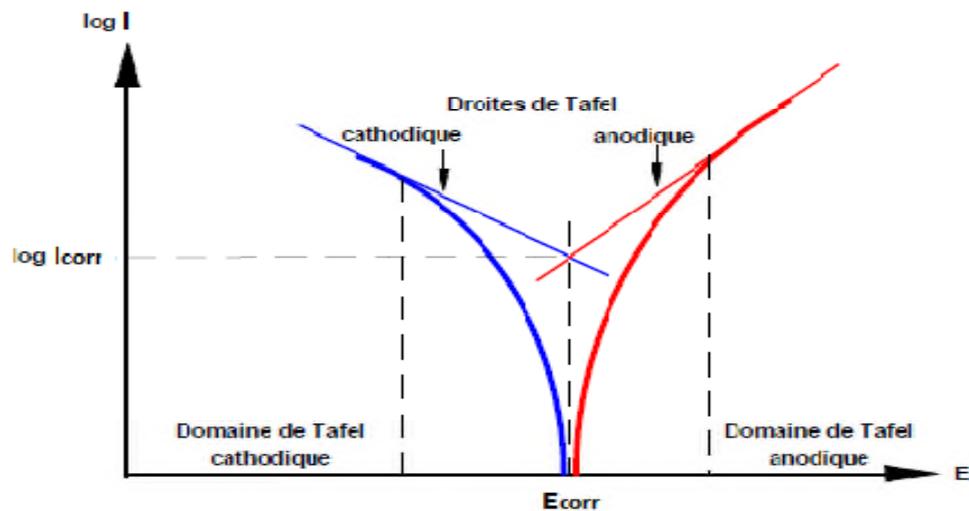


Figure II.1. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

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

II.2.2. Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global.

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode-solution.

Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle θ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré figure II.2.

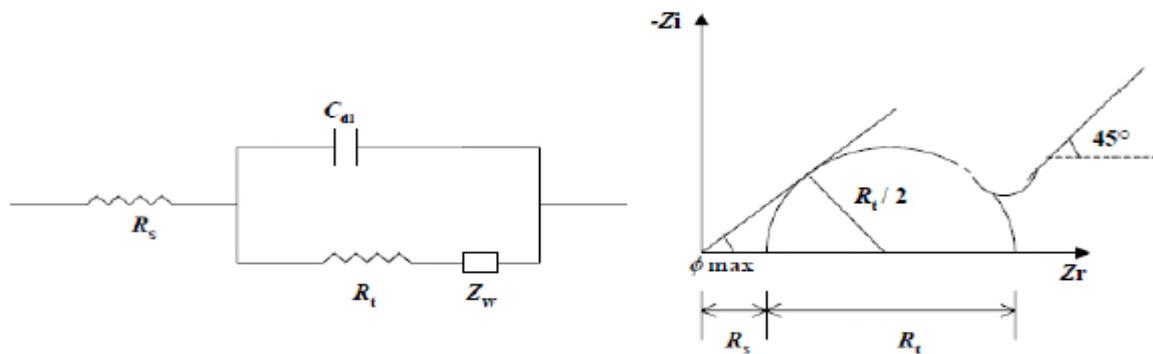


Figure II.2. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique préaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [5]. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La force de cette technique par rapport aux précédentes, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences: lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [6].

II.3. Mesures de perte de masse (gravimétrie)

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage, mais elle ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids subie par un échantillon métallique de surface S , lorsque celui-ci est immergé pendant le temps t dans une solution agressive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion (W_{corr}) est exprimée en gramme par centimètre carré et par heure ($g\ cm^{-2}\ h^{-1}$).

En effet, la vitesse de corrosion W_{corr} est donnée par l'expression suivante:

$$w = \frac{\Delta m}{s.t} \text{ (g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

Δm étant la perte de masse exprimée en g, t le temps de la mesure en heure et S la surface de l'échantillon en cm^2 .

Il faut bien noter que la vitesse n'a de signification que lorsque l'attaque est répartie uniformément sur toute la surface.

L'efficacité inhibitrice est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de corrosion du système électrochimique avec et sans ajout de l'inhibiteur. Le taux d'inhibition $\eta_w\%$ est calculé par la relation suivante:

$$\eta_w\% = \frac{w_0 - w_i}{w_0} \times 100 \quad (2)$$

W_0 est la vitesse de réaction sans inhibiteur, et W_i est la vitesse de réaction avec inhibiteur.

II.4. Appareillages utilisés et conditions opératoires

II.4.1. Spectroscopie d'absorption infra rouge IR

Les spectres infrarouge des différents ligands et complexes ont été enregistrés dans un domaine de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} selon l'appareil utilisé. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra Rouge de type FTIR-Biorad 135, avec et sans pastilles de bromure de potassium KBr selon l'appareil utilisé.

II.4.2. Résonance magnétique nucléaire RMN¹H

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie de résonance magnétique nucléaire type Bruker Avance DPX250, sur les échantillons solides en utilisant le CDCl_3 , ou le méthanol comme solvants.

II.4.3. Chromatographie sur couche mince CCM

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

II.4.4. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un Analyseur PERKIN ELMER 2400 qui effectue la micro-analyse des éléments.

II.4.5. Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le domaine s'étend environ 190 à 400 nm à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-650 JASCO relié à un micro-ordinateur.

II.4.6. Point de fusion

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un BANC KOEFLER type WME, Nr 6865 à gradient de température de 60 à 260 °C, préalablement étalonné.

II.4.7. Mesure électrochimique

Les mesures pour les études électrochimique consiste en un ensemble Voltalab40 (potentiostat /galvanostat PGZ 301 de Radiometeranalytical piloté par le logiciel VoltaMaster 4). Toutes les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule cylindrique surmontée d'un couvercle de contenance de 200 ml, en verre pyrex à double-enveloppe, et avec un système à trois électrodes (Figure II.3). Une électrode de référence au calomel saturée (ECS), une contre-électrode constituée d'un barreau de graphite, l'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier de surface active de 0,19 cm².

l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode de travail à l'aide d'un papier abrasif de granulométrie décroissante (400 - 2000) sous jet d'eau, le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage avec l'acétone puis d'un séchage sous un flux d'air avant l'immersion.

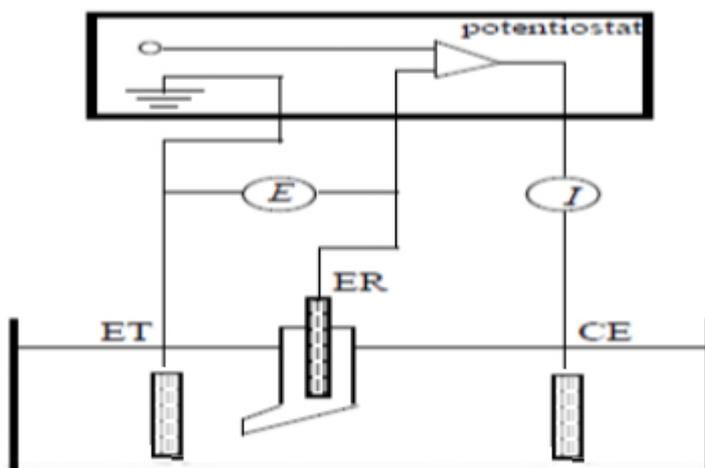


Figure II.3. Dispositif de mesures électrochimiques. **ET**: électrode de travail, **ER**: électrode de référence, **CE**: contre électrode.

II.4.7.1. Courbe de polarisation

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation, est constitué d'un montage classique à trois électrodes relié à un potentiostat, d'un ordinateur et son logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage. Ainsi, pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Les mesures s'effectuent lorsque le potentiel libre est stable.

Les courbes de polarisation sont tracées dans un domaine de potentiel de (-700 mV/ECS à -300 mV/ ECS) à une vitesse de balayage de 0.5 mV/s à température 25 °C. Cette faible vitesse nous permet de réaliser des essais dans des conditions quasi-stationnaires. Avant le tracé des courbes de polarisation, l'électrode est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 30 min.

II.4.7.2. spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures d'impédance électrochimiques sont effectuées après 30 min d'immersion du matériau dans le milieu acide. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz, avec 5 points par décade.

II.4.8. Mesure gravimétrique

L'étude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteur des composés testés consiste à immerger les échantillons d'acier au carbone X48 d'une surface 9.106 cm^2 dans l'acide sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 6 h d'immersion à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les essais gravimétriques ont été réalisés dans un bécher de 50 ml. Le volume de l'électrolyte est de 30 ml. Ils sont immergés en position verticale, dans la solution corrosive sans et avec ajout de l'inhibiteur. Avant toute mesure, l'état de la surface de l'échantillon comporte un polissage à l'aide d'un papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 2200, suivi d'un lavage à l'eau distillée, d'un dégraissage par l'acétone et un séchage sous un flux d'air, l'échantillon est pesé et introduit immédiatement dans l'électrolyte.

II.5. Réactifs, solvants, solutions et matériaux

II.5.1. Réactifs

Les produits utilisés pour la synthèse de nos ligands sont la diamine aromatique (3,4-di aminotoluène) et les aldéhydes (2-hydroxynaphthaldéhyde et 4-diméthylaminobenzaldéhyde).

Le sel est le $(\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, (98 % Prolabo) utilisé pour les réactions de complexation.

II.5.2. Solvants utilisés

Les solvants sont utilisés sans purification, et sont essentiellement ceux d'ALDRICH.

Les propriétés physico-chimiques de ces solvants sont regroupées dans le tableau II.1

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

Solvants Propriétés	méthanol CH_3OH	DMF $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	Acétone CH_3COCH_3	Dichlorométhane CH_2Cl_2
Masse molaire (g/mole)	32,07	58,08	58,08	84,93
Densité (g/cm^3)	0,79	0,948	0,79	1,32
Point d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	65	153	56	40

II.5.3. Solution agressive

L'électrolyte est une solution acide préparée à partir d'une solution commerciale, l'acide sulfurique (96%) 0,5 M et l'acide chlorhydrique (37%) 1M avec l'eau bi distillée.

Les gammes de concentration des ligands:

L1: de $7,5 \cdot 10^{-4}$ M à 10^{-5} M pour les deux milieux (HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M).

L2: de $5 \cdot 10^{-4}$ M à 10^{-5} M pour le milieu HCl 1 M, et pour le milieu H₂SO₄ 0,5 M est de $2,5 \cdot 10^{-4}$ M à 10^{-5} M.

L3 et L4: de 10^{-2} M à 10^{-6} pour les deux milieux.

L2Cu: de $5 \cdot 10^{-5}$ M à 10^{-6} M pour les deux milieux.

Cette gamme de concentrations a été déterminée après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif. Les ligands L3 et L4 sont solubles dans le HCl 1M par contre les composés (L1, L2) sont préparé avec un rapport stœchiométrique V(DMF) /V (HCl) 1M est de 1/29 ml.

II.5.4. Matériau

Les aciers sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie; leurs applications s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composés électroniques ou les coques de certains bateaux [7]. Les outils de coupe et les pièces couramment usinées sont en grande majorité constitués de métaux ferreux. Dans ce contexte, ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant, de fait, vulnérables face à la corrosion (échauffement en température, hydrodynamique, ...).

Le matériau utilisé comme électrode de travail dans cette étude est l'acier au carbone X48 (les lettres XC signifient qu'il s'agit d'un acier non allié de nature fine dont les fourchettes d'analyse sont relativement étroites) dont la composition chimique et massique est donnée dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Composition chimique de l'acier au carbone X48 en pourcentage massique.

Éléments	C	S	Mn	P	Si
Pourcentage massique %	0,52-0,52	≤ 0,035	0,50-0,80	≤ 0,035	0,40 max

Références Bibliographiques

- [1] J.P. Sutter, S. Dhers. *Inorgchem.*, 48 (2009) 5820.
- [2] A. Lecloux, *Catal. Sci. Techn.*, (1981).
- [3] R.J.H. Clark, R.E. Hester, *Spectroscopy for Surface Science*, New York., (1998).
- [4] M. Diop. These De Doctorat; Universite Cheikh Anta Diop; Senegal., (2004).
- [5] H. Takenouti, B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery. *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.*, (2004) 123.
- [6] F. Monsfild, W.M. Kendig, W.J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.*, (1985) 32.
- [7] R.M. Latanision, *Mater. Perform.*, 26 (1987) 9.

CHAPITRE III
SYNTHESES ET CARACTERISATIONS
DE NOUVEAUX LIGANDS BASES DE
SCHIFF ET DE COMPLEXES DE CUIVRE

III. Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff et deux complexes de cuivre

III.1. Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff

Généralement les bases de Schiff les plus étudiées sont obtenues par condensation d'une amine avec un aldéhyde, la première étape dans cette réaction est une attaque nucléophile l'atome d'azote de l'amine sur le carbonyle de l'aldéhyde ayant pour résultats un composé intermédiaire (carbinol amine) instable, l'élimination de ce dernier conduit à la formation d'une fonction imine.

Pour synthétiser les bases de Schiff le (E)-1-(((2-amino-4-méthylphényl)imino)méthyl)naphthalen-2-ol (L1), 1,1'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,2-phénylene)bis(azanylylidene)) bis(methanylylidene))bis(naphthalen-2-ol) (L2), (E)-N1-(4-(diméthylamino)benzylidene)-4-méthylbenzene-1,2-diamine (L3) et 4-(1-(4-(diméthylamino)benzyl)-5-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-N,N-diméthylaniline (L4) on a choisi comme mode opératoire celui décrit dans la littérature [1, 2]. Les réactions sont effectuées sous agitation magnétique et à reflux. Le rapport stœchiométrique amine / aldéhyde est de 1/1 pour L1 et L3 et de 1/2 pour L2 et L4. Il faut noter que parfois les composés ne précipitent qu'après concentration de la solution sous vide.

III.1.1. Synthèse des ligands bases de Schiff

III.1.1.1. Synthèse du ligand (E)-1-(((2-amino-4-méthylphényl)imino)méthyl)naphthalen-2-ol (L1)

La synthèse de la base de Schiff L1 est réalisée en introduisant dans un ballon de 250 ml, (1 mmol, 0,122 g) d'une diamine aromatique (3, 4-diaminotoluène) dans 20 ml de méthanol absolu à chaud à laquelle on a ajouté, goutte à goutte et sous agitation (1mmol, 0,172 g) d'aldéhyde (2-hydroxynaphthaldéhyde) dilué dans 10 ml de méthanol absolue tout en maintenant la température de la solution à 50 °C. Le mélange réactionnel a été maintenu dans ces conditions pendant 1 heure. Après refroidissement, nous avons obtenu un précipité qui a été récupéré par filtration sous vide (Schéma III.1). Le ligand obtenu est sous forme de poudre orange avec un rendement de 80 % et un point de fusion de 195 °C.

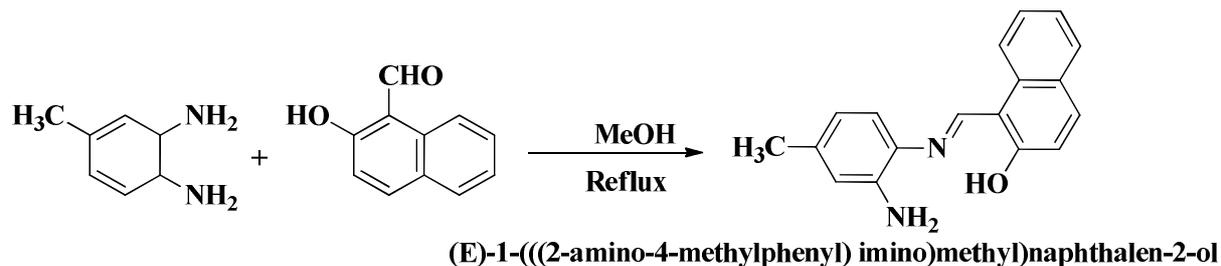


Schéma III.1. Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L1.

III.1.1.2. Synthèse du ligand 1,1'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,2-phenylene)bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(naphthalen-2-ol) (L2)

La base de Schiff L2 est obtenue par le même procédé de synthèse que celui du ligand L1 avec un rapport stoechiométrique amine / aldéhyde de 1 / 2 (1 mmol, 0,122 g) d'une diamine aromatique (3, 4-diaminotoluène) et (2 mmol, 0,344 g) d'aldéhyde (2-hydroxy naphthaldéhyde). Le produit obtenu sous forme de précipité solide de couleur orange foncée est récupéré par filtration sous vide, lavé deux fois avec le méthanol chaud, ensuite séché sous vide (Schéma III.2). Le rendement de la réaction est de 90 % et le point de fusion est de 232 °C.

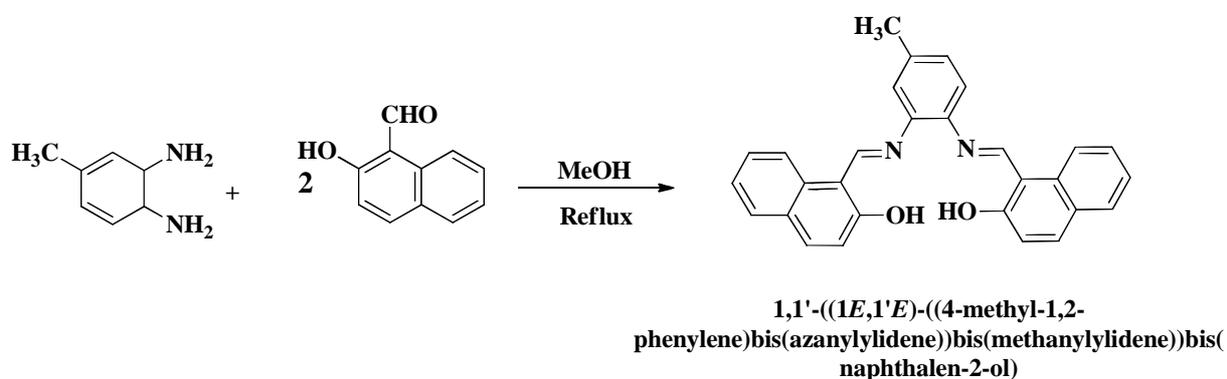
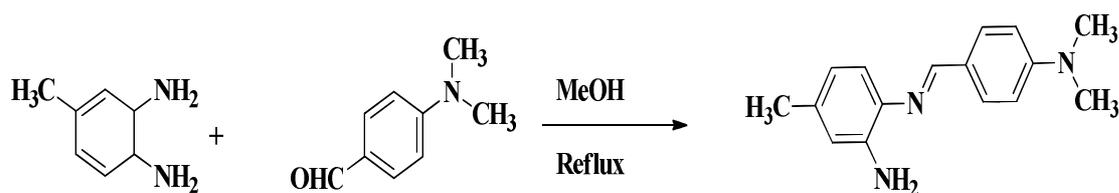


Schéma III.2. Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L2

III.1.1.3. Synthèse des deux ligands le (E)-N¹-(4-(diméthylamino)benzylidène)-4-méthylbenzène-1,2-diamine (L3) et le 4-(1-(4-(diméthylamino)benzyl)-5-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-N,N-diméthylaniline (L4)

Les ligands L3 et L4 ont été synthétisés comme ci-dessus:

Dans un ballon de 100 ml, on dissout (1 mmol, 0,122 g) d'une diamine aromatique (3,4-diaminotoluène) dans 20 ml méthanol absolu à chaud et sous agitation pendant 10 min. Après solubilité totale, on ajoute goutte à goutte (1 mmol, 0,149 g) d'aldéhyde (4-diméthylaminobenzaldehyde) (Schéma III.3) ou (2 mmol, 0,298 g) d'aldéhyde (4-diméthylaminobenzaldehyde) (Schéma III.4) dilué dans 10 ml de méthanol absolu. Le mélange est porté à reflux et sous agitation pendant 6 heures en maintenant la température de la solution à 50 °C. Les produits obtenus sous forme de précipité solide de couleur jaune pour le ligand L3 et jaune clair pour le ligand L4, ils sont récupérés par filtration sous vide, lavés deux fois avec le méthanol chaud ensuite séchés sous vide. On récupère les produits L3 et L4 avec des rendements respectifs de 40 % ($T_f > 266$ °C) et de 60 % ($T_f = 241$ °C).



(E)-N¹-(4-(diméthylamino)benzylidène)-4-méthylbenzène-1,2-diamine

Schéma III.3. Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L3

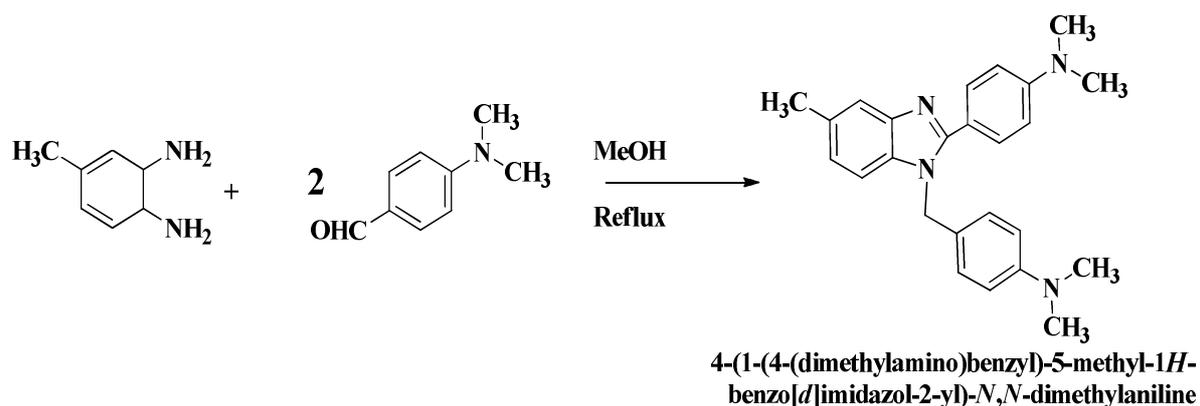


Schéma III.4. Schéma réactionnel de l'obtention du ligand L4

La pureté de ces composés a été vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques en gel de silice dont l'éluant est le dichlorométhane.

III.1.2. Caractérisation des quatre ligands L1-L4

Les structures moléculaires de ces produits ont été confirmées par l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis) et par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H).

III.1.2.1. Rendements et points de fusion

Les rendements et les points de fusion des produits obtenus sous forme de poudre sont regroupés dans le tableau III.1 suivant.

Tableau III.1. Rendements et points de fusion des ligands bases de Schiff synthésés.

Ligands	M (g/mol)	Formules brute	Rdt (%)	Pf (°C)
L1	276	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	80	195
L2	435	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	90	232
L3	253	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3$	40	> 266
L4	384	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_4$	60	241

III.1.2.2. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire des ligands L1-L4 sont regroupés dans le tableau ci-dessous (Tableau III.2).

Tableau III.2. Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H et N) des ligands L1-L4.

Ligands	Valeurs calculées %			Valeurs trouvées %		
	C	H	N	C	H	N
L1	78,26	5,79	10,14	78,44	5,45	10,16
L2	80,83	5,10	6,50	80,96	5,06	7,07
L3	75,88	7,50	16,60	75,06	6,96	16,24
L4	78,12	7,29	14,59	78,60	7,07	15,34

Les analyses élémentaires mesurées sur le carbone, l'hydrogène et l'azote pour nos structures sont en accord avec les rapports centésimaux calculés.

III.1.2.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges des quatre bases de Schiff L1-L4 ont été enregistrés à partir d'une pastille de bromure de potassium (KBr), dans laquelle est dispersé le produit, entre 400 et 4000 cm^{-1} (figures III.1- III.4).

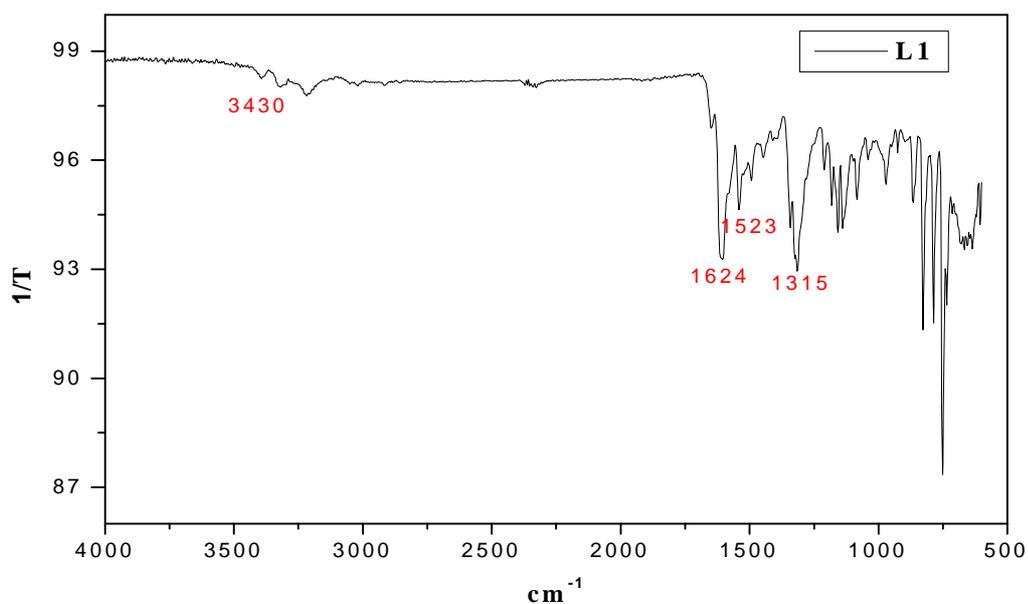


Figure III.1. Spectre IR du ligand L1

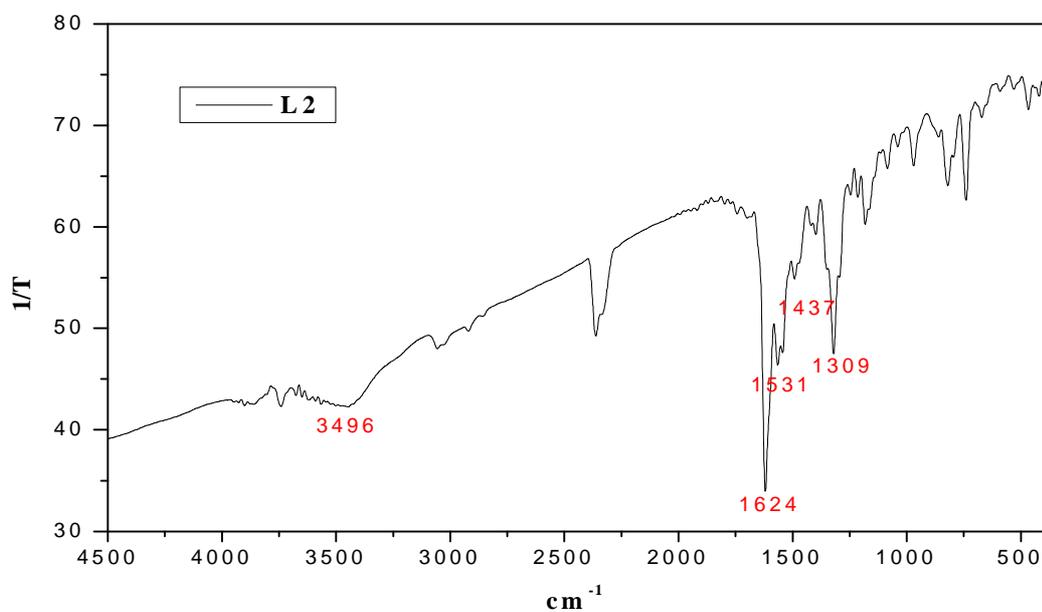


Figure III.2. Spectre IR du ligand L2.

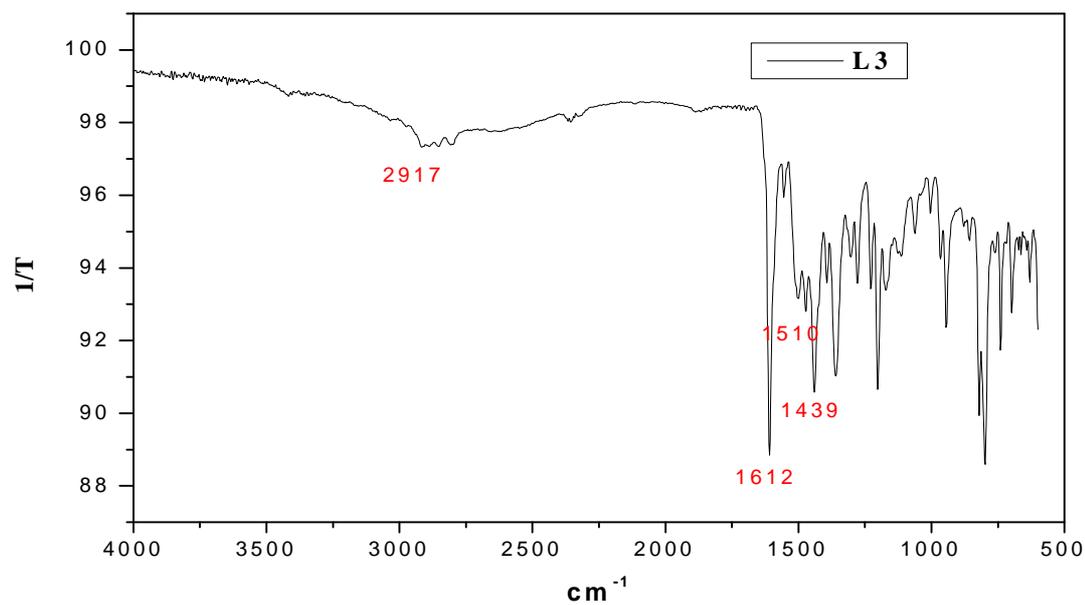


Figure III.3. Spectre IR du ligand L3.

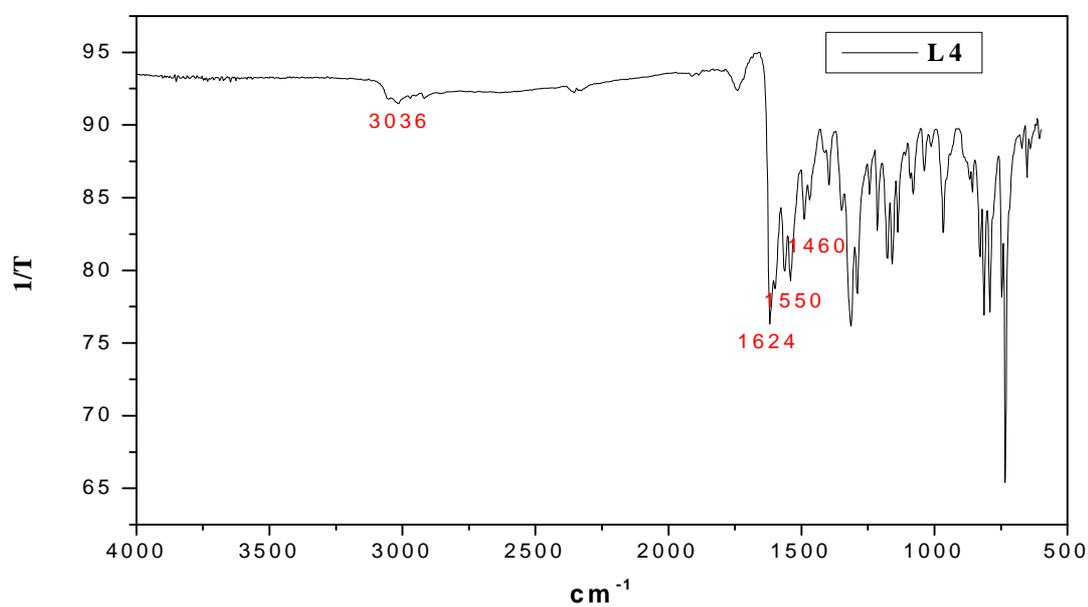


Figure III.4. Spectre IR du ligand L4.

Le Tableau III.3 reflète les bandes les plus caractéristiques des bases de Schiff correspondantes.

Tableau III.3. Valeurs d'absorption de l'IR des ligands L1- L4 à l'état solide.

Ligands	Bande d'adsorption (cm ⁻¹)				
	ν (O-H)	ν (C-H)	ν (C=N)	ν (C=C)	ν (C-O)
L1	3430	-	1624	1523	1315
L2	3496	-	1624	1575,1437	1309
L3	-	2917	1612	1510,1439	-
L4	-	3036	1624	1550,1460	-

Parmi les bandes les plus dignes d'être relevées et qui caractérisent les différentes ligands bases de Schiff L1-L4, celles correspondant aux groupements hydroxyle phénoliques (quand ils existent) et azométhine.

Les spectres IR de nos composés présentent une bande d'absorption dans la région 1624 et 1612 cm⁻¹ qui est attribuée au groupe imine, la vibration de valence de la double liaison C=N- confirme donc la formation de la base de Schiff [3]. La position du ν (C=N) change avec les changements de la structure moléculaire des bases de Schiff; la position de cette bande change selon le type de substitution dans le cycle aromatique.

On note également la disparition des bandes d'absorption caractéristiques du groupement N-H du L2 et L4 et la présence d'une large bande entre 3397-3500 cm⁻¹ associée au groupement phénolique pour les ligands L1 et L2 [4].

Outre ces fonctions principales, les bandes de faible intensité observées dans la région 1446 et 1550 cm⁻¹ sont dues aux vibrations des squelettes (C=C) dans le plan et caractérisent généralement les structures aromatiques. Les vibrations des liaisons C-H aliphatiques sont caractérisées par des bandes de faible intensité à 2917 et 3218 cm⁻¹.

Les liaisons C-O sont enfin caractérisées par des bandes d'absorption dans la région 1309-1315 cm⁻¹

III.1.2.4. Spectroscopie UV-visible

Les spectres électroniques des ligands L1-L4 ont été réalisés entre 200 et 600 nm, à température ambiante dans le DMF (Figures III.5-III.8). Les valeurs des différentes bandes caractéristiques d'absorption sont présentées dans le Tableau III.4.

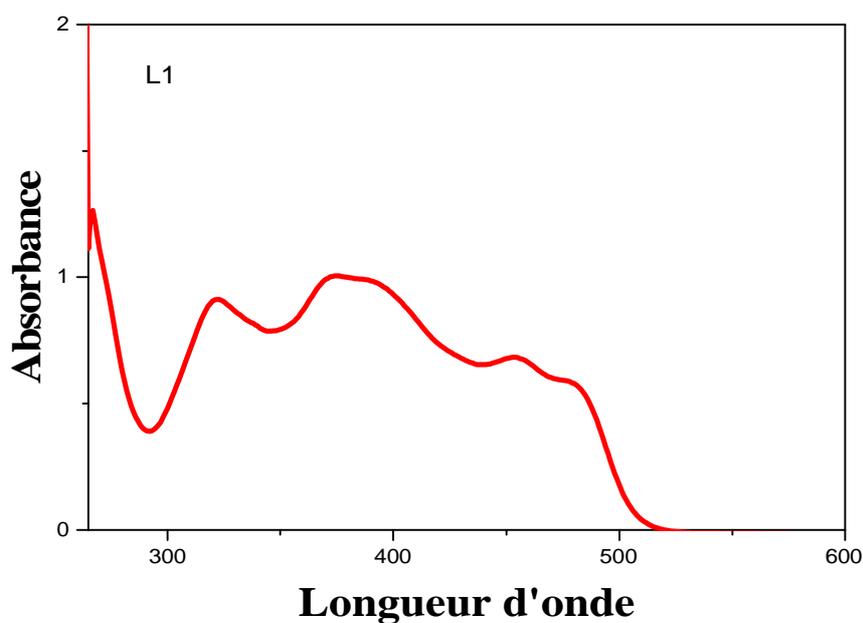
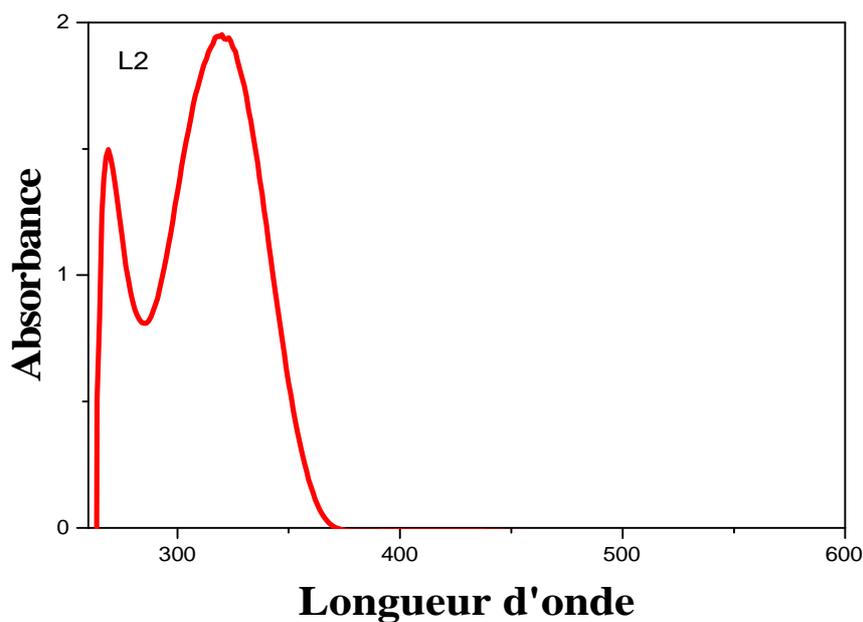
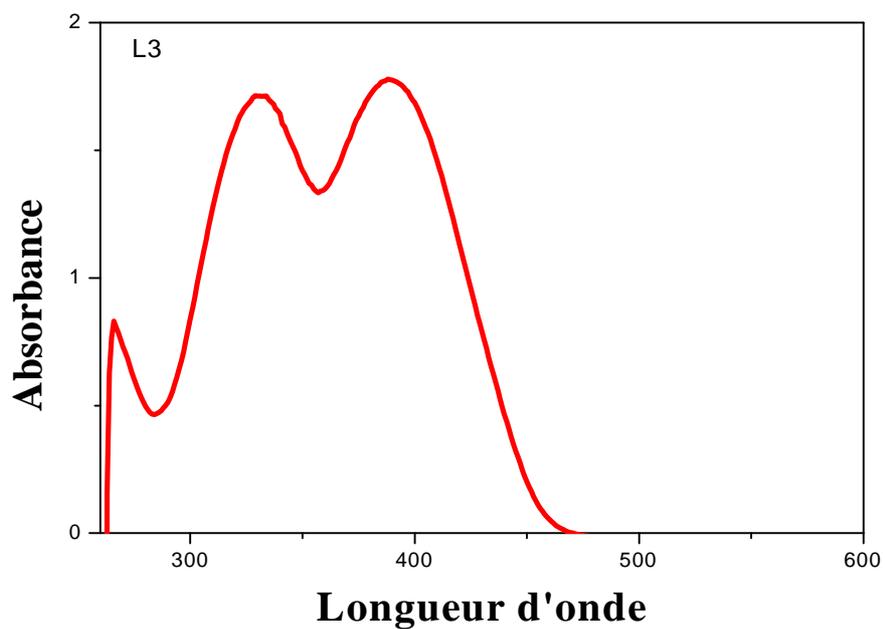


Figure III.5. Spectre UV-visible du ligand L1



Figures III.6. Spectre UV-visible du ligand L2.



Figures III.7. Spectre UV-visible du ligand L3.

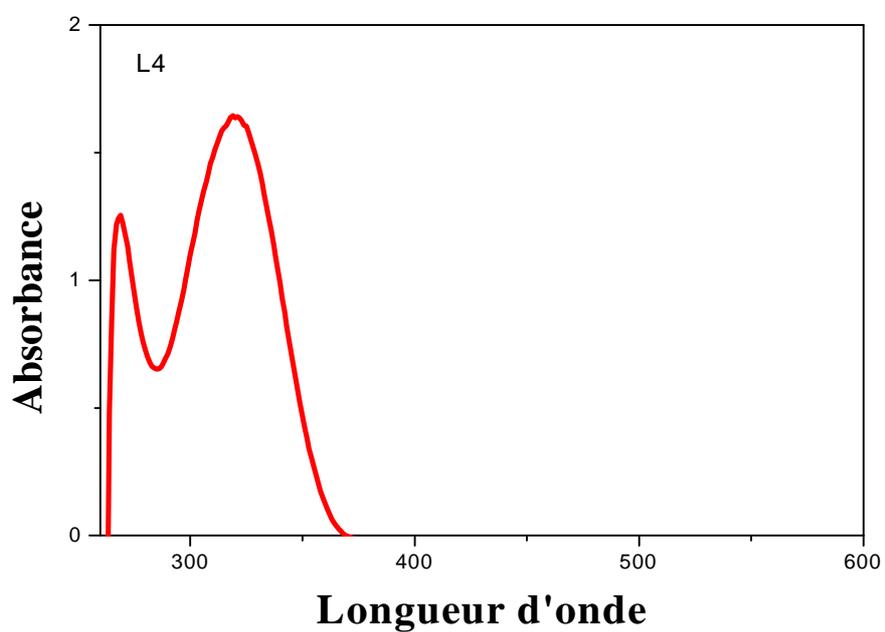


Figure III.8. Spectre UV-visible du ligand L4.

Tableau III.4. Valeurs des différentes bandes d'absorption UV-vis des bases de Schiff L1- L4 dans le DMF.

Composés	Longueur d'onde λ (nm)
L1	222, 318, 443, 470
L2	269, 316
L3	273, 330, 391
L4	269, 316

Les spectres d'absorption UV-vis des ligands bases de Schiff L1-L4 enregistrés dans le domaine 200-600 nm dans le DMF présentent:

- Une bande d'une intensité élevée située entre 222-369 nm, correspondant à la transition $\pi\text{-}\pi^*$ du noyau aromatique.
- La deuxième bande située à 316-330 nm, correspond aux transitions $\pi\rightarrow\pi^*$ et $n\rightarrow\pi^*$ du groupement azométhine (C=N).

III.1.2.5. Spectroscopie RMN¹H

L'analyse des spectres RMN ¹H des ligands bases de Schiff L1, L2 et L4 montre la disparition des protons caractéristiques de la fonction hydrazine et l'apparition de nouveaux protons entre 9,59 et 9,44 ppm qui confirme la formation de la fonction imine (H_{imine}) pour les deux composés L1 et L2. Il faut noter que les protons azométhines sont déblindés par rapport aux protons aromatiques, comme il est indiqué dans la littérature [3]. Les analyses des spectres RMN ¹H des produits obtenus ont abouti aux résultats suivants:

*Pour le composé L1 (Figure III.9):

RMN ¹H (300 MHz, MeOH, δ ppm, J Hz): 15,66 (s, 1H, OH), 9,59 (s, 1H, CH=N), 8,50 (d, J = 8,22 Hz, 1H), 7,93 (d, J = 9,08 Hz, 1H,), 7,82 (d, 8,20, 1H), 7,55 (ddd, J = 8,43, 6,92, 1,39 Hz, 1H), 7,44-7,31 (m, 2H), 7,09 (d, J = 9,07 Hz, 1H), 6,67 (s, 1H), 6,54 (dd, J = 8,04, 1,27 Hz, 1H), 5,05 (s, 2H, NH₂), 2,23 (s, 3H, CH₃).

Le spectre RMN ^1H du ligand L1 montre un singulet à 9,59 ppm correspondant au proton azométhine ($\text{HC}=\text{N}$) [5]. Les groupements amine et méthyle apparaissent sous forme d'un singulet à 5,00 et 2,13 ppm respectivement, tandis que le groupement hydroxyle sort à 15,66 ppm [6]. Tous les protons aromatiques du ligand résonnent dans la zone attendue, les intégrales sont en accord avec le nombre de protons dans la structure, ce qui confirme la structure proposée du ligand synthétisé [4, 7].

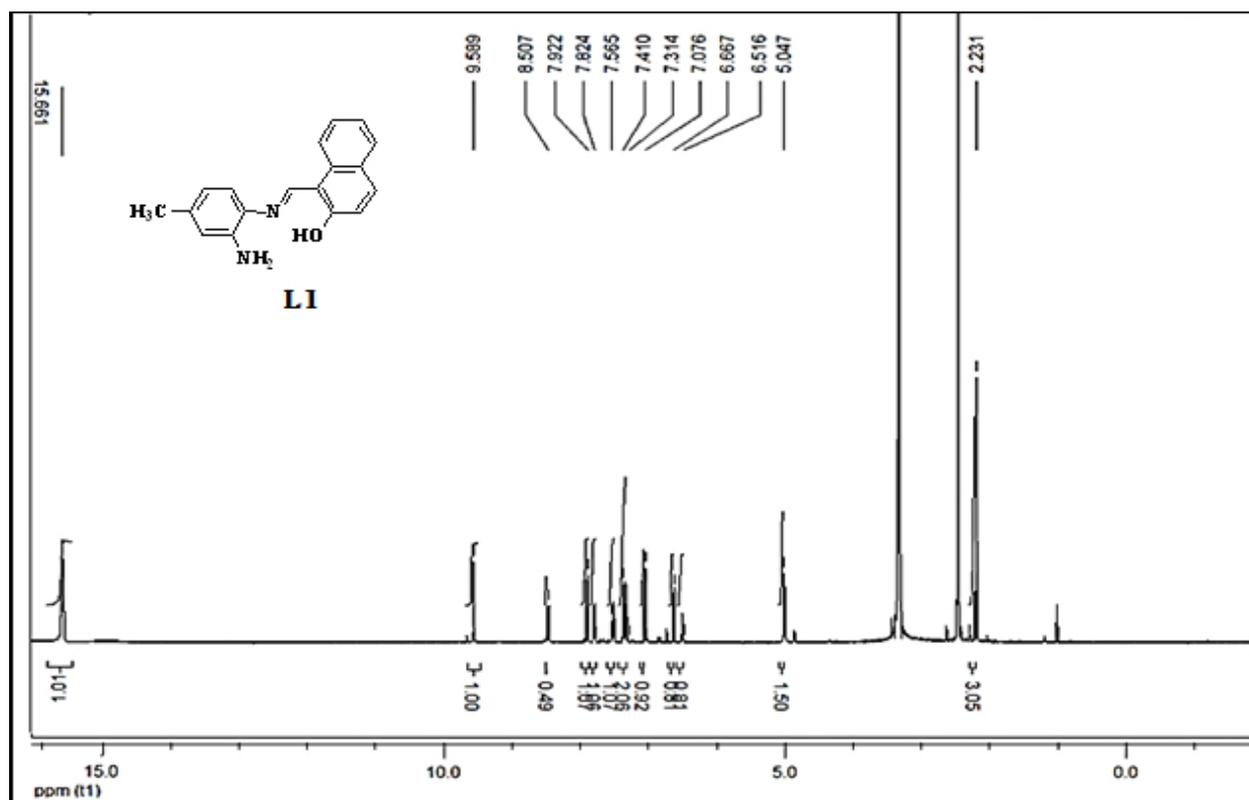


Figure III.9. Spectre RMN ^1H du ligand (E)-1-(((2-amino-4-méthylphényl)imino)méthyl)naphthalen-2-ol (L1) dans le méthanol.

***Pour le composé L2 (Figure III.10):**

RMN ^1H (300 MHz, MeOH, δppm , J Hz): 15,17 (s, 2H, OH), 9,44 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 8,16 (d, $J=7,11$ Hz, 2H), 7,80 (d, $J = 9,17$ Hz, 2H,), 7,74 (d, $J = 7,86$, 2H), 7,52 (ddd, $J = 7,13$ Hz, 2H), 7,38-7,15 (m, 6H), 2,49 (s, 3H, CH_3).

On remarque la disparition des groupements hydrazines et la présence d'un singulet à 9,44 ppm qui correspond aux deux protons azométhines tandis que les deux groupements hydroxyles phénoliques résonnent sous forme d'un singulet à 15,17 ppm. Les autres protons aromatiques résonnent sous forme d'un massif complexe H (Arom) (14H, m= 8,16-7,15 ppm) [5].

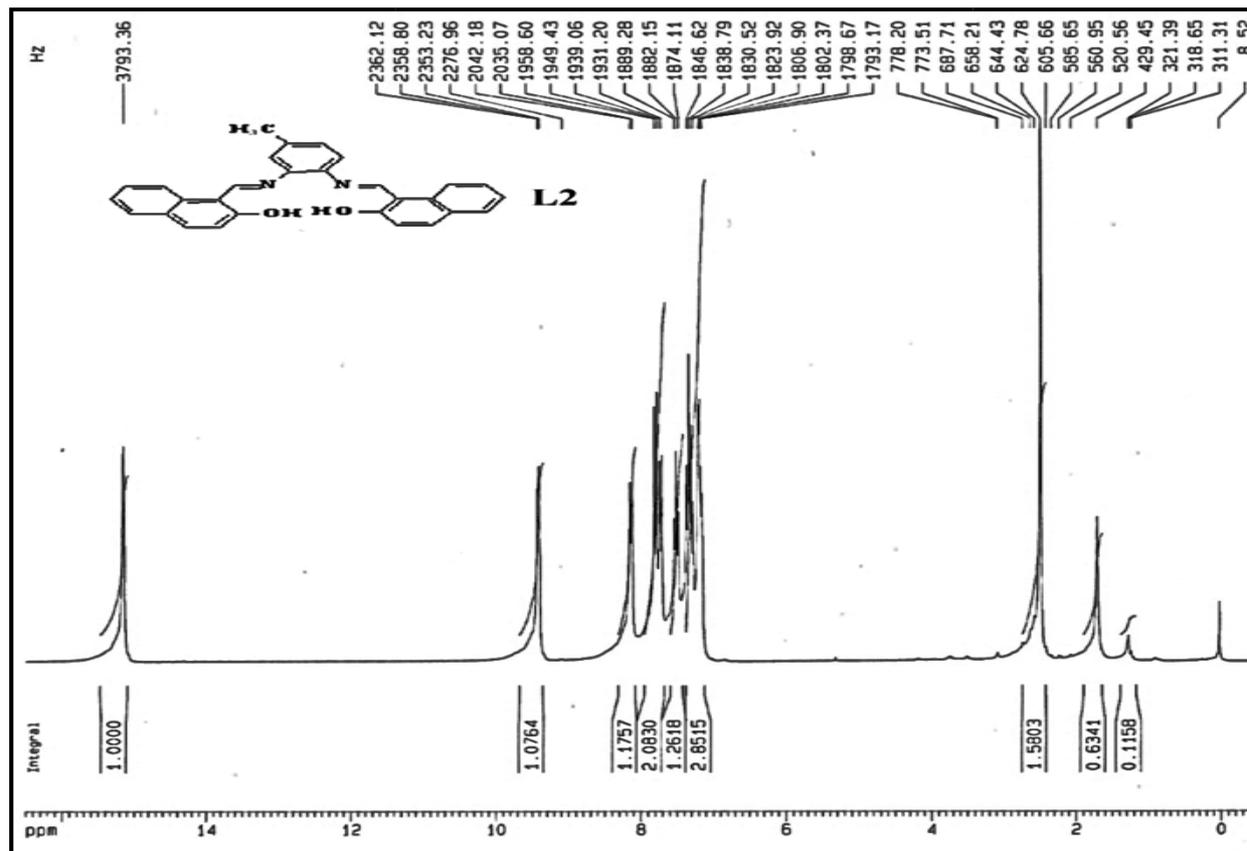


Figure III.10. Spectre RMN ^1H du ligand 1,1'-((1E,1'E)-((4-méthyl-1,2-phénylène)bis(azanylylidène))bis(méthanylylidène))bis(naphthalen-2-ol) (L2) dans le méthanol.

***Pour le composé L4 (Figure III.11)**

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δppm): 7,80 (d, $J = 8,14$ Hz, 2H), 7,64 (d, $J = 8,67$ Hz, 2H), 7,13-7,04 (m, 4H), 6,77-6,171 (m, 4H), 5,43 (s, 2H), 3,03 (s, 6H, CH_3), 2,97 (s, 6H, CH_3), 2,45 (s, 3H, CH_3).

Nous remarquerons dans le spectre RMN ^1H du produit obtenu la disparition de quatre protons NH et CH éthyléniques de l'imine, ce qui confirme l'existence d'un hétérocycle. On note également l'apparition d'un singulet à 5,43 ppm correspondant au proton du groupement $-\text{CH}_2-$, tandis que les groupements méthyles résonnent sous forme de trois singulets entre 3,03 et 2,45 ppm. Les autres protons aromatiques résonnent entre 7,80 et 6,17 ppm [5].

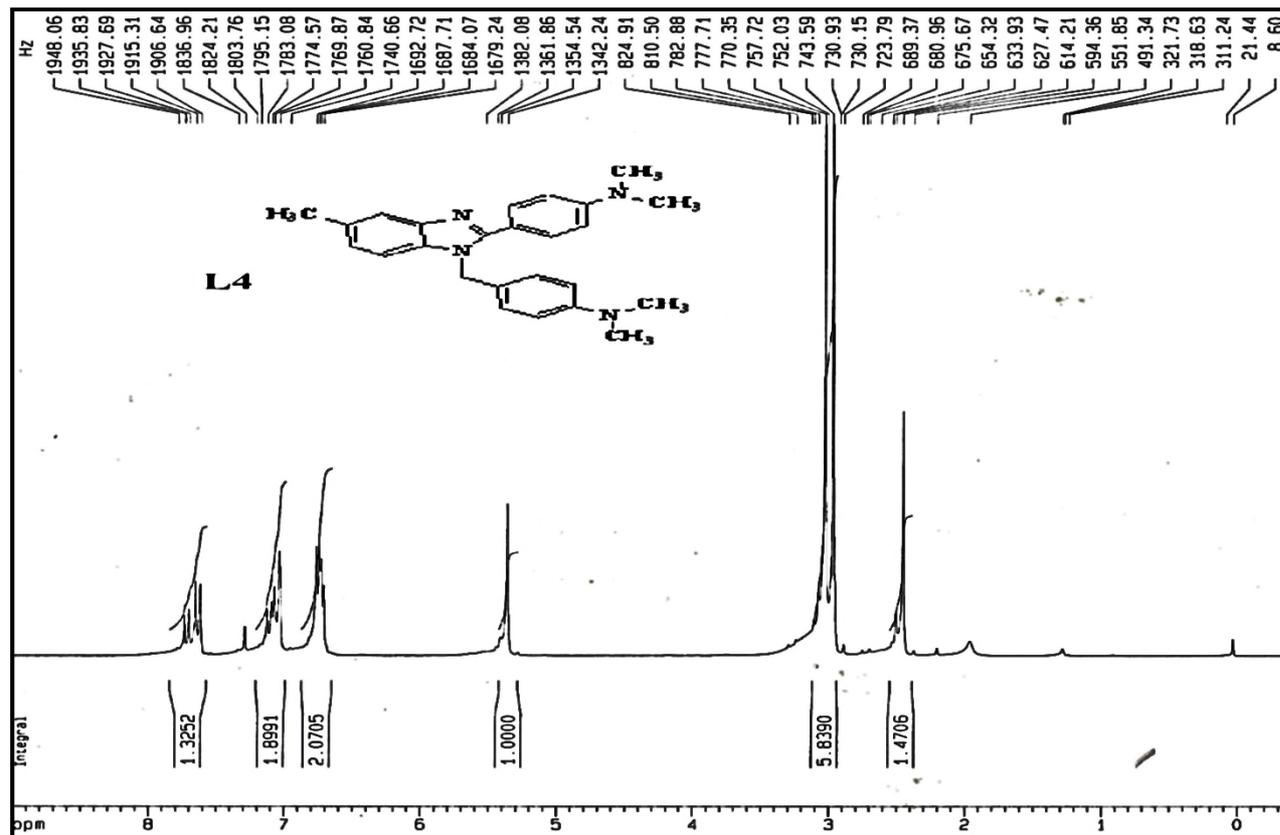


Figure III.11. Spectre RMN ^1H du ligand 4-(1-(4-(diméthylamino)benzyl)-5-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-N,N-diméthylaniline (L4) dans le CDCl_3 .

III. 2. Synthèse et caractérisation de deux complexes de cuivre

III.2. 1. Synthèse de deux complexes de cuivre

La synthèse de deux complexes de cuivre, L1-Cu (Schéma III.5) et L2-Cu (Schéma III.6), consiste à dissoudre dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant, (1 mmole, 0,276 g) de ligand L1 ou (1 mmole, 0,435 g) de ligand L2 dans 10 ml de chloroforme à laquelle on ajoute goutte à goutte 1mmole (0,42 g) de solution de sel de cuivre $\text{Cu}(\text{Cl}_2) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissoute dans 10 ml de méthanol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique et à reflux. La solution change immédiatement de couleur par rapport à celle du ligand, la réaction se poursuit pendant 6 heures. Les complexes sont obtenus sous forme de poudre marron. Le précipité formé est récupéré par filtration, lavé au méthanol puis à l'éther diéthylique.

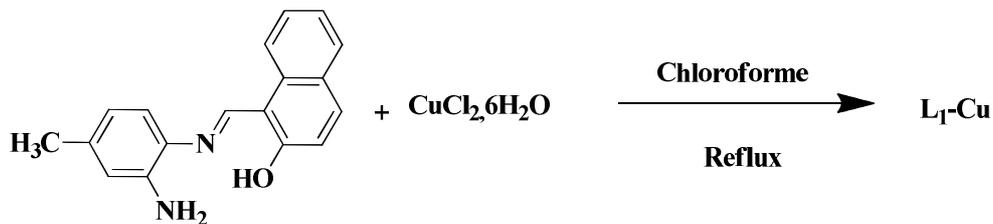


Schéma III.5. Schéma réactionnel de l'obtention du complexe L1-Cu.

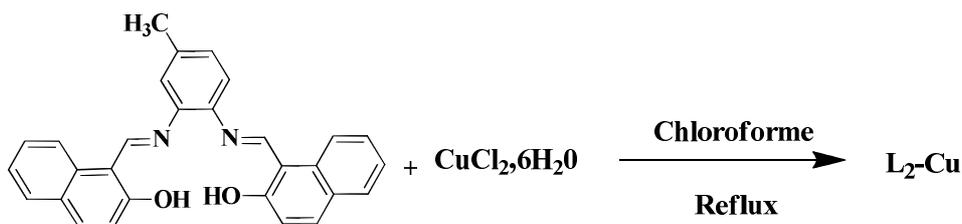


Schéma III.6. Schéma réactionnel de l'obtention du complexe L2-Cu.

Les rendements des complexes de Cu(II) des ligands L1 et L2 sont de l'ordre de 80 % et de 90 % respectivement. Il est à noter que les températures de fusion des deux complexes dépassent 251 °C.

III. 2.2. Caractérisation de deux complexes de cuivre

Les complexes synthétisés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles (Analyse élémentaire, IR et UV-vis).

Les complexes L1-Cu et le L2-Cu sont des composés solides, de couleur marron et leurs propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Caractéristiques physico-chimiques des complexes L1-Cu et L2-Cu.

Composés	Couleur	R _f (%)	Pf (°C)
L1-Cu	Marron	80	> 266
L2-Cu	Marron	90	251

III. 2. 2.1. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire des valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H et N) des complexes L1-Cu et L2-Cu sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H et N) des complexes L1-Cu et L2-Cu.

Complexes	Valeurs calculées %			Valeurs trouvées %		
	C	H	N	C	H	N
L1-Cu	72,52	3,94	6,09	70,57	3,90	6,07
L2-Cu	70,81	3,90	6,27	70,79	3,93	6,26

III. 2. 2.2. Spectroscopie infrarouge IR

Les spectres IR fournissent des informations valables concernant la nature du groupe fonctionnel lié à l'atome du métal. Cela explique le mode de liaison du ligand avec divers ions métalliques dans les complexes [8]. Les assignations des fréquences des bandes pour les différents groupes de chélate métallique qui correspondent à ceux qui sont considérés pour les spectres des ligands ont été proposées sur la base des données disponibles dans la littérature sur les complexes métalliques similaires et en tenant compte de la sensibilité des fréquences des groupes caractéristiques de la complexation métallique [9,10].

Les spectres infrarouge des complexes synthétisés ont été enregistrés entre 500 et 4500 cm^{-1} sur des pastilles contenant le produit broyé dans du KBr (1% en masse du composé) à température ambiante. Les bandes d'absorption caractéristiques des complexes sont présentées sur les Figures III.12, III.13.

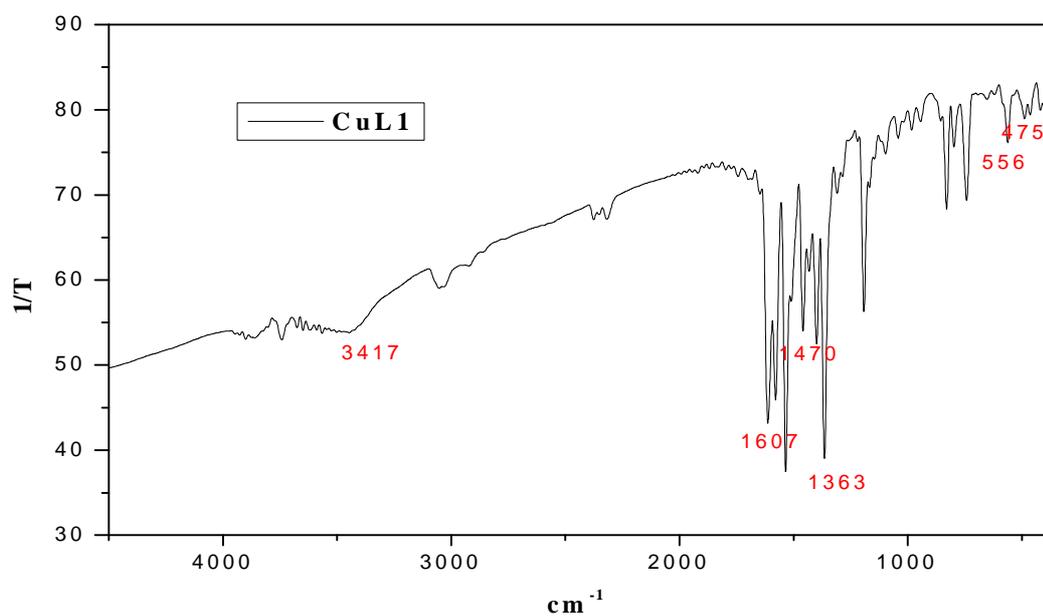


Figure III.12. Spectre IR du complexe L1Cu.

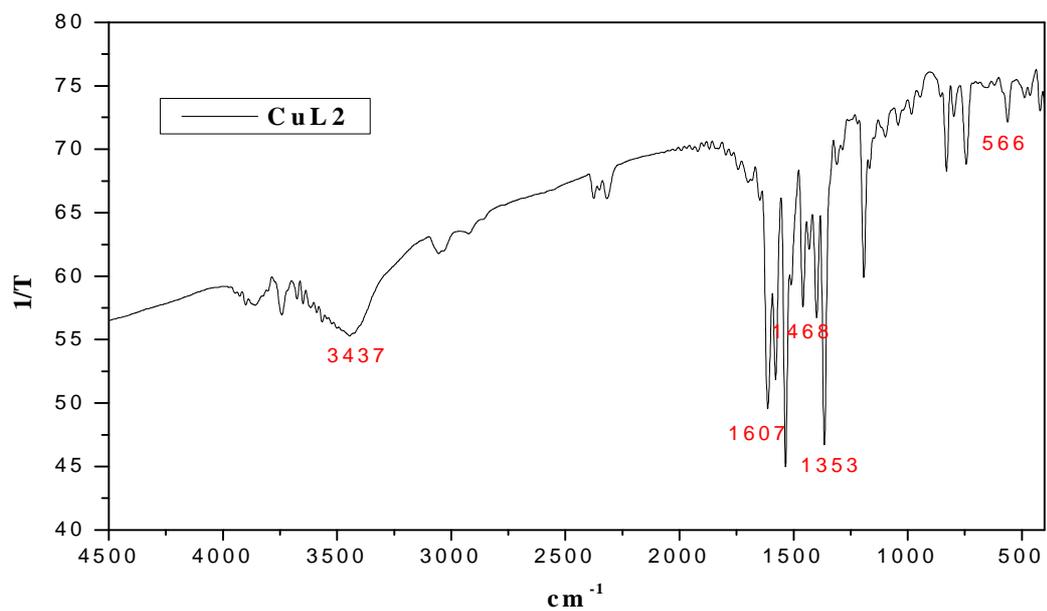


Figure III.13. Spectre IR du complexe L2Cu.

Le Tableau III.7 regroupe les bandes les plus caractéristiques de ces deux complexes.

Tableau III.7. Valeurs d'absorption IR des complexes à l'état solide.

Ligand	IR (cm ⁻¹)					
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{Cu-O})$	$\nu(\text{Cu-N})$
L1-Cu	3417	1607	1470-1417	1363	475	556
L2-Cu	3437	1607	1468-1448	1353	421	565

Les vibrations du groupement imine $\nu(\text{CH=N})$ dans le cas des ligands L1 et L2 se produisent à 1624 cm⁻¹. Dans les complexes, ces bandes subissent un déplacement hypsochrome de 17 cm⁻¹ confirmant de ce fait la coordination du cation métallique avec l'azote du groupement imine.

La coordination des ions métalliques avec les sites donneurs des ligands est aussi confirmée par l'apparition dans les spectres des complexes, de bandes d'absorption de faible intensité entre 475-421 et 565-556 cm⁻¹ attribuées aux fréquences (Cu-O) et (Cu-N) respectivement [11-13].

III. 2. 2.3. Spectroscopie UV-visible

Les spectres électroniques des complexes L1-Cu et L2-Cu ont été réalisés à température ambiante, entre 200 et 1000 nm, dans le DMSO (Figures III.14-15). Ces complexes sont insolubles dans les autres solvants (éthanol, chloroforme, hexane,...).

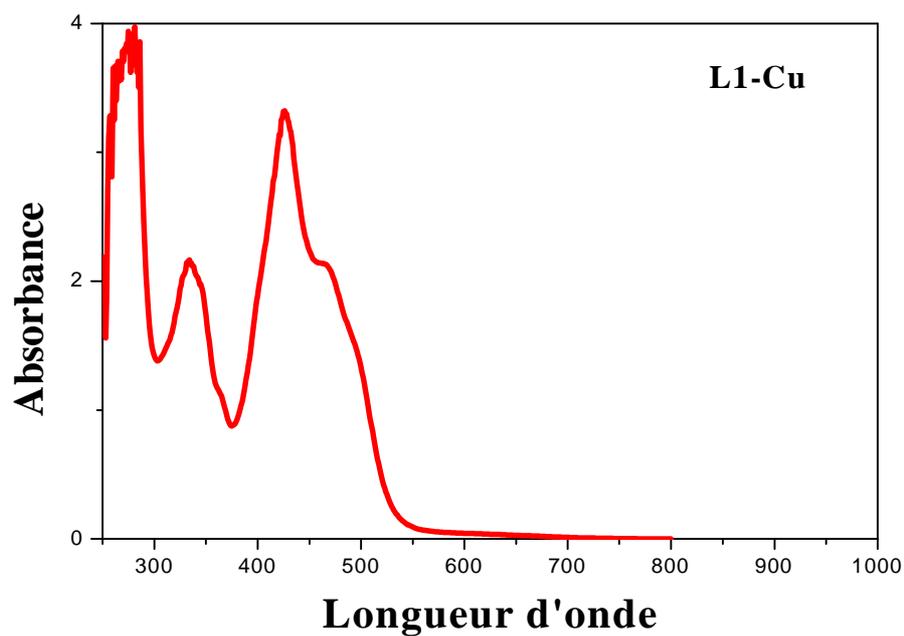


Figure III.14. Spectre UV-Visible du complexe L1-Cu.

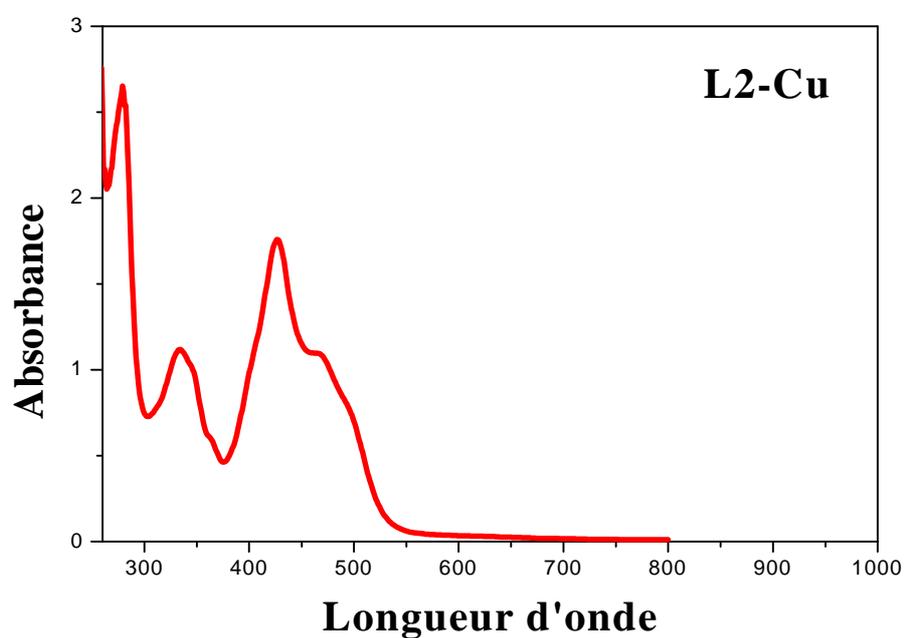


Figure III.15. Spectre UV-Visible du complexe L2-Cu.

Les valeurs des différentes bandes d'absorption caractéristiques de ces complexes sont regroupées dans le tableau III.8.

Tableau **III.8.** Valeurs des différentes bandes d'absorption UV-vis des complexes L1Cu et L2Cu dans le DMSO.

Composés	Longueur d'onde λ (nm)
L1Cu	280, 331, 430, 463
L2Cu	282, 338, 426, 460

Un déplacement bathochrome est observé pour les complexes par rapport aux ligands correspondants dans le DMSO. Les bandes se situent au voisinage de 280 nm pour les complexes peuvent être attribuées aux transitions π - π^* des chromophores azométhine (CH=N) [14].

Les bandes apparaissant entre 280 et 338 nm, moins intenses que les premières, sont associées aux phénomènes de transfert de charge entre le ligand et le métal (LMCT) [15]. Ces bandes sont dues aux transitions (imine) \rightarrow métal [16] avec l'apparition d'un épaulement vers 430-463 nm reflétant les transitions d-d [17] de type $^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$ caractéristiques d'un entourage plan carré autour du métal centrale.

Référence Bibliographique

- [1] M. Hosseini, S.F.L. Mertens, M. Ghorbani, M.R. Arshadi, *J.Mater. Chem. Phys.*, 78 (2003) 800.
- [2] D.K. Dey, M.K. Saha, M.K. Das, N. Bhartiya, R.K. Bansal, G. Rosair, S. Mitra, *Polyhedron.*, 18 (1999) 2687.
- [3] P. Crews, J. Rodriguez, M. Jaspars, organic structure analysis, Oxford University Press Inc, New York., (1998).
- [4] J. Matijević-Sosa, M. Vinković, D. Vikić-Topić, *Croatica. Chemica. Acta.*, 79 (2006) 489.
- [5] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, « Spectrometric identification of organic compounds », seventh ed., John Wiley & Sons, Inc., New York., (2005).
- [6] T.A. Alsalim, J.S. Hadi, O.N. Ali, H.S. Abbo, S.J.J. Titinchi, *J. Chem. Cent.*, 7 (2013) 3.
- [7] T.K. Venkatachalam, G.K. Pierens, M.R. Campitelli, D.C. Reutensa, *Magn. Reson. Chem.*, 48 (2010) 585.
- [8] V.L. BORDE, Thèse de Doctorat en chimie. Department of Chemistry Dr. Babasaheb Ambedkar Marathwada , University or any other University. India., (2015).
- [9] M. Imran, J. Iqbal, S. Latif, *J. Chem. Soc. Pak.*, 30 (2008) 594.
- [10] J. Iqbal, S.A. Tirmizi, F.H. Wattoo, M. Imran, M.H.S. Wattoo, S. Sharafuddin, S. Latif, *Turk. J Biol.*, 30 (2006) 1.
- [11] A.D. Khalaji, M. Nikookar, D. Das, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 115 (2014) 409.
- [12] S. Chandra, J. Sangeetika, *J. Indi Chemi. Soc.*, 81 (2004) 203.
- [13] X. Tai, X. Yin, Q. Chen, M. Tan, *Molecules.*, 8 (2003) 439.
- [14] G. Romanowski, M. Wera, *Polyhedron*, 29 (2010) 2747.
- [15] M. Tumer, *Inorg. Met. Org. Chem.*, 30 (2000) 1139.
- [16] G. Abolfazl, B. Mahdi, D. Grzegorz, K. Maciej, S. Mehdi, *J. Coord. Chem.*, 65 (2012) 840.
- [17] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M.R. Shorkaei, M. Sedaghat, *Spectro. Chimica. Acta. Part A.*, 136 (2015) 625.

CHAPITRE IV

***ETUDE DE L'EFFICACITE INHIBITRICE
DES COMPOSES BASES DE SCHIFF VIS-
A-VIS DE LA CORROSION DE L'ACIER
AU CARBONE X48 EN MILIEU HCl 1 M
ET H₂SO₄ 0.5 M***

IV. Etude de l'efficacité inhibitrice des composés bases de Schiff (L1-L4) et du complexe de Cu(II) du ligand L2 vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale de l'inhibition des bases de Schiff L1, L2, L3 et L4 et du complexe de cuivre du ligand L2 vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu acide chlorhydrique 1M et acide sulfurique 0,5 M en utilisant les techniques suivantes: la gravimétrie (les mesures de la perte de poids), les courbes de polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et les calculs des paramètres chimiques quantiques à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G(d, p).

IV.1. Effet de la concentration en milieu HCl 1M

Dans cette partie on a étudié l'influence de la concentration des bases de Schiff L1-L4 en milieu HCl 1M sur la corrosion de l'acier au carbone X48 pour cela, nous avons testé ces composés par les trois méthodes.

IV.1.1. Mesures par la perte de poids (gravimétrie)

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

Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface d'aire s pendant un temps t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive.

La vitesse de corrosion (W) est déterminée par l'équation suivante:

$$w = \frac{\Delta m}{s \cdot t} \quad (1)$$

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

Δm : la perte de masse en mg.

m_1 : masse initiale avant l'immersion en mg.

m_2 : masse finale après un temps t d'immersion de l'échantillon dans la solution en mg.

s : la surface exposée en cm².

t : le temps d'exposition dans la solution en heure.

L'efficacité inhibitrice (η_w) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante:

$$\eta_w \% = \frac{w_0 - w_i}{w_0} \times 100 \quad (2)$$

w_0 et w_i représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

La vitesse de corrosion W_{corr} ($\text{mg h}^{-1} \text{cm}^{-2}$) et l'efficacité inhibitrice η_w obtenues par gravimétrie pour une durée d'immersion de 6 heures des bases de Schiff L1-L4 à différentes concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M à 25 °C sont résumées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 dans une solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des composés L1-L4 obtenus par gravimétrie après 6 heures d'immersion à 25 °C .

Ligands	Concentration (M)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻²)	η_w (%)
L1	blanc	0,2727	-
	10 ⁻⁵	0,0899	67,03
	5 x 10 ⁻⁵	0,0515	81,11
	10 ⁻⁴	0,0236	91,34
	5 x 10 ⁻⁴	0,0158	94,20
	7,5 x 10 ⁻⁴	0,0062	97,72
L2	blanc	0,2727	-
	10 ⁻⁵	0,1024	62,44
	5 x 10 ⁻⁵	0,0805	70,46
	10 ⁻⁴	0,0640	76,50
	2,5 x 10 ⁻⁴	0,0384	85,90
	5 x 10 ⁻⁴	0,0256	90,60
L3	blanc	0,2397	-
	10 ⁻⁶	0,0950	60,31
	10 ⁻⁵	0,0792	67,41
	10 ⁻⁴	0,0651	72,89
	10 ⁻³	0,0473	80,25
	10 ⁻²	0,0350	85,00
L4	blanc	0,2397	-
	10 ⁻⁶	0,0988	58,00
	10 ⁻⁵	0,0878	63,24
	10 ⁻⁴	0,0750	68,60
	10 ⁻³	0,0585	75,49
	10 ⁻²	0,0420	82,38

D'après ce tableau IV.1 on constate que l'efficacité inhibitrice η_w augmente tandis que la vitesse de corrosion W_{corr} diminue avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs.

L'efficacité inhibitrice de L1 atteint une valeur maximale de 97,72 % pour une concentration de $7,5 \cdot 10^{-4}$ M et 90,60 % pour L2 pour une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ M tandis que les ligands L3 et L4 atteignent des valeurs de 85 % et de 82,38 % à une concentration de 10^{-2} M respectivement.

L'efficacité inhibitrice suit l'ordre: L1 > L2 > L3 > L4. Nous remarquons, d'après ce tableau, que ces ligands inhibent la corrosion de l'acier dans le milieu considéré. Ce comportement peut être expliqué par une grande adsorption de ces ligands sur la surface de l'acier au carbone X48 dans le HCl 1 M.

L'évolution de la vitesse de corrosion W_{corr} et l'efficacité inhibitrice η_w de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M pendant 6 heures en fonction de la concentration des inhibiteurs L1-L4 sont représentées sur la figure IV.1. Les courbes montrent clairement que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation des concentrations, tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration des inhibiteurs.

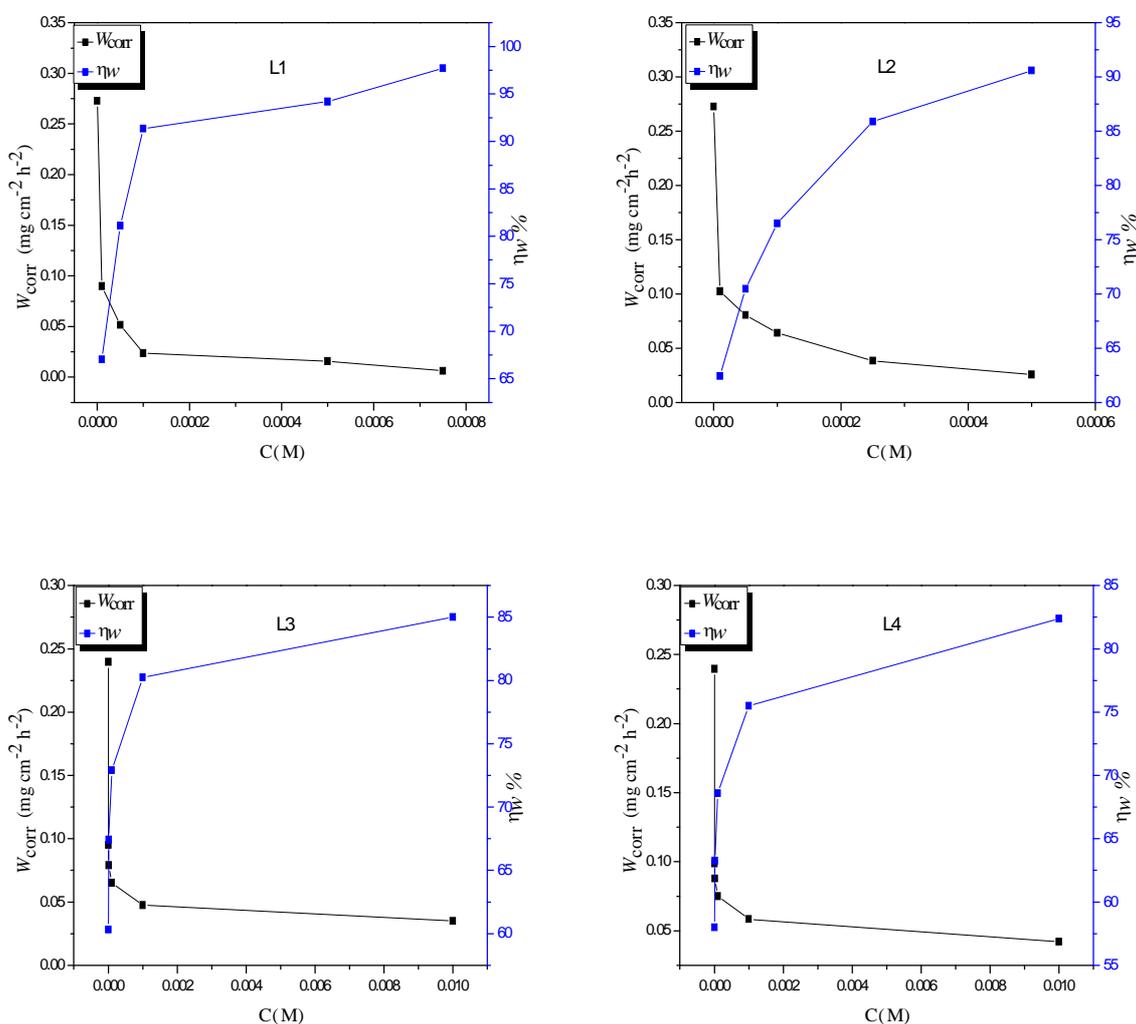


Figure IV.1. Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations des composés L1-L4 en milieu HCl 1 M.

Pour confirmer les résultats obtenus par gravimétrie et acquérir plus d'informations sur le mécanisme de corrosion, nous avons utilisé des techniques électrochimiques qui constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient le phénomène de corrosion, le processus électrochimique et l'aspect quantitatif des courbes de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge, capacité du film...).

IV.1.2. Courbes de polarisation

Nous avons procédé de la même façon que pour la gravimétrie. Les courbes de polarisation anodique et cathodique sont enregistrées à une vitesse de balayage de 0,5 mV/sec de -700 à -300 mV/ECS après 30 min d'immersion de l'électrode dans la solution, en absence et en présence de différentes concentrations des ligands L1-L4 en milieu HCl 1 M à 25 °C de l'acier au carbone X48 (figure IV.2).

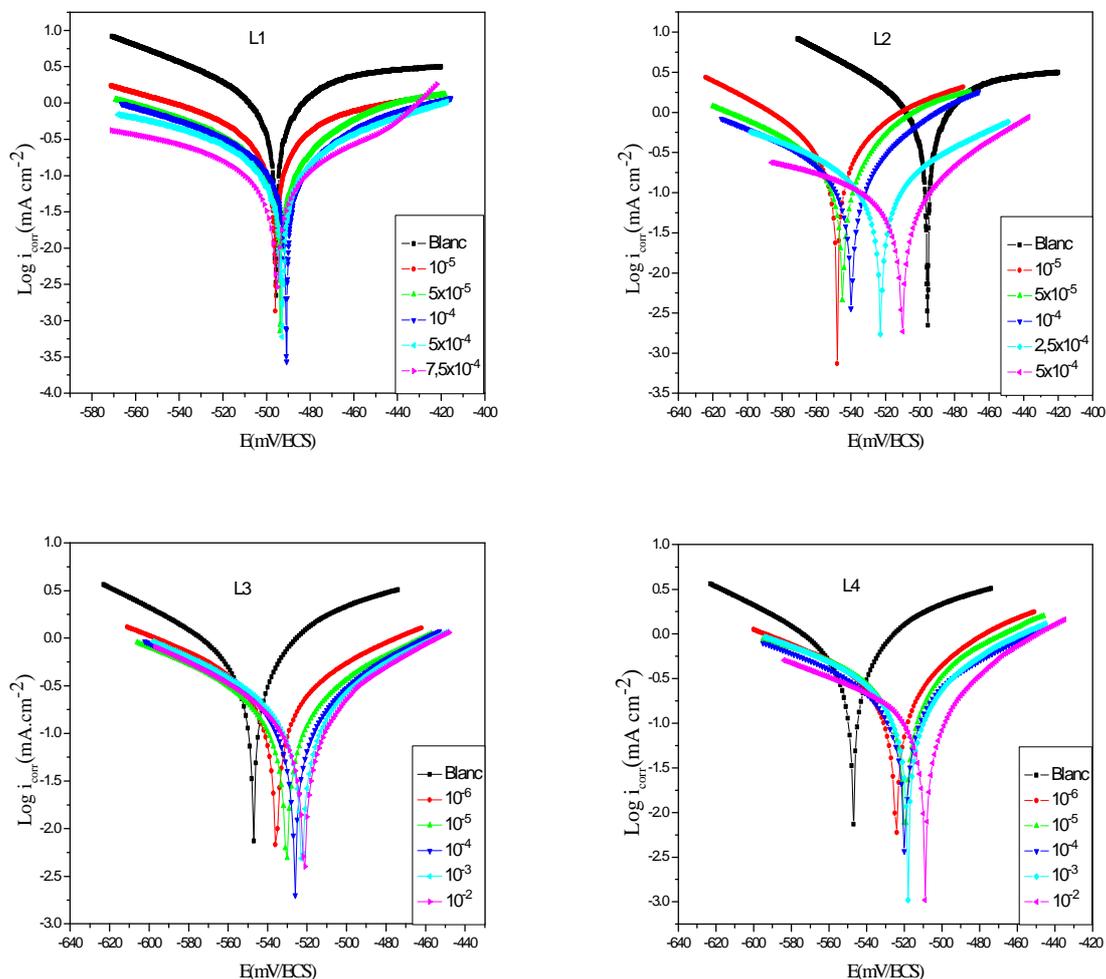


Figure IV.2. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M pour différentes concentrations de Ligands L1-L4 à 25 °C.

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition des composés L1-L4 se traduit systématiquement par une diminution des densités de courant anodiques et cathodiques.

L'efficacité inhibitrice η_p (%) obtenue à partir des courbes de polarisation potentiodynamique a été calculée selon l'équation suivante:

$$\eta_p \% = \left(\frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^{\circ}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Où i_{corr}° et i_{corr} représentent les valeurs des densités de courant de corrosion obtenues par extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique, pendant 30 minutes d'immersion en milieu acide chlorhydrique 1M respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

Les différents paramètres de corrosion des ligands L1-L4 dans HCl 1M obtenus à partir de cette méthode, tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodiques bc (mV/dec) et anodiques ba (mV/dec), la densité de courant de corrosion i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) et l'efficacité inhibitrice η_p (%) pour différentes concentrations sont reportés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 à 25°C dans une solution HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations des bases de Schiff L1-L4 obtenues par les tracés des courbes de polarisation.

Ligands	Concentration (M)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	η_p (%)
L1	blanc	495	1,15	117,4	87,6	-
	10 ⁻⁵	496,0	0,37	118,1	112,3	67,82
	5 x 10 ⁻⁵	493,8	0,22	79,1	105,6	80,86
	10 ⁻⁴	491,2	0,11	55,2	65,9	90,43
	5 x 10 ⁻⁴	495,4	0,08	72,4	50,3	93,04
	7,5 x 10 ⁻⁴	491,1	0,05	32,6	36,3	95,65
L2	blanc	495	1,15	117,4	87,6	-
	10 ⁻⁵	548,0	0,31	72,4	75,2	73,04
	5 x 10 ⁻⁵	544,4	0,25	69,6	113,6	78,26
	10 ⁻⁴	539,8	0,18	68,2	116,6	84,34
	2,5 x 10 ⁻⁴	522,8	0,16	67	77,7	86,08
	5 x 10 ⁻⁴	510,3	0,10	65,8	143,8	91,30
L3	blanc	547,6	0,60	81,4	97,2	-
	10 ⁻⁶	535,6	0,20	82,6	77,2	66,50
	10 ⁻⁵	530,4	0,18	92,4	108,5	70,2
	10 ⁻⁴	526,2	0,15	79,3	87,1	73,83
	10 ⁻³	522,5	0,13	67,4	82,0	78,1
	10 ⁻²	521,4	0,09	55,7	72,0	85,3
L4	blanc	547,6	0,60	81,4	97,2	-
	10 ⁻⁶	523,0	0,24	77,4	113,4	60,2
	10 ⁻⁵	520,9	0,21	76,0	115,1	65,1
	10 ⁻⁴	519,8	0,19	94,9	122,4	68,3
	10 ⁻³	518,0	0,16	73,4	90,2	73,3
	10 ⁻²	508,9	0,12	57,2	107,3	80,3

Il est clair que les valeurs des densités de courant (i_{corr}) ont diminué avec l'augmentation de la concentration, de $1,15 \text{ mA cm}^{-2}$ à $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ pour L1 pour une concentration maximale de $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ et de $1,15 \text{ mA cm}^{-2}$ à $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ pour L2 à une concentration de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ par contre de $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ à $0,09 \text{ mA cm}^{-2}$ pour L3 et de $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ à $0,12 \text{ mA cm}^{-2}$ pour L4 à une concentration de 10^{-2} M dans HCl 1 M. Nous remarquons aussi que l'efficacité inhibitrice η_p (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteurs. L'inhibiteur L1 est le plus performant. L'efficacité inhibitrice η_p (%) évolue selon l'ordre suivant: $L1 > L2 > L3 > L4$.

Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques montrent que l'addition de ces inhibiteurs entraîne une diminution des densités de courant anodiques et cathodiques et modifie légèrement les valeurs de potentiel de corrosion (E_{corr}). Ces résultats expérimentaux confirment que les composés L1-L4 sont des inhibiteurs mixtes puisque le déplacement du potentiel de corrosion E_{corr} en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur est inférieur à 85 mV par rapport au potentiel de corrosion a blanc [1-3].

Ce résultat indique clairement que l'ajout de l'inhibiteur réduit la dissolution anodique du fer ($\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) et ralentit l'évolution de la décharge des protons H^+ , ce qui peut être expliqué par une formation d'une couche adsorbée sur la surface du métal.

Les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) indiquant que la réduction cathodique du proton comporte r au moins deux étapes [4] au contact de la surface de l'acier :

- Une étape électrochimique: $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{adsorbé}}$

- Une étape chimique: $2\text{H}_{\text{adsorbé}} \rightarrow \text{H}_2$

Ceci se fait selon un mécanisme de transfert (ou d'activation) pure.

Nous constatons qu'il ya un bon accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir des courbes de polarisations et celles déterminées à partir des mesures de perte de poids (gravimétrie).

Ces composés L1-L4 inhibent la corrosion en contrôlant à la fois la réaction anodique et cathodique. En milieu chlorhydrique les composés contenant des atomes d'azote tels que les imines existent sous forme protonées. Les cations obtenus sont stabilisés par l'effet

donneur des atomes de l'azote qui deviennent positifs, favorisant ainsi l'adsorption sur les sites négatifs en présence des groupements électrodonneurs comme les hétéroatomes (N, S et O), les groupes alkyles (-CH₃) et les composés aromatiques (phényle, hydroxynaphthalene) ce qui permet de diminuer la dissolution anodique du métal (acier). Ces composés protonés sont aussi capables de s'adsorber sur les sites cathodiques de la surface d'acier en diminuant le dégagement d'hydrogène.

IV.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode stationnaire)

La technique des mesures d'impédance électrochimique, pour l'étude du mécanisme d'inhibition est particulièrement adaptée à la détermination du mode d'action des inhibiteurs, à l'évaluation des caractéristiques diélectriques du film formé et permet de suivre leur évolution en fonction de nombreux paramètres. Elle permet aussi d'explicitier les processus chimiques ou électrochimiques se développant à travers les films formés.

Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique et la représentation de Bode sont obtenus au potentiel de circuit ouvert, enregistrés après 30 mn d'immersion en milieu HCl 1 M à 25 °C en absence et en présence de différentes concentrations des bases de Schiff L1-L4 sont présentés sur la figure IV.3 et IV.5 respectivement.

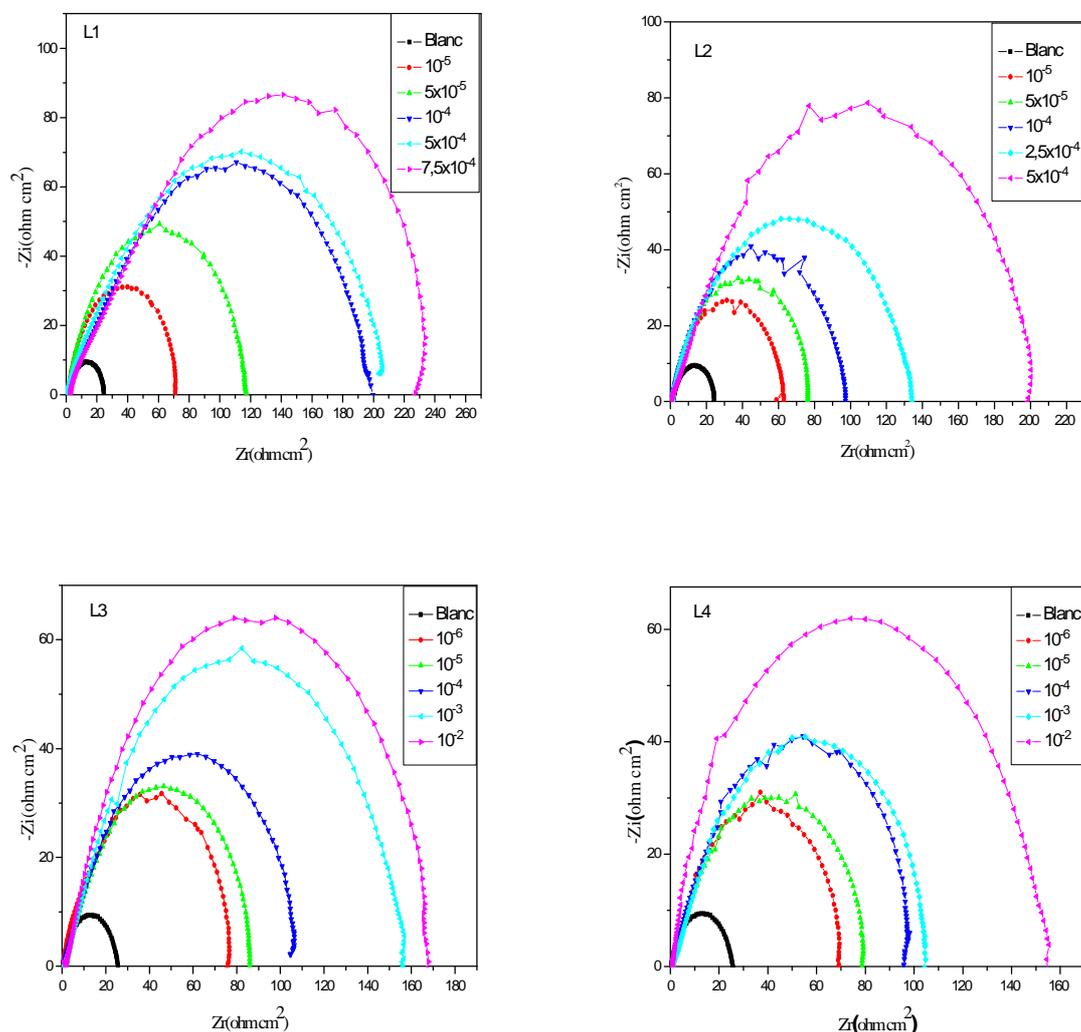


Figure IV.3. Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M à différentes concentrations des composés L1-L4 à 25 °C.

Les spectres de Nyquist se présentent sous forme d'une boucle capacitive unique confirmant ainsi que la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu acide avec et sans inhibiteur est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge [5]. Ces diagrammes ont la même allure pour toutes les concentrations, indiquant qu'il n'y a pas de changement dans tout le mécanisme de la corrosion. En plus, ces courbes ne sont pas des demi-cercles parfaits cela est due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode [6]. Cette hétérogénéité peut être due à la rugosité de la surface, des impuretés, des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur, de la formation de couches poreuses et de la composition chimique de l'acier au carbone [7-13].

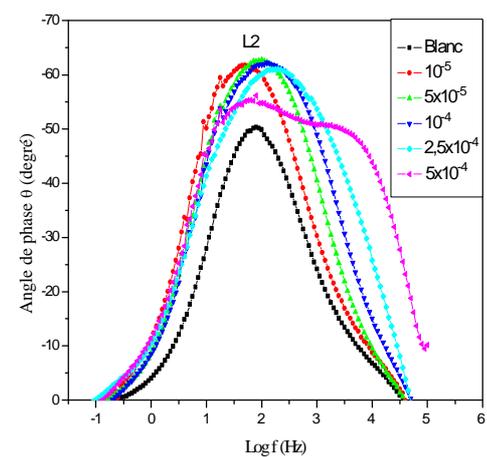
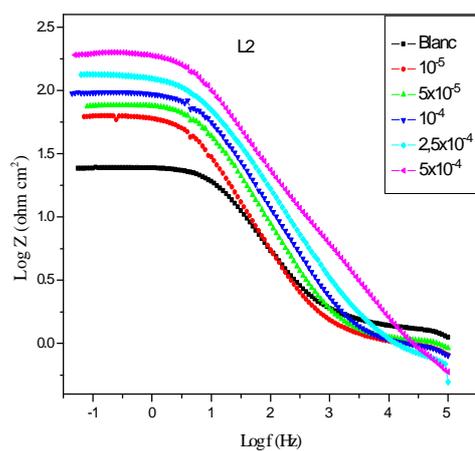
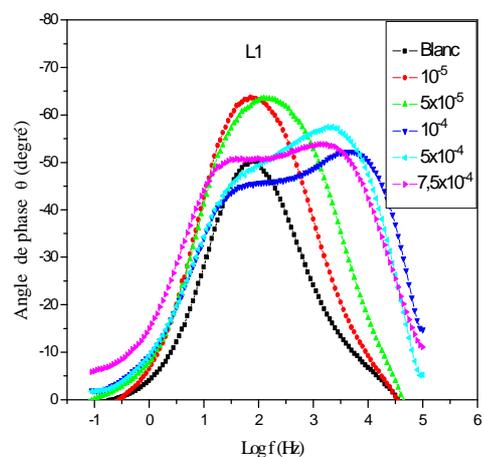
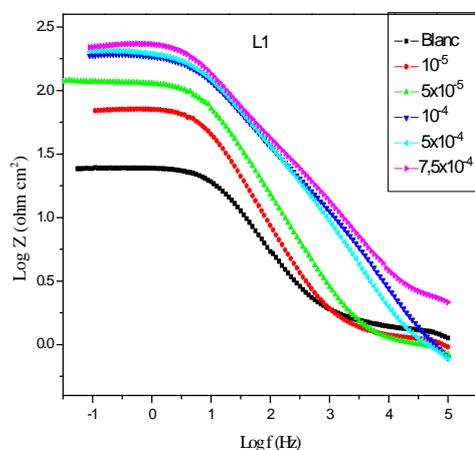
L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche du schéma électrique équivalent susceptible de traduire le comportement de l'interface métal / solution, compatibles avec l'allure des courbes courant-tension stationnaires. Le circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de spectres d'impédances est donné dans la figure IV.4, une capacité de la double couche (C_{dl}) en parallèle à la résistance de transfert de charge (R_{ct}), l'ensemble est en série la résistance de la solution (R_s).



Figure IV.4. Circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance.

Le même comportement est montré sur les diagrammes de Bode (figure IV.5). En effet, l'effet inhibiteur des ligands peut être observé à partir du module d'impédance à basse fréquence [14]. L'augmentation dans le module d'impédance en fonction de la concentration des inhibiteurs synthétisés démontre une meilleure performance de protection comme indiqué précédemment [15].

En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (ce même comportement est observé pour toutes les concentrations).



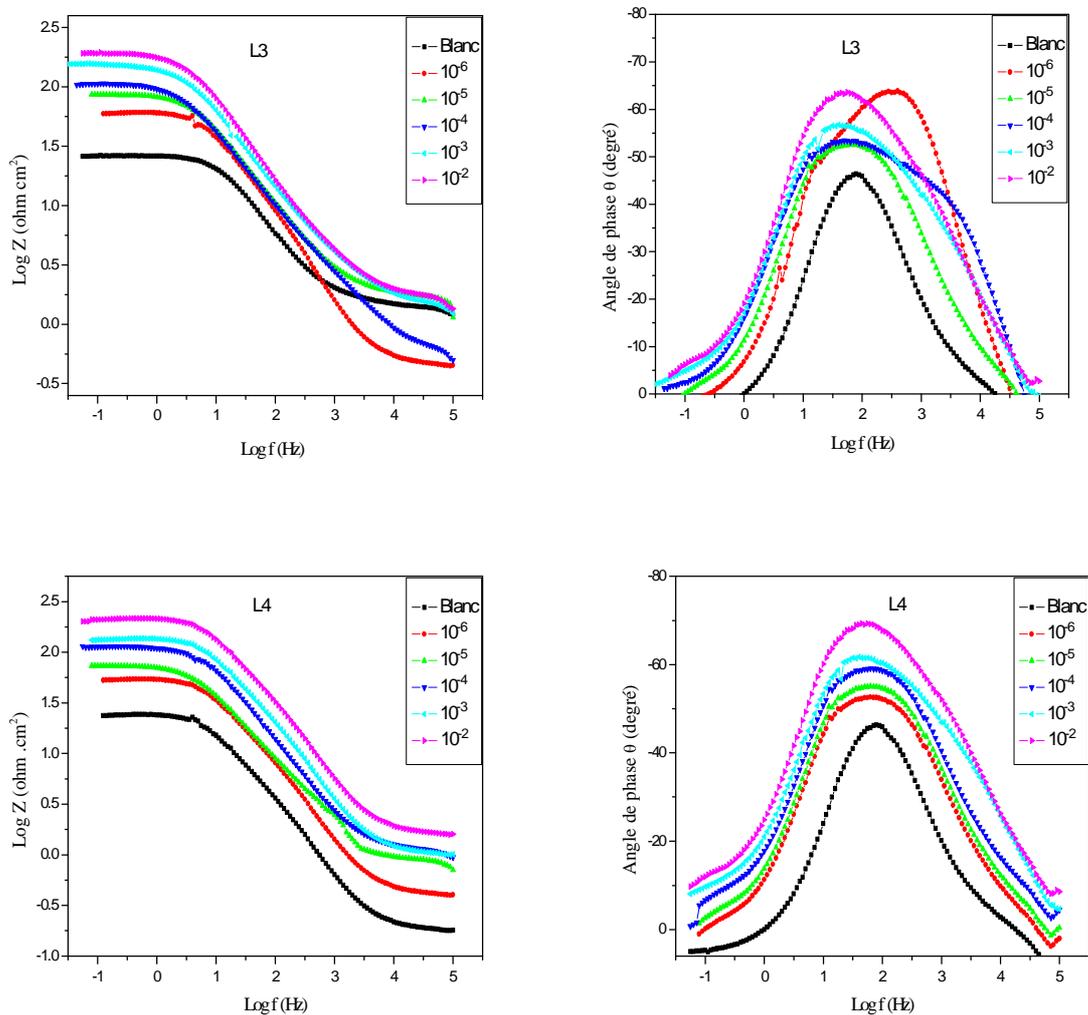


Figure IV.5. Diagrammes de Bode de l'acier au carbone X48 dans le HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations d'inhibiteurs à 25°C.

En présence des inhibiteurs, les diamètres des demi-cercles sont plus grands que ceux observés dans la solution à blanc (milieu HCl 1M) et augmentent avec l'augmentation de la concentration. Cela peut être lié à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'acier par les molécules inhibitrice [16].

Dans notre cas, à partir des diagrammes d'impédance, nous accédons à la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et à la capacité de la double couche (C_{dl}) et au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{ct} sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels, comme suggéré par Tsuru et Haruyama [17].

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation:

$$\eta_z \% = \frac{R_{ct_i} - R_{ct_0}}{R_{ct_i}} * 100 \quad (4)$$

R_{ct_0} et R_{ct_i} sont les valeurs des résistances de transfert de charge de l'acier après immersion dans HCl 1 M en absence et en présence d'inhibiteurs respectivement.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des inhibiteurs L1-L4 de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu HCl 1 M obtenues par la spectroscopie d'impédance (S.I.E.) sont représentées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des inhibiteurs L1-L4 pour la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M à 25 °C obtenus à partir des diagrammes d'impédance.

Ligand	Concentration (M)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Cdl ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	η_z (%)
L1	blanc	1,43	23,19	433,7	-
	10^{-5}	1,42	70,96	251,1	67,31
	5×10^{-5}	1,38	116,2	153,3	80,04
	10^{-4}	3,317	196,5	90,66	88,19
	5×10^{-4}	2,05	209,3	85,00	88,92
	$7,5 \times 10^{-4}$	6,2	237,4	84,44	90,23
L2	blanc	1,43	23,19	433,7	-
	10^{-5}	1,24	61,74	458,8	62,43
	5×10^{-5}	1,42	75,64	294,5	69,34
	10^{-4}	1,40	95,45	210,0	75,70
	$2,5 \times 10^{-4}$	3,15	133,4	188,4	82,61
	5×10^{-4}	2,97	196,8	127,7	88,21
L3	blanc	1,06	25,10	11,28	-
	10^{-6}	1,16	76,26	410	67,08
	10^{-5}	2,24	85,39	395,1	70,60
	10^{-4}	1,46	107,6	369,7	76,67
	10^{-3}	2,28	155,5	255,8	83,85
	10^{-2}	2,24	167,6	212,6	85,02
L4	blanc	1,06	25,10	1128	-
	10^{-6}	1,49	68,43	520,9	63,32
	10^{-5}	2,25	78,07	322,0	67,84
	10^{-4}	1,67	95,72	262,6	73,77
	10^{-3}	3,51	103,7	429,5	75,79
	10^{-2}	2,18	153,2	103,8	83,61

A partir du tableau IV.3 nous pouvons tirer les remarques suivantes:

- L'efficacité inhibitrice η_z augmente avec la concentration des inhibiteurs L1-L4 ce qui confirme que ces composés présentent une performance inhibitrice efficace pour l'acier au carbone X48 dans HCl et η_z selon l'ordre: L1 > L2 > L3 > L4. L1 est plus efficace que les autres inhibiteurs étudiés dans HCl 1 M.
- Les valeurs de la résistance de transfert (R_{ct}) augmentent considérablement avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs tandis que la capacité de la double couche diminue avec l'addition de ces derniers.
- La diminution de C_{dl} est dû à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la constante diélectrique du milieu ϵ , et/ou d'augmenter l'épaisseur de la double couche électrique selon l'expression de la capacité de la double couche présentée dans le modèle d'Helmutz [18] :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} S \quad (5)$$

Où S est la surface de l'électrode et ϵ_0 est la permittivité du milieu.

Ceci suggère que les inhibiteurs L1-L4 agissent par adsorption à l'interface métal-solution.

Enfin, à l'issue des résultats obtenus par gravimétrie, par impédancemétrie et par les courbes de polarisation nous remarquons que les efficacités inhibitrices obtenues par ces trois méthodes sont en bon accord.

L'adsorption des composés bases de Schiff L1-L4 sur la surface du métal peut se faire directement par des interactions accepteur-donneur entre les électrons non liants des hétéroatomes (N, O...), les électrons (π) des inhibiteurs et les orbitales (d) vacantes du fer [19-22].

IV.1.4. Isothermes d'adsorption

Il est à signaler que l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur ces derniers. L'adsorption est sous trois formes très connues: la physisorption, l'adsorption chimique ou une adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant tendance à une chimisorption ou l'inverse. Elle dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels nous pouvons citer: la charge du métal, sa nature, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte. Il est généralement admis que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales "d" insaturées de la surface du métal permettant de former, respectivement, des liaisons datives et des liaisons covalentes.

Les taux de recouvrement ($\theta = \eta(\%)/100$) pour différentes concentrations des inhibiteurs en milieu acide sont évalués par la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique et en utilisant les équations suivantes:

$$\theta_w = \frac{w_0 - w_i}{w_0} \quad (6)$$

$$\theta_p = \frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^{\circ}} \quad (7)$$

$$\theta_z = \frac{Rt_i - Rt_0}{Rt_i} \quad (8)$$

La densité de courant, la résistance de transfert de charge et la vitesse de corrosion apparente de l'acier inhibé sont proportionnelle au rapport de la partie de la surface couverte, (θ), et de celle non couverte ($1-\theta$) par l'inhibiteur.

Au cours de cette étude, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable par les courbes de polarisation (Figure IV.6- IV.8). Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes:

$$\frac{C_{\text{inh}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}) \quad (10)$$

$$\text{Exp}(-2a\theta) = K C_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Temkin}) \quad (11)$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\text{Exp}(-2a\theta) = K C_{\text{inh}} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Frumkin}) \quad (12)$$

Où: a est une constante d'interaction entre les particules adsorbées et K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

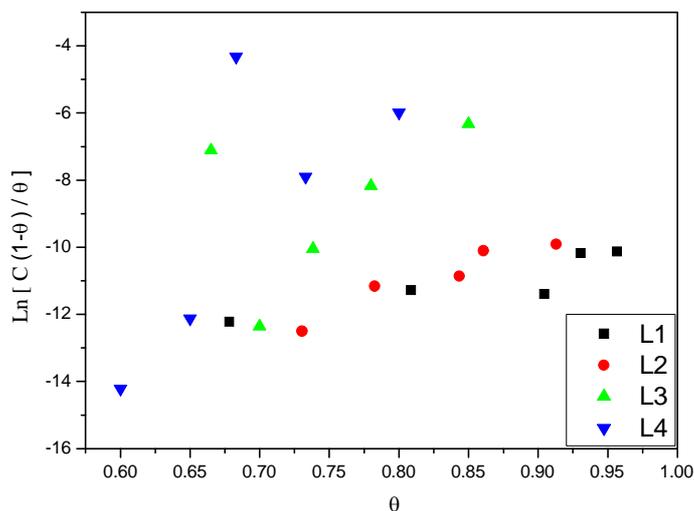


Figure IV.6. Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs L1-L4 obtenues par le tracé des courbes de polarisation à 25 °C.

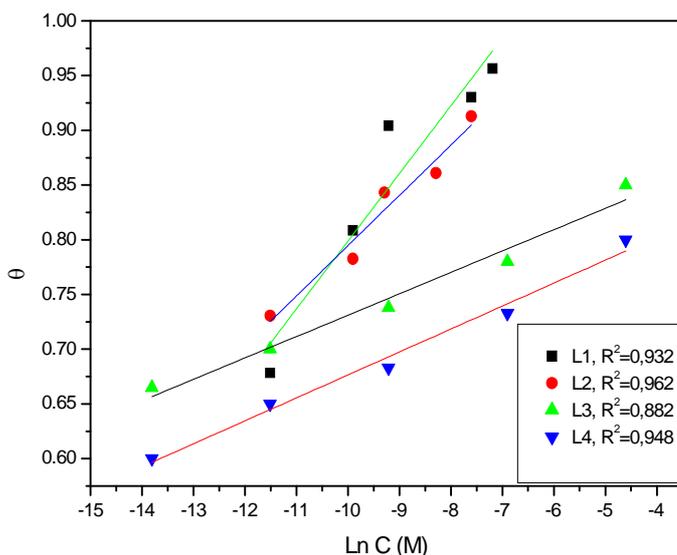


Figure IV.7. Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs L1-L4 obtenues par le tracé des courbes de polarisation à 25 °C.

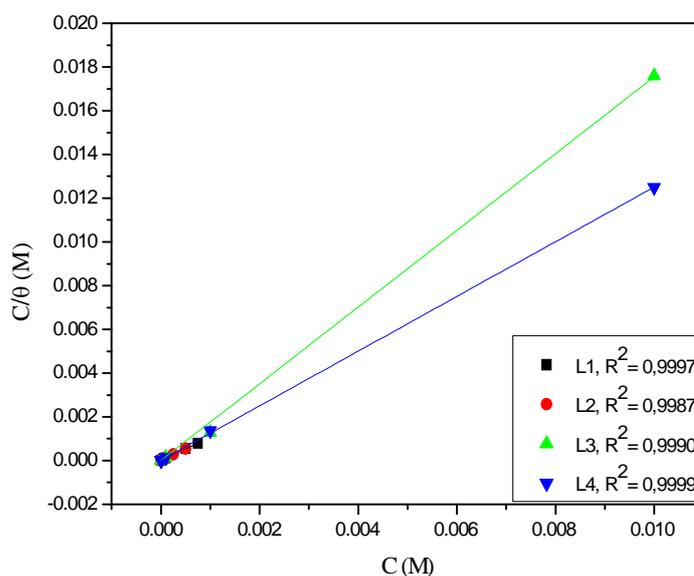


Figure IV.8. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs L1-L4 obtenues par le tracé des courbes de polarisation à 25 °C.

La figure IV.8 montre que la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration des inhibiteurs C_{inh} est linéaire à 25 °C. Ceci indique que l'adsorption des inhibiteurs L1-L4 sur la surface de l'acier en milieu HCl suit l'isotherme de Langmuir avec des coefficients de corrélation linéaire ($R^2 = 0,999$) proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de 1 [23].

Pour confirmer que cette adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir, on a aussi tracé la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration des inhibiteurs C_{inh} pour les différentes méthodes étudiées à 25 °C.

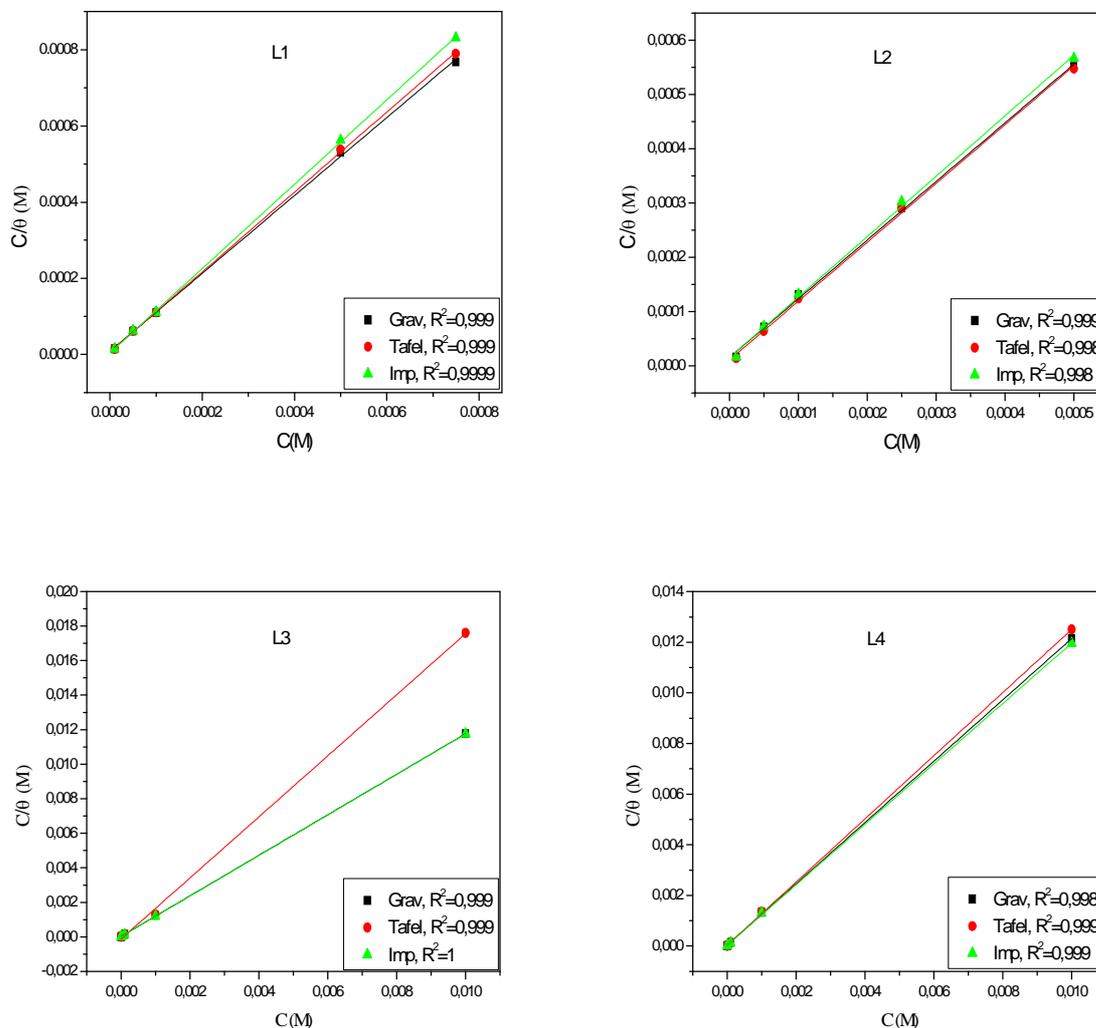


Figure IV.9. Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en présence des inhibiteurs L1-L4 pour les différentes méthodes à 25 °C.

La figure IV.9 montre que la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration des inhibiteurs C_{inh} est linéaire pour les différentes méthodes. Cela confirme que l'adsorption des bases de Schiff L1-L4 sur la surface de l'acier en milieu HCl suit l'isotherme de Langmuir.

Les valeurs de la constante d'adsorption K_{ads} ont été calculées (Tableau IV.4). La constante d'adsorption K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) par l'équation suivante [24]:

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (13)$$

R: Constante des gaz parfaits

T : Température

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol l^{-1}) [24].

Les valeurs de la constante d'adsorption K_{ads} , et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°), calculées à partir de l'isotherme de Langmuir sont réunies dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ligands L1-L4 sur l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M pour différentes méthodes étudiées à 25 °C.

Méthodes	Gravimétrie			Tafel			Impédance		
	R^2	$K_{ads} \cdot 10^4$ M^{-1}	ΔG_{ads}° kJ/mol	R^2	$K_{ads} \cdot 10^4$ M^{-1}	ΔG_{ads}° kJ/mol	R^2	$K_{ads} \cdot 10^4$ M^{-1}	ΔG_{ads}° kJ/mol
L1	0,9997	11,28	-38,80	0,9999	11,39	-39,32	0,9999	22,18	-40,47
L2	0,9999	6,53	-37,44	0,9986	9,47	-38,36	0,9998	6,62	-37,48
L3	0,9993	4,45	-36,49	0,9990	8,03	-37,96	1	12,6	-39,07
L4	0,9985	2,99	-35,50	0,9999	3,09	-35,59	0,9998	2,93	-35,45

Généralement, les valeurs de ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) voisines de -20 kJ/mol ou inférieures, sont liées aux interactions entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption), en revanche, celles proches de -40 kJ/mol ou supérieures, impliquent un transfert de charge entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes ou de coordination (chimisorption) [25, 26].

Dans notre cas, les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption des bases de Schiff sont comprises entre -35 et -40 kJ/mol (tableau IV.4), montrant que ces composés sont chimisorbés et physisorbés sur la surface métallique de l'acier [27].

En plus, les valeurs négatives de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ et les valeurs élevées de la constante d'adsorption K_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface de l'acier [28].

IV.1.5. Effet de la température en milieu HCl 1 M

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné. L'augmentation de la température accélère les réactions de la corrosion et peut provoquer un affaiblissement de la résistance de l'acier à la corrosion.

Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice nous avons mené une étude potentiodynamique de l'acier au carbone X48 dans le milieu acide chlorhydrique (HCl 1 M) en absence et en présence des inhibiteurs L1-L4 étudiés à différentes concentrations et à différentes températures comprises entre 25 °C et 55 °C (Figure IV.10-IV.13).

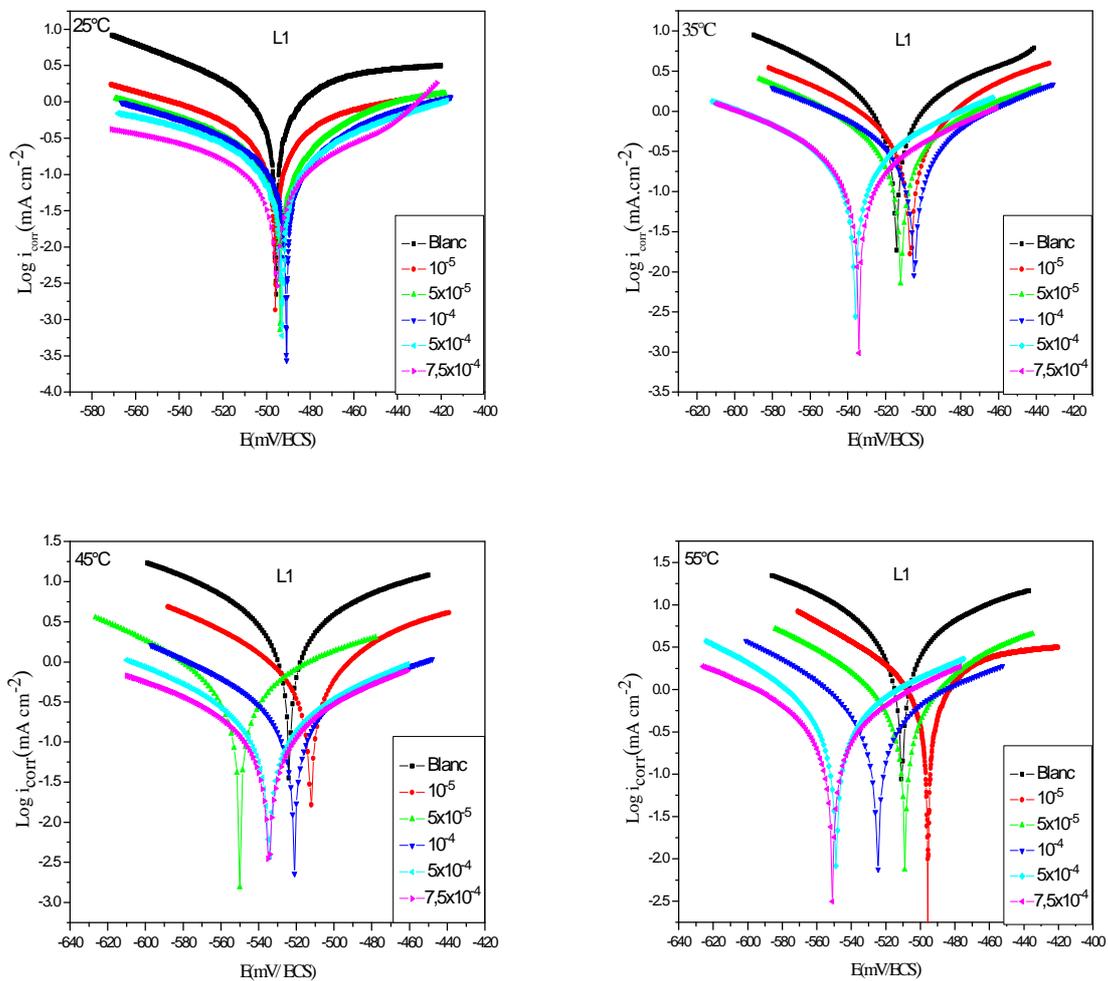


Figure IV.10. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de L1 à 25, 35, 45 et 55 °C.

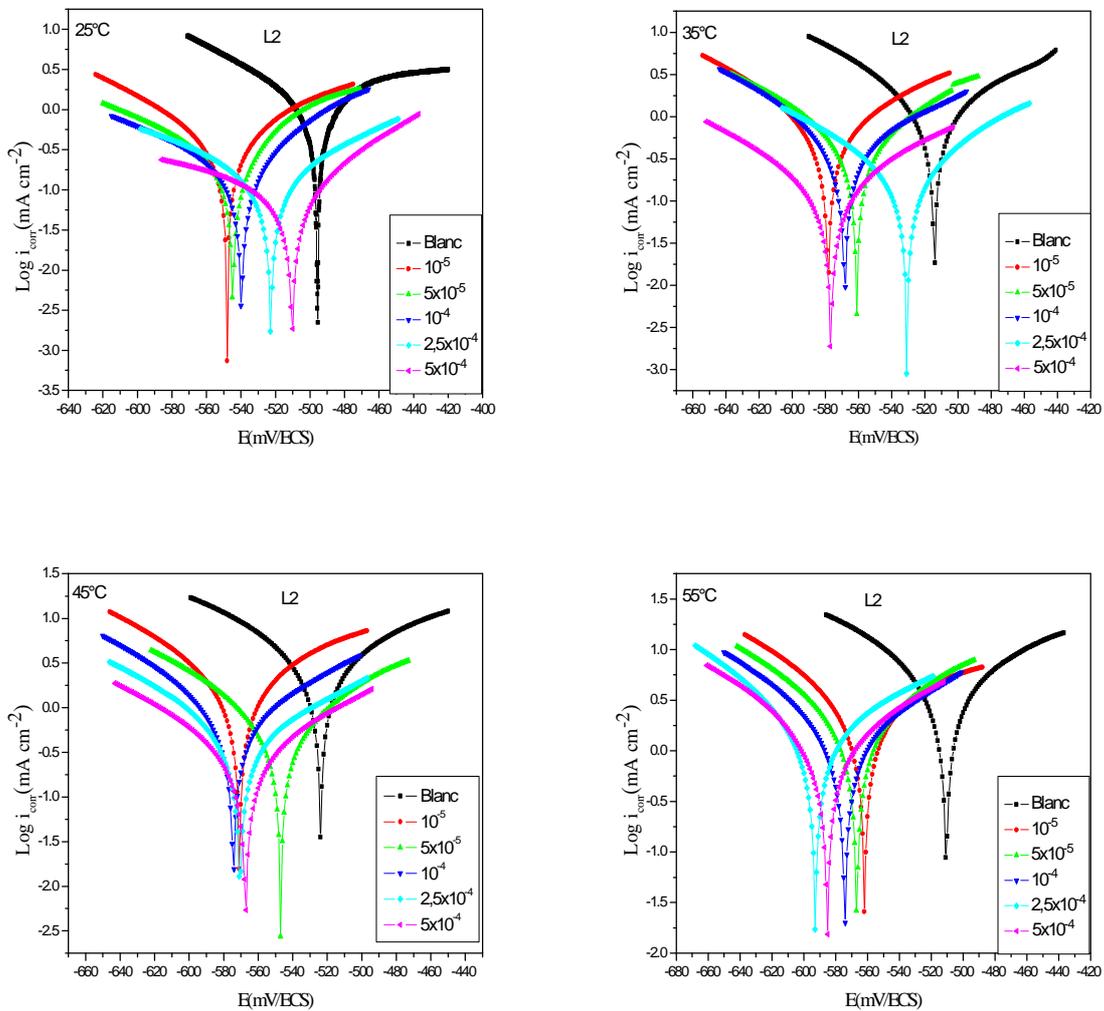


Figure IV.11. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de L2 à 25, 35, 45 et 55 °C.

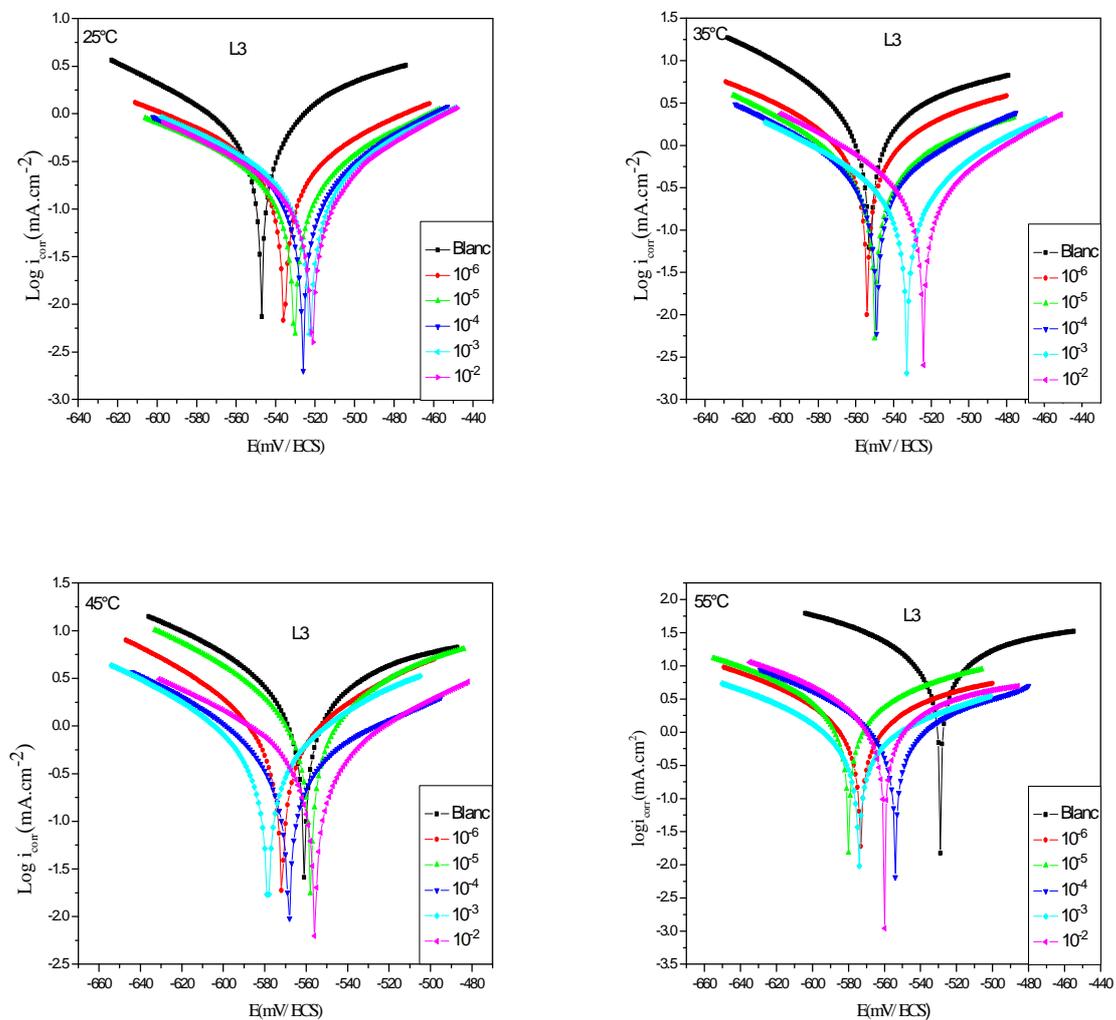


Figure IV.12. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de L3 à 25, 35, 45 et 55 °C.

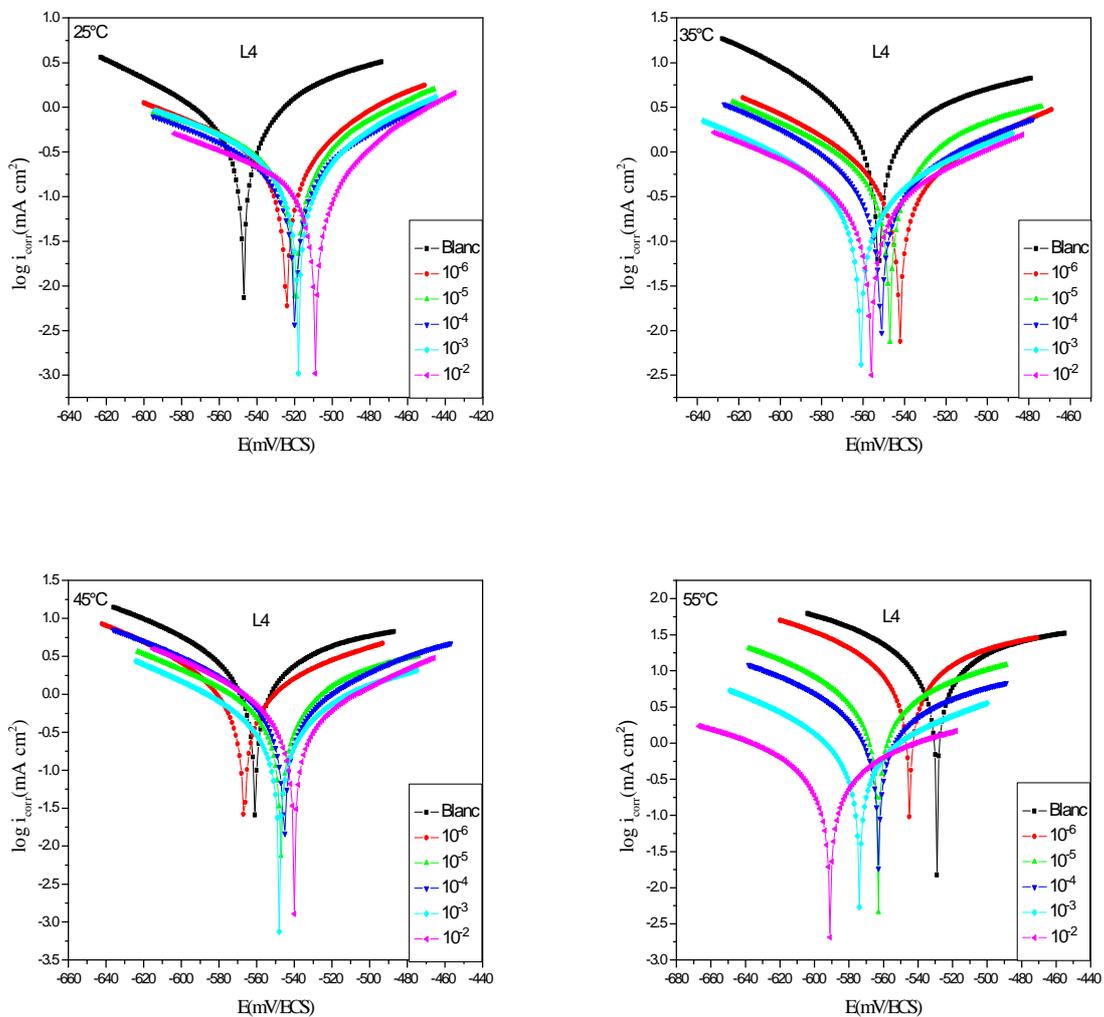


Figure IV.13. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de L4 à 25, 35, 45 et 55 °C.

Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}), potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}), le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs L1-L4 en fonction de la température sont données dans les tableaux (tableau IV.5-IV.8.).

Ces résultats confirment que ces inhibiteurs sont stables et que L1 présente la meilleure performance inhibitrice pour des températures comprises entre 25 et 55 °C.

L'évolution des courants de corrosion dans le milieu corrosif seul (HCl 1 M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. Les valeurs des densités de courant en présence des inhibiteurs dans la solution augmentent avec l'augmentation de la température, ceci confirme aussi une dissolution métallique croissante.

L'augmentation de la densité de courant de corrosion avec la température à une concentration constante de l'inhibiteur est plus faible que dans le témoin. Ces résultats confirment que les composés étudiés inhibent la corrosion dans cet intervalle de température [25, 35, 45 et 55 °C]. Ces résultats suggèrent que les inhibiteurs agissent à la fois par adsorption physique et chimique [29]. En effet, la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température a été expliquée comme le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface métallique et l'inhibiteur [30]. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente. L'élévation de la température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur du composé (imine) [31, 32].

Tableau IV.5. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L1.

T (°C)	Concentration (M)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	η_p (%)	θ
25	blanc	495	1,15	117,4	87,6	-	-
	10 ⁻⁵	496,0	0,37	118,1	112,3	67,82	0,67
	5x10 ⁻⁵	493,8	0,22	79,1	105,6	80,86	0,80
	10 ⁻⁴	491,2	1,11	48,8	54,9	91,46	0,91
	5x10 ⁻⁴	495,4	0,08	50,9	50,3	93,91	0,93
	7,5 x10 ⁻⁴	491,1	0,05	32,6	36,3	95,21	0,95
35	blanc	514,3	1,65	154,9	103,4	-	-
	10 ⁻⁵	506,5	0,57	77,8	93,9	65,45	0,65
	5x10 ⁻⁵	511,8	0,35	87,8	84,6	78,78	0,78
	10 ⁻⁴	504,6	0,26	77,9	88,5	84,24	0,84
	5x10 ⁻⁴	536,1	0,20	80,01	86,2	87,87	0,87
	7,5x10 ⁻⁴	534,1	0,14	77,6	66,6	91,51	0,91
45	blanc	523,8	2,399	93,6	79,0	-	-
	10 ⁻⁵	512,4	0,83	96,9	98,3	65,7	0,65
	5x10 ⁻⁵	550,1	0,51	119,8	90,0	78,66	0,78
	10 ⁻⁴	521,2	0,38	88,0	80,1	84,10	0,84
	5x10 ⁻⁴	534,4	0,29	95,6	95,6	87,86	0,87
	7,5 x10 ⁻⁴	534,5	0,21	72,5	78,0	91,21	0,91
55	blanc	510,6	3,35	103,4	80,6	-	-
	10 ⁻⁵	495,5	1,15	117,8	87,7	65,67	0,65
	5x10 ⁻⁵	508,8	0,73	83,6	84,9	78,0	0,78
	10 ⁻⁴	524,8	0,52	152,0	97,3	84,47	0,84
	5x10 ⁻⁴	548,8	0,41	92,3	71,8	87,76	0,87
	7,5x10 ⁻⁴	550,9	0,29	85,1	81,9	91,34	0,91

Tableau IV.6. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L2.

T (°C)	concentration (M)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	η_p (%)	θ
25	blanc	495	1,15	117,4	87,6	-	-
	10 ⁻⁵	548,0	0,31	72,4	75,1	73,04	0,73
	5 x 10 ⁻⁵	544,4	0,25	69,6	113,6	78,26	0,78
	10 ⁻⁴	539,8	0,18	68,2	116,6	84,34	0,84
	2,5 x 10 ⁻⁴	522,8	0,16	67,1	77,7	86,08	0,86
	5 x 10 ⁻⁴	510,3	0,10	65,8	143,8	91,30	0,91
35	blanc	514,3	1,65	154,9	103,4	-	-
	10 ⁻⁵	578,4	0,67	85,1	68,7	59,39	0,59
	5 x 10 ⁻⁵	561,1	0,53	98,1	95,2	67,87	0,67
	10 ⁻⁴	568,3	0,45	117,5	78,9	72,72	0,72
	2,5 x 10 ⁻⁴	530,9	0,34	78,5	90,1	79,39	0,79
	5 x 10 ⁻⁴	576,8	0,20	74,2	74,2	87,87	0,87
45	blanc	523,8	2,39	93,6	79,0	-	-
	10 ⁻⁵	570,2	1,49	127,6	97,4	40,58	0,40
	5 x 10 ⁻⁵	546,9	0,89	75,6	67,2	62,76	0,62
	10 ⁻⁴	574,3	0,67	95,8	72,3	71,96	0,71
	2,5 x 10 ⁻⁴	570,5	0,53	123,9	95,4	78,66	0,78
	5 x 10 ⁻⁴	567,6	0,41	90,3	85,2	82,84	0,82
55	blanc	510,6	3,35	103,4	80,6	-	-
	10 ⁻⁵	561,8	2,30	147,1	93,5	31,34	0,31
	5 x 10 ⁻⁵	566,7	1,59	100,1	87,7	52,53	0,52
	10 ⁻⁴	574,6	1,09	97,6	74,1	67,46	67,46
	2,5 x 10 ⁻⁴	592,5	1,00	89,3	64,6	70,14	70,14
	5 x 10 ⁻⁴	585,3	0,80	69,3	59,1	76,11	76,11

Tableau IV.7. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L3.

T (°C)	concentration (M)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	η_p (%)	θ
25	blanc	547,6	0,60	81,4	97,2	-	-
	10 ⁻⁶	535,6	0,20	82,6	77,2	66,50	0,66
	10 ⁻⁵	530,4	0,18	92,4	108,5	70,1	0,70
	10 ⁻⁴	526,2	0,15	79,3	87,1	73,83	0,73
	10 ⁻³	522,5	0,13	67,4	82,0	78,3	0,78
	10 ⁻²	521,4	0,09	55,7	72,0	85,2	0,85
35	00	552,5	1,45	88,4	57,5	-	-
	10 ⁻⁶	553,8	0,62	73,2	65,8	57,24	0,57
	10 ⁻⁵	549,8	0,43	87,5	69,4	70,34	0,70
	10 ⁻⁴	548,8	0,39	90,1	80,0	73,10	0,73
	10 ⁻³	532,9	0,31	82,7	92,7	78,62	0,78
	10 ⁻²	524,1	0,21	60,9	62,3	85,55	0,85
45	blanc	561,8	1,79	108,3	77,0	-	-
	10 ⁻⁶	571,7	0,85	92,2	73,3	52,51	0,52
	10 ⁻⁵	557,8	0,75	59,5	53,1	58,10	0,58
	10 ⁻⁴	568,3	0,61	146,9	96,9	65,92	0,65
	10 ⁻³	578,5	0,45	77,5	70,2	74,86	0,74
	10 ⁻²	555,7	0,33	70,9	67,3	81,77	0,81
55	blanc	529,0	3,55	34,6	32,3	-	-
	10 ⁻⁶	579,9	2,11	113,1	90,8	40,56	0,40
	10 ⁻⁵	579,9	1,60	86,2	72,2	54,93	0,54
	10 ⁻⁴	553,9	1,19	127,4	84,3	66,47	0,66
	10 ⁻³	574,2	0,98	133,4	74,5	72,39	0,72
	10 ⁻²	-560,0	0,85	64,0	49,9	76,05	0,76

Tableau IV.8. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L4.

T (°C)	concentration (M)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	η_p (%)	θ
25	blanc	547,2	0,60	81,4	97,2	-	-
	10 ⁻⁶	523,0	0,24	77,4	113,4	60,1	0,60
	10 ⁻⁵	520,9	0,21	76,0	115,1	65,2	0,65
	10 ⁻⁴	519,8	0,19	94,9	122,4	68,33	0,68
	10 ⁻³	518,0	0,16	73,4	90,2	73,33	0,73
	10 ⁻²	508,9	0,12	57,2	107,3	80,2	0,80
35	blanc	552,5	1,45	88,4	57,5	-	-
	10 ⁻⁶	551,3	0,57	120,8	96,8	60,3	0,60
	10 ⁻⁵	547,2	0,50	68,9	84,9	65,51	0,65
	10 ⁻⁴	542,2	0,46	90,0	74,8	68,27	0,68
	10 ⁻³	561,2	0,40	123,5	103,0	72,41	0,72
	10 ⁻²	556,2	0,29	100,8	99,0	80,2	0,80
45	blanc	561,8	1,79	108,3	77,0	-	-
	10 ⁻⁶	565,8	0,96	125,7	103,8	46,36	0,46
	10 ⁻⁵	547,1	0,78	53,6	44,1	56,42	0,56
	10 ⁻⁴	544,8	0,60	62,9	51,3	66,48	0,66
	10 ⁻³	548,8	0,51	95,6	80,1	71,50	0,71
	10 ⁻²	538,6	0,41	130,8	119,0	77,09	0,77
55	blanc	529,0	3,55	34,6	32,3	-	-
	10 ⁻⁶	544,0	2,67	33,1	31,1	24,78	0,24
	10 ⁻⁵	563,0	1,72	64,2	51,9	51,54	0,51
	10 ⁻⁴	565,4	1,43	95,1	70,3	59,71	0,59
	10 ⁻³	575,0	1,09	142,7	109,4	69,29	0,69
	10 ⁻²	593,8	0,90	112,6	103,5	74,64	0,74

IV.1.5.1. Détermination des énergies d'activation

De nombreux auteurs [33-35] utilisent l'équation d'Arrhenius pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la densité de courant de corrosion en milieu acide et considèrent donc que le logarithme de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) est une fonction linéaire de T^{-1} :

Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été calculés aux différentes températures, en absence et en présence des inhibiteurs. En effet, l'énergie d'activation (E_a) a été déterminée en utilisant les valeurs de la densité de courant de corrosion i_{corr} obtenues à partir des courbes de polarisation. Selon l'équation d'Arrhenius [36]:

$$i_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (14)$$

Où: E_a est l'énergie d'activation et A est le facteur pré-exponentiel [36].

Les énergies d'activation calculées dans le tableau IV.9 à partir de la relation d'Arrhenius pour différentes concentrations des inhibiteurs dans le milieu HCl 1 M sont déterminées par régression linéaire (Figure IV.14).

Tableau IV.9. Energies d'activation E_a , Enthalpie ΔH_a^0 et entropie ΔS_a^0 d'activation pour l'acier dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs.

Inhibiteurs	Concentration (M)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a^0 (J mol ⁻¹)
L1	blanc	28,44	25,98	-156,43
	10 ⁻⁵	29,81	26,87	-162,42
	5 x 10 ⁻⁵	31,29	29,33	-158,65
	10 ⁻⁴	35,69.	37,86	-134,78
	5 x 10 ⁻⁴	40,35	37,78	-137,10
	7,5 x 10 ⁻⁴	43,39	40,18	-132,34
L2	blanc	28,89	26,31	-156,16
	10 ⁻⁵	54,69	52,11	-80,19
	5 x 10 ⁻⁵	49,07	46,49	-100,92
	10 ⁻⁴	45,50	43,13	-113,90
	2,5 x 10 ⁻⁴	48,05	45,47	-108,07
	5 x 10 ⁻⁴	56,16	53,57	-85,28
L3	blanc	44,92	41,76	-109,32
	10 ⁻⁶	59,37	56,70	-68,12
	10 ⁻⁵	57,62	54,73	-62,56
	10 ⁻⁴	53,69	51,02	-89,52
	10 ⁻³	52,09	49,43	-96,84
	10 ⁻²	57,99	55,32	-80,45
L4	blanc	44,90	41,76	-109,32
	10 ⁻⁶	62,55	59,65	-58,01
	10 ⁻⁵	54,61	51,91	-84,53
	10 ⁻⁴	51,12	48.21	-97,67
	10 ⁻³	48,58	45.63	-106,32
	10 ⁻²	51,70	49.05	-98,50

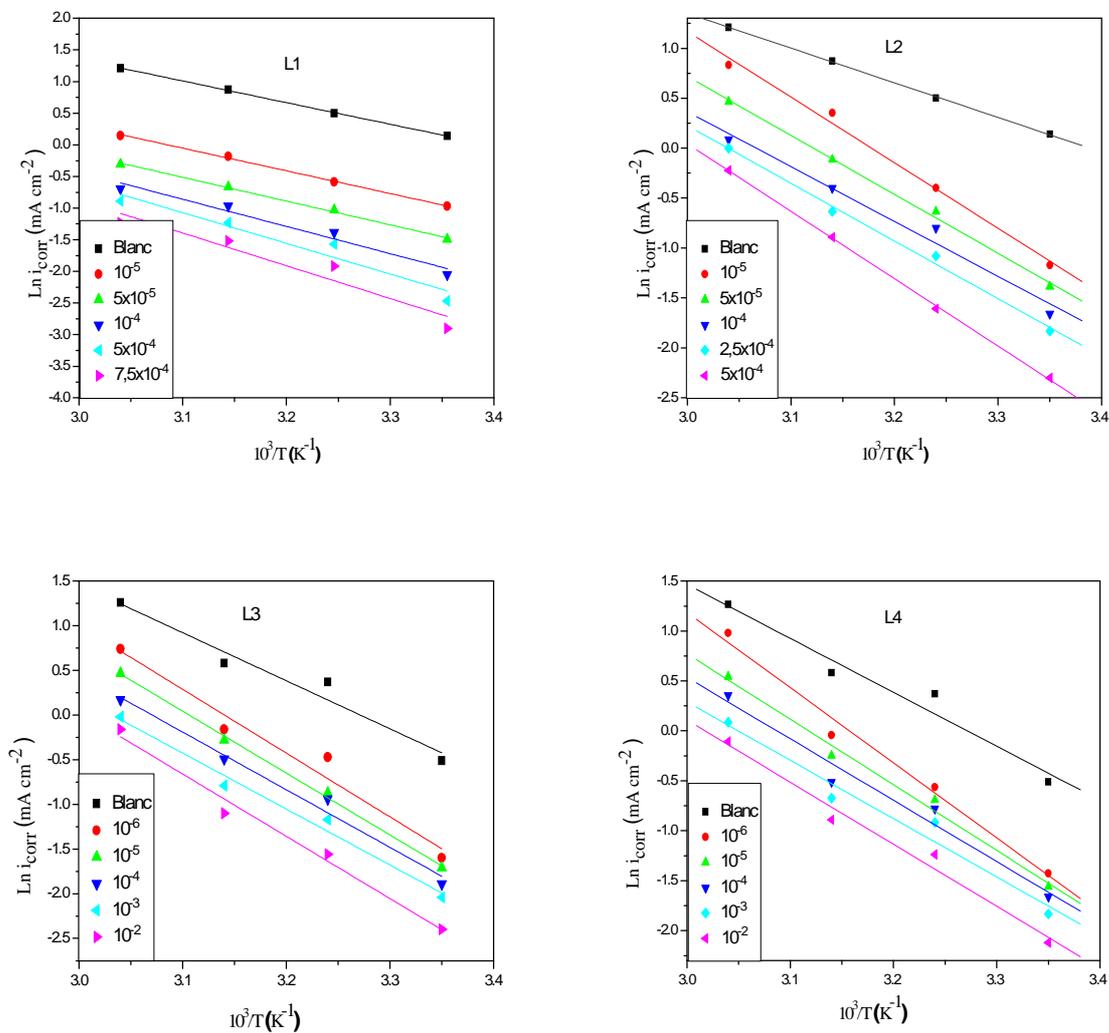


Figure IV.14. Droites d'Arrhenius tracées à partir de la densité de courant de corrosion de l'acier au carbone XC 48 pour différentes concentrations en inhibiteurs.

D'après ces résultats nous constatons une augmentation des énergies d'activation pour les différentes concentrations en inhibiteurs par rapport au témoin (HCl 1 M).

D'après la théorie de Radovic [37], un classement de l'inhibiteur reposant sur la comparaison des énergies d'activation obtenues en absence (E_a) et en présence de l'inhibiteur (E_{ai}), on distingue:

1. Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

2. Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).

3. Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} = E_a$. Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion:

L'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption: à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les énergies d'activation en présence des inhibiteurs sont supérieures à celle correspondante à HCl 1 M seul. Cette augmentation de l'énergie d'activation peut être attribuée à une diminution sensible de l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier avec l'augmentation de la température [38-41].

Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal [42]. Ce phénomène peut être expliqué également par le fait que le processus de corrosion de l'acier en présence des inhibiteurs ne dépend pas seulement de la réaction qui a lieu à la surface du métal nu, mais aussi de la diffusion des ions Fe^{2+} à travers la couche d'inhibiteur adsorbé.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie d'activation ΔH_a° et l'entropie d'activation ΔS_a° selon l'équation suivante [43]:

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (15)$$

h: Constante de Plank,

N: Nombre d'Avogadro.

La variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (figure IV.15), avec une pente égale à $(\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R)$ [43]. Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° .

Les valeurs des enthalpies ΔH_a° et des entropies ΔS_a° sont données dans le tableau IV.9. Les signes positifs des enthalpies ΔH_a° reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation ΔH_a° avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal [44]. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie (ΔS_a°) signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution [45].

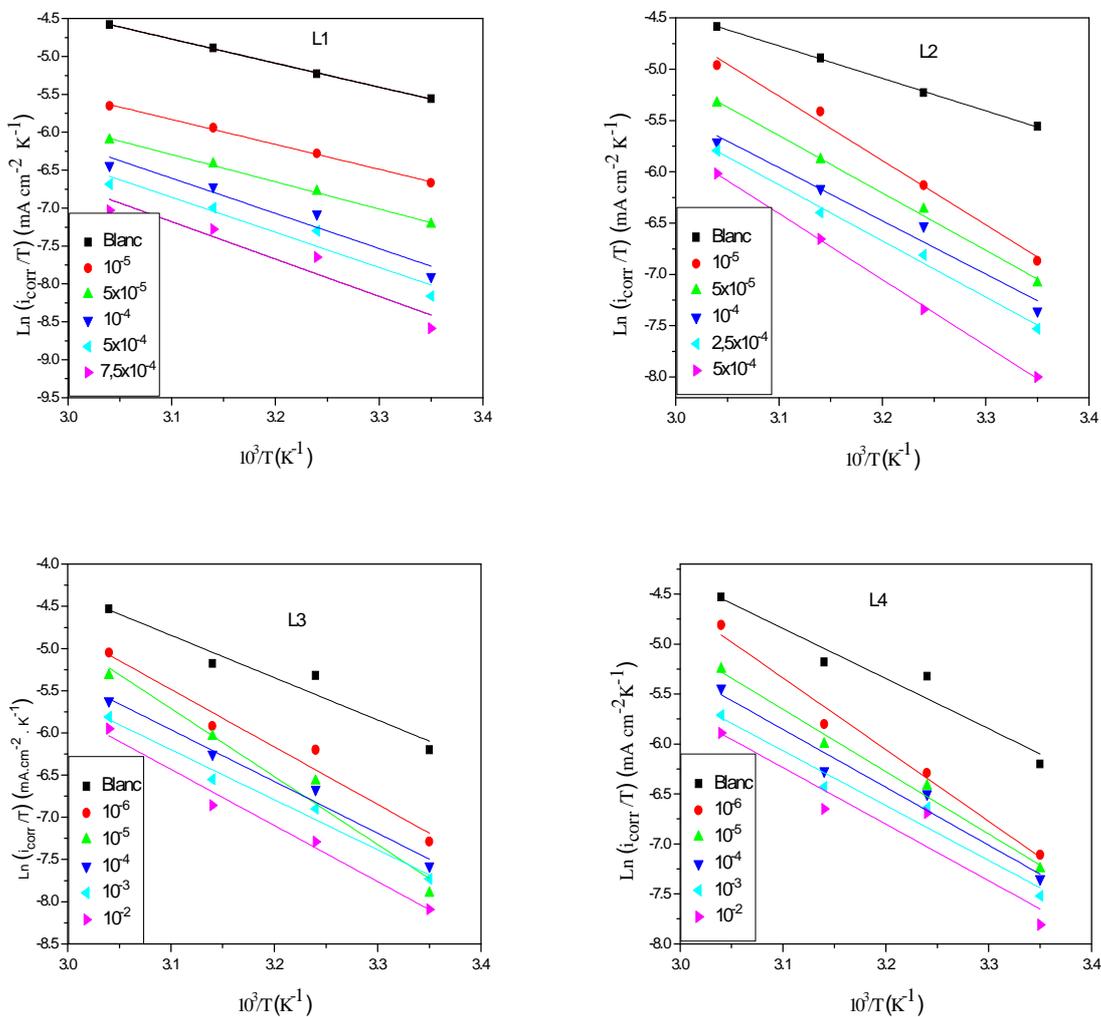


Figure IV.15. Variation de $\text{Ln}(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température.

IV.1.5.2. Isothermes d'adsorption

Dans le but de comparer les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) des différents températures étudiées (de 25 à 55 °C) pour différentes concentrations des inhibiteurs L1-L4 à partir des courbes de polarisation, on a tracé (C/θ) en fonction de la concentration en inhibiteurs (Figure IV.16).

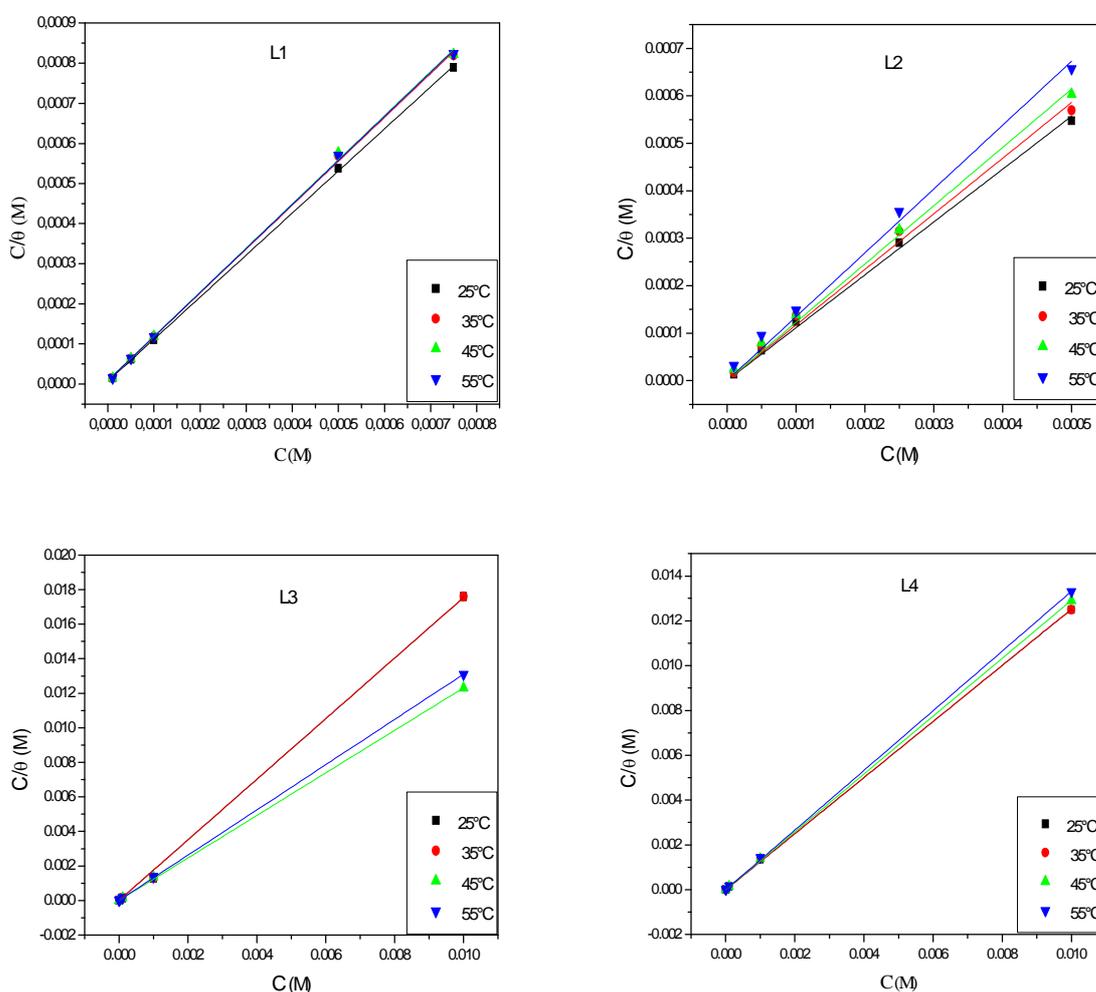


Figure IV.16. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M à différentes concentrations en inhibiteurs L1- L4 pour $T= 25, 35, 45$ et 55 °C.

Le tracé de (C/θ) en fonction de C est linéaire (figure IV.16), indiquant que l'adsorption des ligands se fait selon le modèle d'isotherme de Langmuir avec une corrélation unité [46]. Les grandeurs thermodynamiques K_{ads} et ΔG°_{ads} obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption dans les mêmes conditions citées précédemment sont regroupées dans le tableau IV.10.

Les valeurs négatives de ΔG_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [47].

Les valeurs de ΔG°_{ads} calculées sont voisines de -40 kJ mol^{-1} , montrant que cet inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique [48] (Tableau IV.10). Si les valeurs de ΔG°_{ads} diminuent en fonction de la température (deviennent plus négatives), alors le processus d'adsorption est endothermique [49]. Les valeurs calculées de ΔG°_{ads} montrent que l'adsorption de l'inhibiteur est un processus chimique endothermique avec une augmentation de la température. Cette conclusion est soutenue par le fait que le pouvoir inhibiteur de ces composés diminue sensiblement à haute température et l'augmentation de l'énergie d'activation en présence des ligands [50, 51].

La variation de ΔG°_{ads} en fonction de la température (figure IV.17) permet de calculer l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) ainsi que l'entropie standard d'adsorption (ΔS°_{ads}) en utilisant l'équation de Gibbs–Helmholtz [52, 53]:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (16)$$

Le tableau IV.10 regroupe les paramètres thermodynamiques obtenus pour l'inhibiteur en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Tableau IV.10. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L1-L4 sur l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M à différentes températures.

Inhibiteurs	T (°C)	$K_{ads} \times 10^4$ (M ⁻¹)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
L1	25	1,39	-39,32	-4,84	115,1
	35	1,13	-40,11		
	45	1,07	-41,28		
	55	1,15	-42,77		
L2	25	9,47	-38,36	-19,19	62,79
	35	5,34	-38,18		
	45	5,24	-39,37		
	55	3,82	-39,75		
L3	25	8,06	-37,96	-23,37	49,7
	35	7,75	-39,49		
	45	2,35	-38,25		
	55	4,23	-40,03		
L4	25	3,09	-35,59	-1,89	112,9
	35	2,71	-36,44		
	45	3,27	-38,13		
	55	2,69	-38,79		

Le processus d'adsorption physique exige la présence d'une surface métallique électriquement chargée et des espèces chargées dans la solution. Le processus de chimisorption implique un transfert de charge entre les inhibiteurs et la surface métallique. C'est possible en cas de charges positives que des charges négatives sur la surface métallique. La présence d'un métal de transition possédant des orbitales vacantes avec un inhibiteur ayant des électrons « π » des hétéroatomes avec des électrons non liants, facilite cette adsorption [54].

Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} > 0$) est attribué à la chimisorption par contre un processus exothermique d'adsorption ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 0$) peut impliquer la physisorption et/ou la chimisorption [55-57].

Dans notre cas, les valeurs de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ sont négatives, indiquant que ces inhibiteurs sont physisorbés et chimisorbés sur la surface métallique. Les valeurs positives de l'entropie standard $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ en présence d'inhibiteur impliquent une augmentation du désordre lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées [58]. Un tel désordre résulte de la désorption de plusieurs molécules d'eau à la surface du métal par l'adsorption d'une seule molécule de l'inhibiteur [59-61].

Enfin, on peut conclure que les deux modes d'adsorption peuvent être considérés, l'adsorption physique et chimique [62].

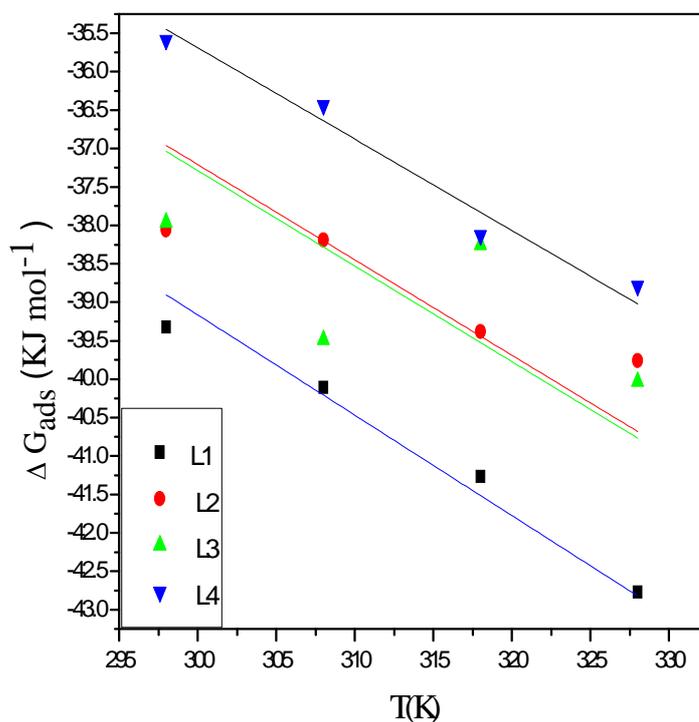


Figure IV.17. Variation de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ en fonction de la température.

IV.2. Effet de la concentration en milieu H₂SO₄ 0,5 M

Pour faire une comparaison de l'activité inhibitrice des inhibiteurs L1-L4 dans les deux milieux HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M, nous avons procédé de la même manière que pour l'étude du pouvoir inhibiteur dans HCl 1 M. l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X48 dans l'acide sulfurique H₂SO₄ 0,5 M a été réalisée à l'aide de la perte de poids et des techniques électrochimiques.

IV.2.1. Mesures par la perte de poids (gravimétrie)

L'action inhibitrice des inhibiteurs L1-L4 sur la corrosion de l'acier au carbone X48 par gravimétrie a été étudiée après 6 heures d'immersion en milieu H₂SO₄ 0,5 M. Tous les tests ont été effectués à 25 °C.

Le Tableau IV.11 résume les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à différentes concentrations en inhibiteurs L1-L4 dans H₂SO₄ 0,5 M.

Tableau IV.11. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs L1-L4 après 6 heures d'immersion obtenus par les mesures de la perte de masse à 25 °C.

Inhibiteurs	Concentration (M)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻²)	η_w (%)
L1	blanc	0,2653	-
	10 ⁻⁵	0,1212	54,31
	5 x 10 ⁻⁵	0,939	64,60
	10 ⁻⁴	0,0711	73,20
	5 x 10 ⁻⁴	0,035	86,89
	7.5 x 10 ⁻⁴	0,0201	92,42
L2	blanc	0,2653	-
	10 ⁻⁵	0,1293	51,26
	5 x 10 ⁻⁵	0,1032	61,10
	10 ⁻⁴	0,0787	70,33
	2.5 x 10 ⁻⁴	0,0278	89,70
L3	blanc	0,280	-
	10 ⁻⁶	0,1531	45,18
	10 ⁻⁵	0,1240	55,70
	10 ⁻⁴	0,0861	69,16
	10 ⁻³	0,0642	77,42
	10 ⁻²	0,0350	87,26
L4	blanc	0,280	-
	10 ⁻⁶	0,1881	32,67
	10 ⁻⁵	0,1611	42,47
	10 ⁻⁴	0,1090	60,77
	10 ⁻³	0,0677	75,81
	10 ⁻²	0,0347	87,58

Ces résultats montrent que tous les composés testés (L1-L4) agissent comme des inhibiteurs efficaces de corrosion de l'acier dans les milieux considérés et que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et dépasse 87,26 % pour atteindre une valeur de 92,42 % pour L1. L'efficacité inhibitrice suit l'ordre: $L1 > L2 > L3 > L4$.

L'addition de ces composés au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion (W_{corr}) de l'acier. Cette diminution de W_{corr} est probablement due à l'adsorption de ces composés à la surface métallique [63]. La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction des inhibiteurs avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal [64]. L'adsorption de ces composés sur la surface métallique peut être attribuée aux atomes d'azote et d'oxygène qui fournissent leur paire électronique au métal en présence des sites actifs à la surface métallique et établir ainsi des liaisons entre eux [65].

L'efficacité inhibitrice de ces composés varie d'un composé à un autre. Les composés qui contiennent les atomes d'azote et d'oxygène sont plus performants que les composés qui contiennent l'atome d'azote seul.

La figure IV.18 montre la variation de l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des inhibiteurs en milieu H_2SO_4 0,5 M.

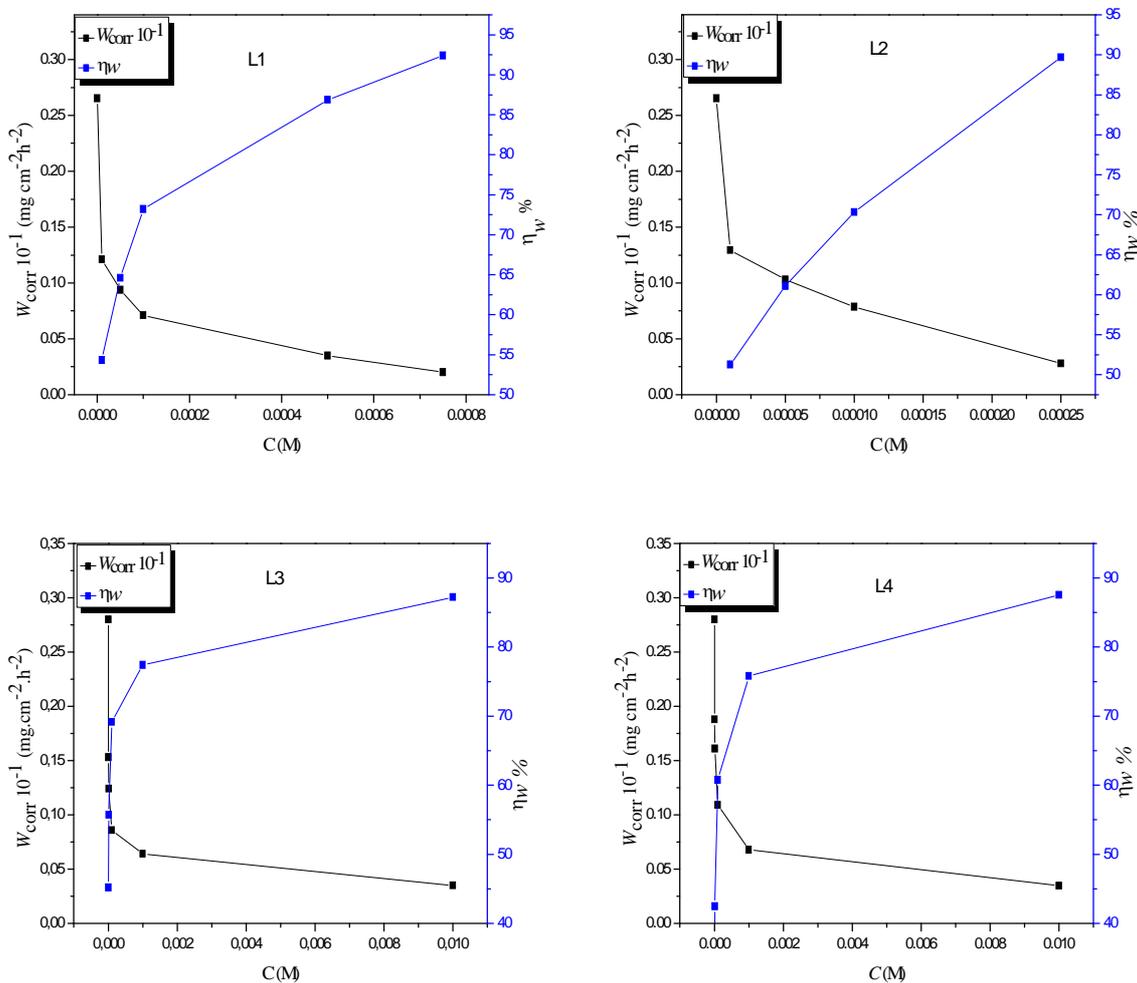


Figure IV.18. Evolution de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des inhibiteurs L1-L4 en milieu H₂SO₄ 0,5 M à 25 °C.

L'augmentation des concentrations des inhibiteurs montre clairement que la vitesse de corrosion diminue et l'efficacité inhibitrice augmente.

IV.2.2. Tracé des courbes de polarisation

Comme nous avons procédé en milieu HCl, là aussi nous avons utilisé les mesures de polarisation des solutions de H₂SO₄ 0,5 M à 25 °C, le potentiel de l'électrode est stabilisé pendant 30 min avant de procéder aux mesures des courbes I=f(E). Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques avant et après addition des inhibiteurs L1-L4, à différentes concentrations, en milieu H₂SO₄ 0,5 M à 25 °C sont rassemblées sur la figure IV.19.

Selon les résultats obtenus, l'addition des composés bases de Schiff se traduit par une diminution des densités de courant cathodiques et anodiques.

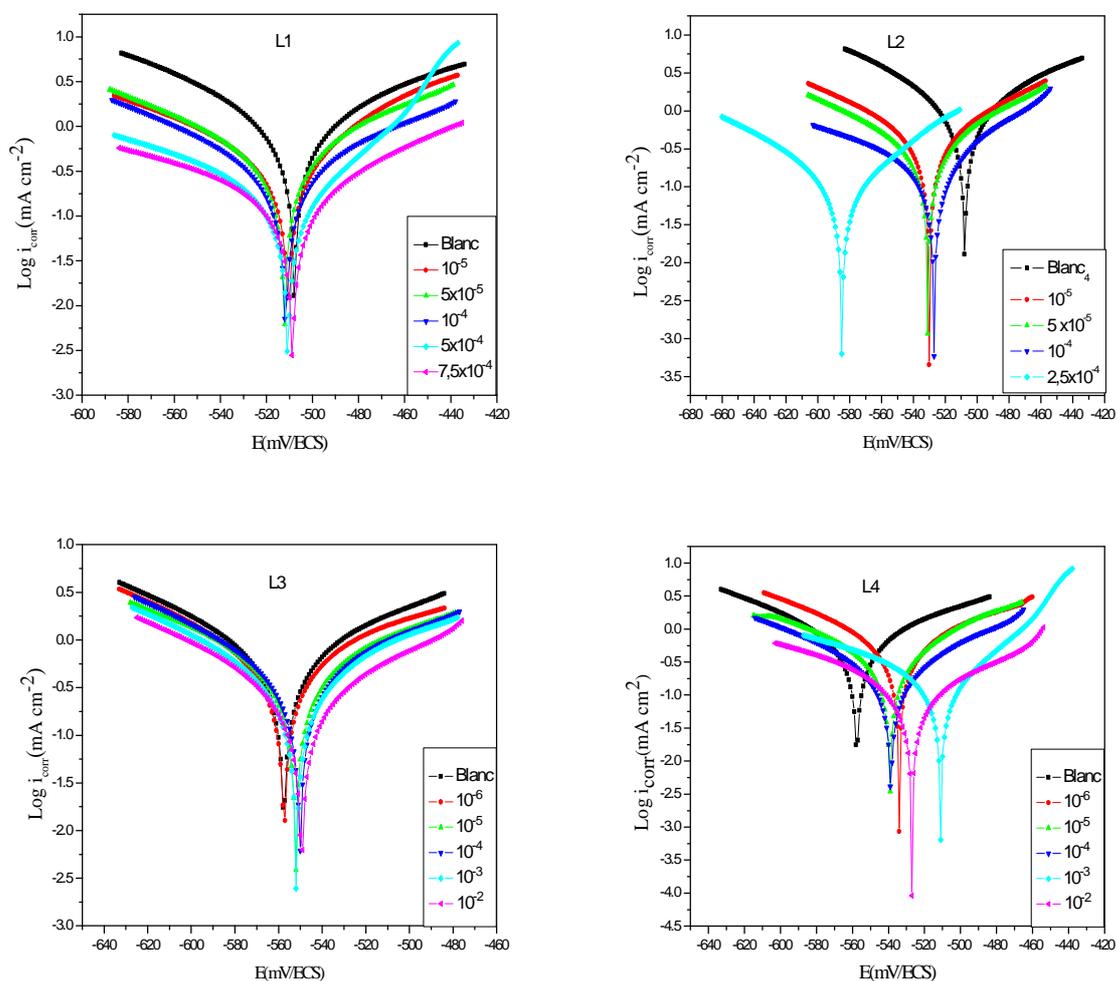


Figure IV.19. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans H_2SO_4 0,5 M contenant différentes concentrations des inhibiteurs L1-L4 à 25 °C.

Les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées par ces courbes de polarisation, le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodiques b_c et anodiques b_a , la densité de courant de corrosion i_{corr} et l'efficacité inhibitrice η_p pour différentes concentrations sont données dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations des composés L1-L4 obtenus par le tracé des courbes de polarisation à 25 °C.

Ligands	concentration (M)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	η_p (%)
L1	blanc	507,8	0,95	97,5	85,3	-
	10 ⁻⁵	510,5	0,45	74,4	110,8	52,63
	5 x 10 ⁻⁵	512,2	0,34	70,2	83,5	64,21
	10 ⁻⁴	511,7	0,26	87,4	82,9	72,63
	5 x 10 ⁻⁴	505,1	0,14	80,5	118,9	85,26
	7,5 x 10 ⁻⁴	510,7	0,08	43,0	54,8	91,57
L2	blanc	507,8	0,95	97,5	85,3	-
	10 ⁻⁵	530	0,36	101,1	109,5	62,1
	5 x 10 ⁻⁵	531	0,27	77,6	94	71,57
	10 ⁻⁴	527,1	0,18	75,3	139,5	81,05
	2,5 x 10 ⁻⁴	584,6	0,10	63,7	64,2	89,47
L3	blanc	557,2	0,70	116,1	100,4	-
	10 ⁻⁶	557,1	0,40	61,5	57,6	42,28
	10 ⁻⁵	552,4	0,30	104,3	93,2	57,14
	10 ⁻⁴	551,9	0,20	74,0	68,6	71,42
	10 ⁻³	551,2	0,16	66,5	65,9	77,14
	10 ⁻²	549,4	0,10	81,9	68,3	85,71
L4	blanc	557,2	0,70	116,1	100,4	-
	10 ⁻⁶	534,0	0,44	84,1	78,0	37,14
	10 ⁻⁵	539,2	0,31	72,2	90,1	55,71
	10 ⁻⁴	538,7	0,24	91,3	95,8	65,71
	10 ⁻³	511,1	0,18	44,8	117,1	74,28
	10 ⁻²	527,0	0,12	113,7	106,0	82,85

D'après le tableau IV.12 nous remarquons qu'en présence des inhibiteurs:

- Les densités des courants anodiques et cathodiques diminuent pour chaque concentration en inhibiteurs et les valeurs du potentiel de corrosion sont légèrement modifiées. Ces observations confirment le caractère mixte des l'inhibiteurs L1-L4.

- Dans le domaine cathodique les courbes se présentent sous forme de droites de Tafel parallèles, ceci montre que la réduction des protons H^+ à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

- Dans le domaine anodique, l'ajout des inhibiteurs L1-L4 se traduit par une diminution remarquable des densités de courant anodique. On constate que le mode d'inhibition du film des inhibiteurs dépend du potentiel d'électrode.

- L'efficacité inhibitrice $\eta_p(\%)$ augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs.

Ces produits inhibent bien la corrosion de l'acier XC48 dans ce milieu d'étude. On a observé les mêmes phénomènes dans les deux milieux (H_2SO_4 et HCl) c'est-à-dire que L1 est plus efficace que L2, L3 et L4.

L'action de ces inhibiteurs est probablement due à la présence de groupement donneur d'électrons dans leurs structures moléculaires. La présence de doublets d'électrons non liants sur les atomes d'azote et des électrons π des noyaux aromatiques peut conduire à une conjugaison qui facilite l'adsorption de l'inhibiteur.

IV.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode stationnaire)

Les diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone X48 dans le milieu H_2SO_4 0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs après 30 minutes d'immersion en circuit ouvert sont représentés sur la figure IV.20. D'après l'enregistrement de ces diagrammes, les spectres se présentent sous forme d'une boucle capacitive unique confirmant ainsi que la corrosion de l'acier au carbone X48 en H_2SO_4 0,5 M est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge. Les diamètres des demi-cercles capacitifs augmentent avec la concentration croissante en inhibiteurs.

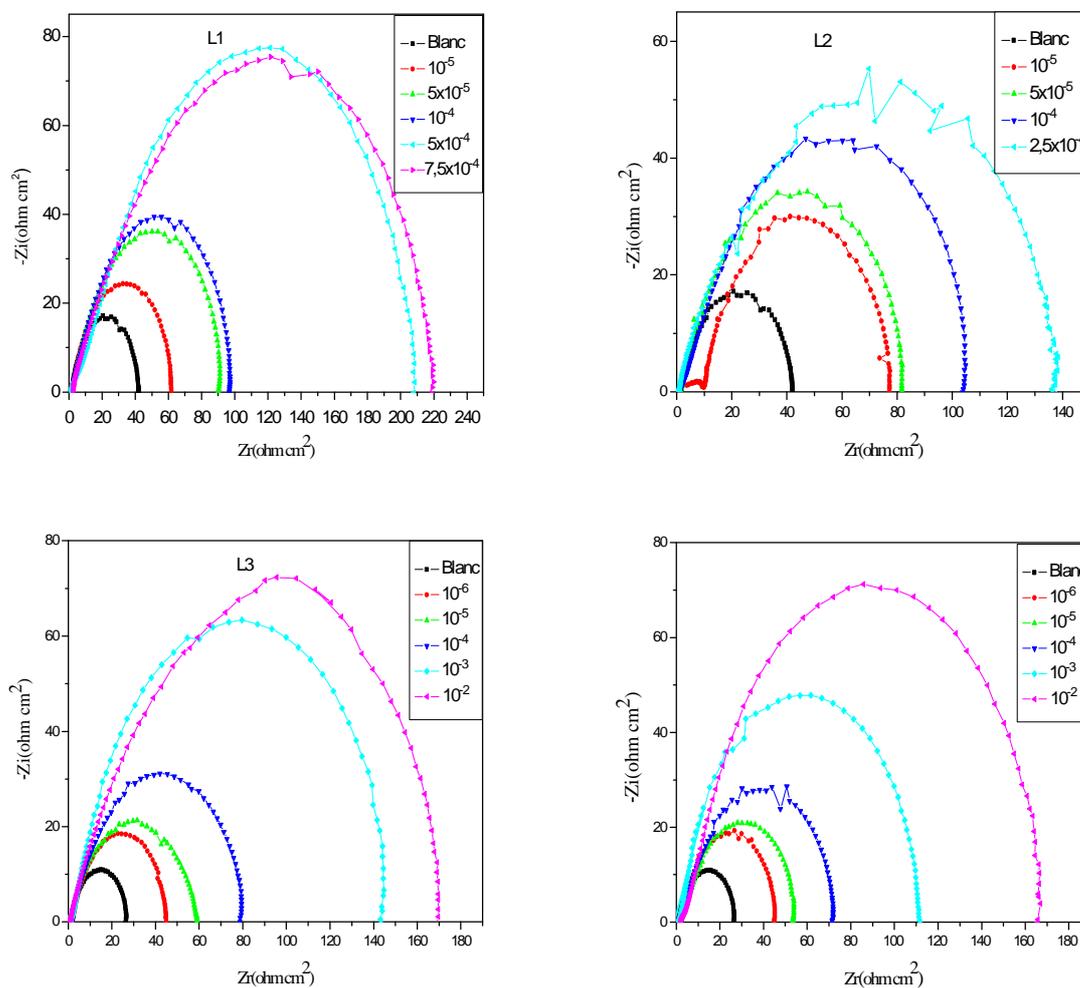
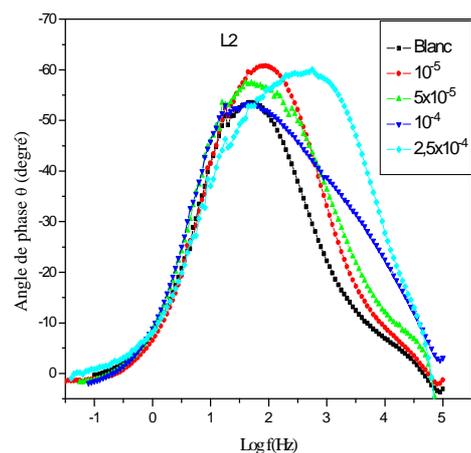
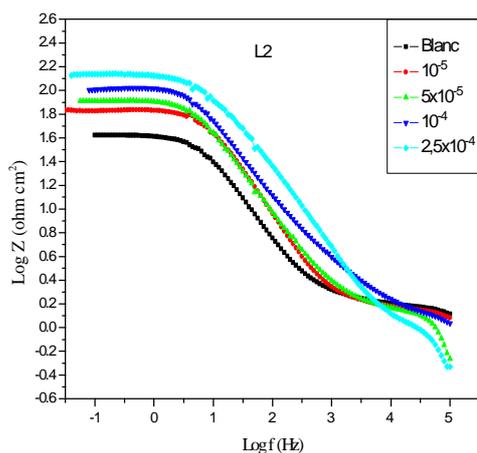
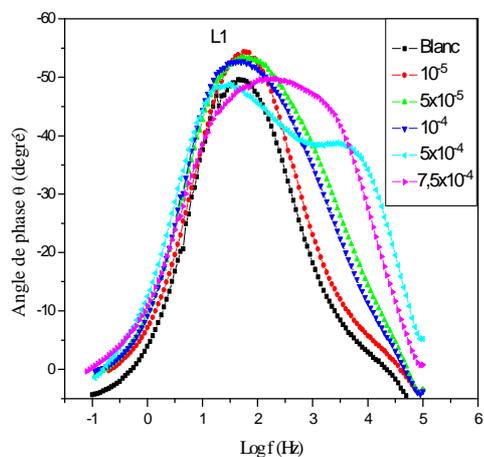
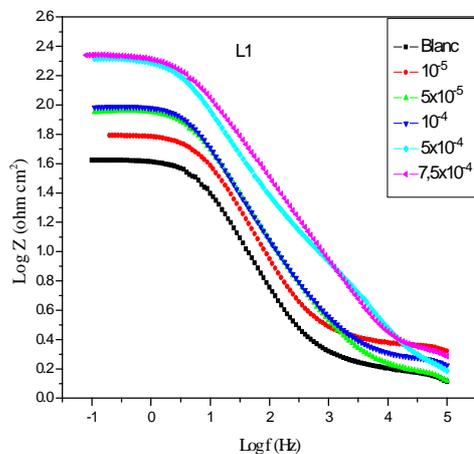


Figure IV.20. Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone X48 dans H_2SO_4 0,5 M contenant différentes concentrations des composés L1- L4 à 25 °C.

La figure IV.21 représente les spectres d'impédance, dans le plan de Bode, de l'acier au carbone X48 dans HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs L1-L4, nous remarquons l'existence d'une seule constante de temps illustrée par l'apparition d'un seul maximum et d'une seule droite dans le domaine de fréquence intermédiaire.



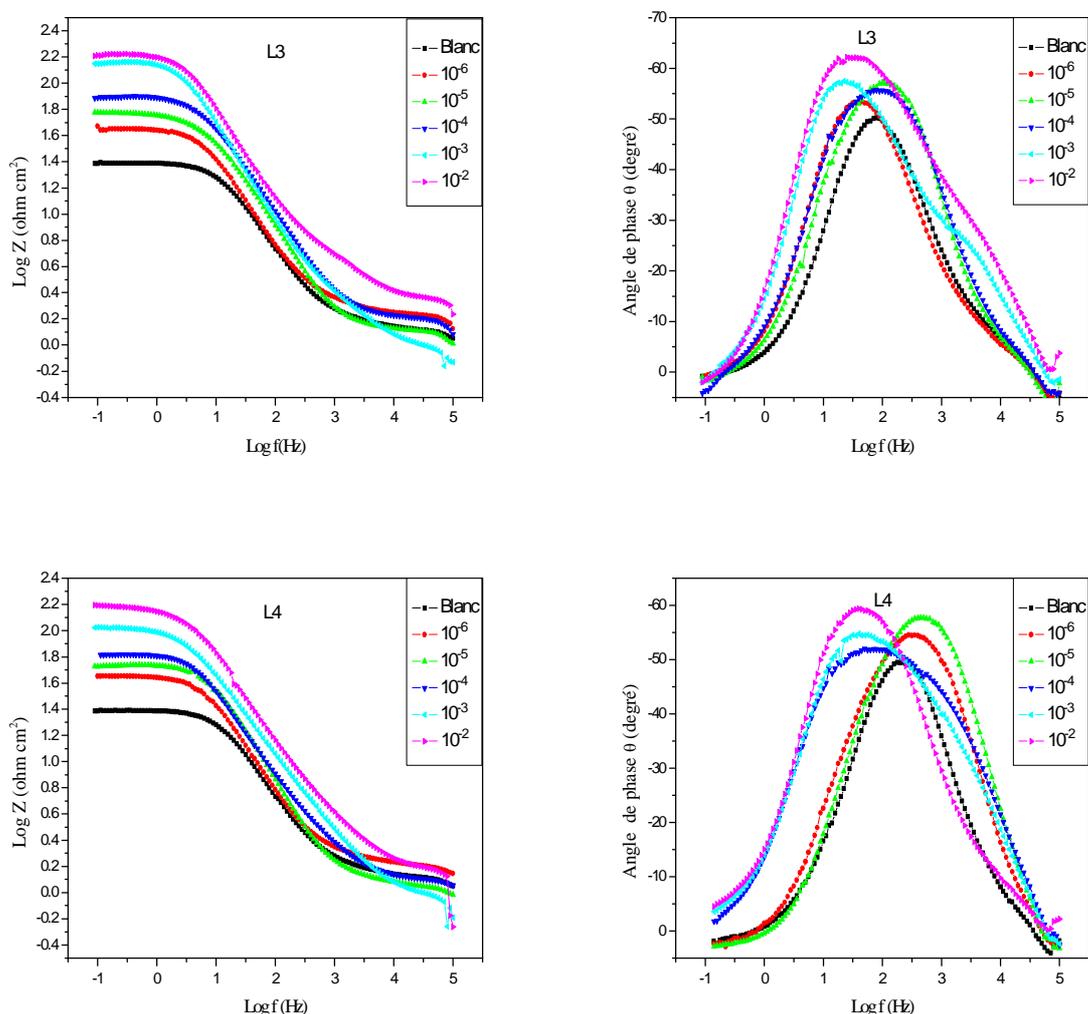


Figure IV.21. Diagrammes de Bode de l'acier au carbone X48 dans H_2SO_4 0,5 M avant et après addition de différentes concentrations en inhibiteurs à 25 °C.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice η_z (%) pour différentes concentrations des composés L1-L4 pour la corrosion de l'acier au carbone X48 dans H_2SO_4 0,5 M obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont résumées dans le tableau IV.13.

Tableau IV.13. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des Ligands (L1, L2, L3 et L4) pour la corrosion de l'acier au carbone X48 dans H₂SO₄ 0.5 M obtenus à partir la spectroscopie d'impédance électrochimique à 25 °C.

Inhibiteurs	concentration (M)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Cdl ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	η_z (%)
L1	Blanc	1,75	40,64	493,4	-
	10^{-5}	2,57	60,19	296,10	48,10
	5×10^{-5}	2,44	90,14	247,10	54,91
	10^{-4}	2,83	96,13	190,66	57,72
	5×10^{-4}	4,90	207,0	153,70	80,36
	$7,5 \times 10^{-4}$	6,2	220,2	114,10	81,54
L2	blanc	1,75	40,64	493,4	-
	10^{-5}	1,86	66,55	26,78	38,93
	5×10^{-5}	1,92	80,47	276,8	49,49
	10^{-4}	2,93	102,5	245,2	60,35
	$2,5 \times 10^{-4}$	1,70	137,6	129,5	70,46
L3	blanc	1,12	25,28	705,0	-
	10^{-6}	2,04	45,38	514,1	44,29
	10^{-5}	1,17	59,16	460,2	57,26
	10^{-4}	2,06	79,6	387,6	68,11
	10^{-3}	2,28	147,4	302,2	82,84
	10^{-2}	1.,10	168,4	118,9	84,98
L4	blanc	1,12	25,28	705,0	-
	10^{-6}	1,32	44,23	568,4	42,84
	10^{-5}	2,15	52,24	542,2	51,60
	10^{-4}	2,44	70,16	645,0	63,96
	10^{-3}	1,65	110,5	358,4	77,12
	10^{-2}	1,72	163,6	208,6	84,54

Ces résultats nous permettent de conclure que:

- L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne également une augmentation de la résistance de transfert de charges (R_{tc}) et une diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}). Cette diminution est associée à l'adsorption des inhibiteurs L1-L4 sur la surface de l'acier.
- L'efficacité inhibitrice η_z (%), augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint une valeur de 90,23 % pour l'inhibiteur L1. On remarque, que l'efficacité inhibitrice évolue suivant cet ordre : $L1 > L2 > L3 > L4$.
- Les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique sont proches de celles obtenus par la gravimétrie et les courbes de polarisation.

Cette analyse générale de l'impédance mesurée en milieu H_2SO_4 0,5 M révèle que celle-ci est très similaire à celle obtenue en milieu HCl 1M.

D'après ces résultats nous pouvons conclure que l'inhibiteur L1 est le plus efficace dans les deux milieux (HCl 1 M et H_2SO_4 0,5 M).

IV.2.4. Effet de la température en milieu H_2SO_4 0,5 M

L'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur des composés organiques en milieu acide est un phénomène de corrosion très important, qui peut modifier le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu corrosif donné. Les composés organiques peuvent se dissoudre plus facilement lorsque la température augmente.

La vitesse des réactions chimiques augmente lorsque la température augmente alors que l'adsorption des inhibiteurs à la surface métallique diminue.

Comme nous l'avons vu précédemment, en appliquant les mêmes conditions pour déterminer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur des composés L1-L4 en milieu H_2SO_4 0,5 M. nous avons effectué une étude à différentes températures (25, 35, 45 et 55 °C) à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamique.

Les figures IV.22-IV.25 représentent l'effet de la température sur les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier au carbone X48 en milieu H_2SO_4 0,5 M en l'absence et en présence de différentes concentrations des composés L1- L4 à 25, 35, 45 et 55 °C.

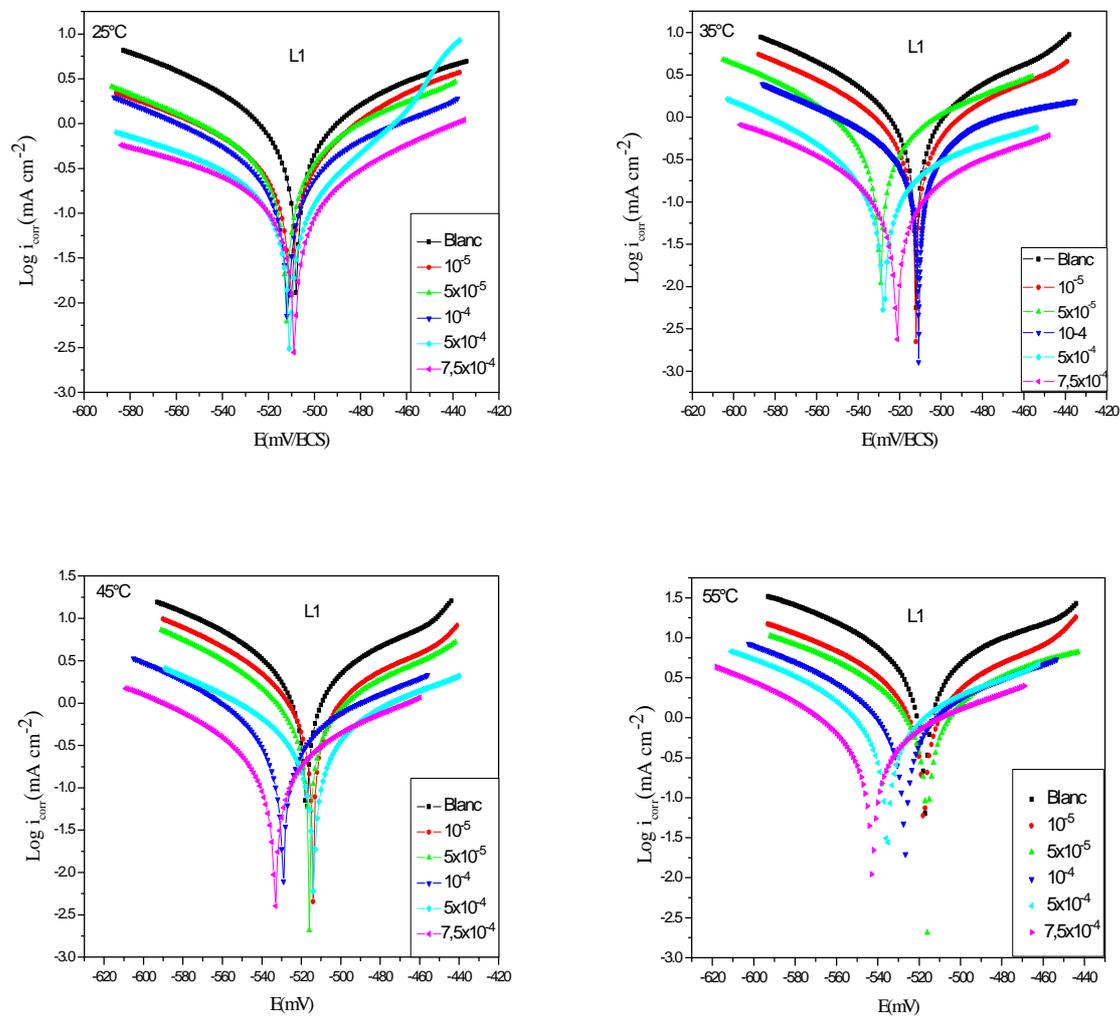


Figure IV.22. Courbes de polarisation de l'acier au carbone XC48 dans H_2SO_4 0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations de L1 à des températures 25, 35, 45 et 55 °C.

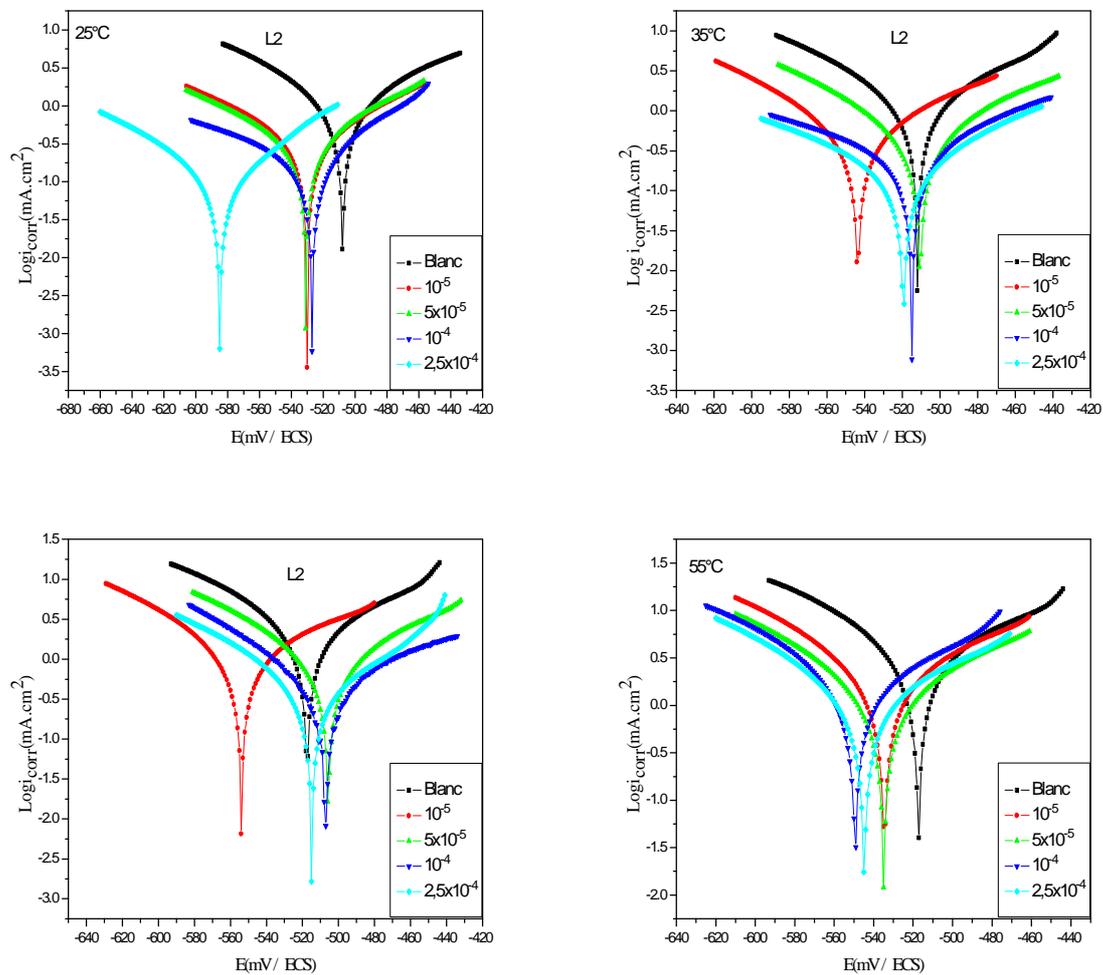


Figure IV.23. Courbes de polarisation de l'acier au carbone XC48 dans H₂SO₄ 0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations de L2 à des températures 25, 35, 45 et 55 °C.

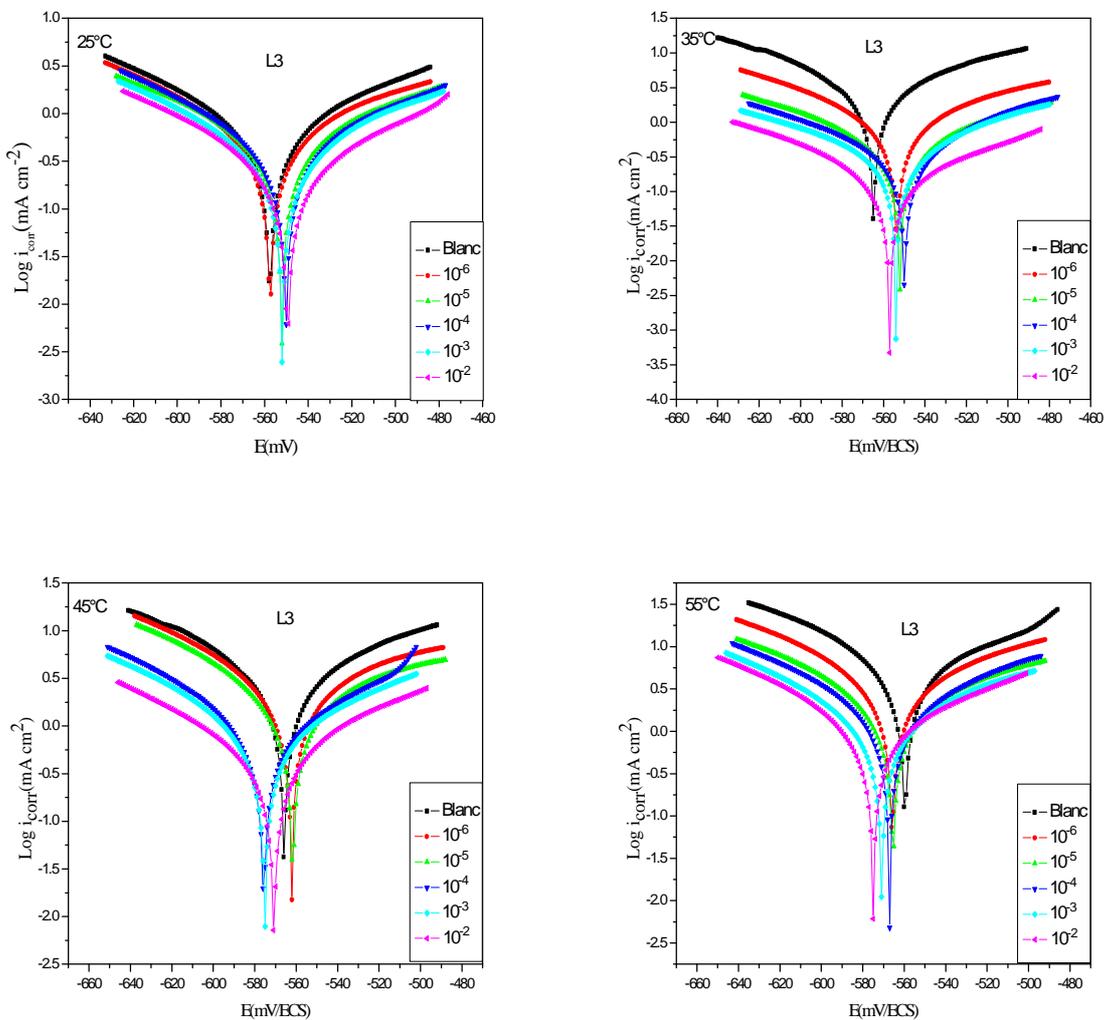


Figure IV.24. Courbes des polarisations de l'acier au carbone XC48 dans H₂SO₄ 0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations de L3 à des températures 25, 35, 45 et 55 °C.

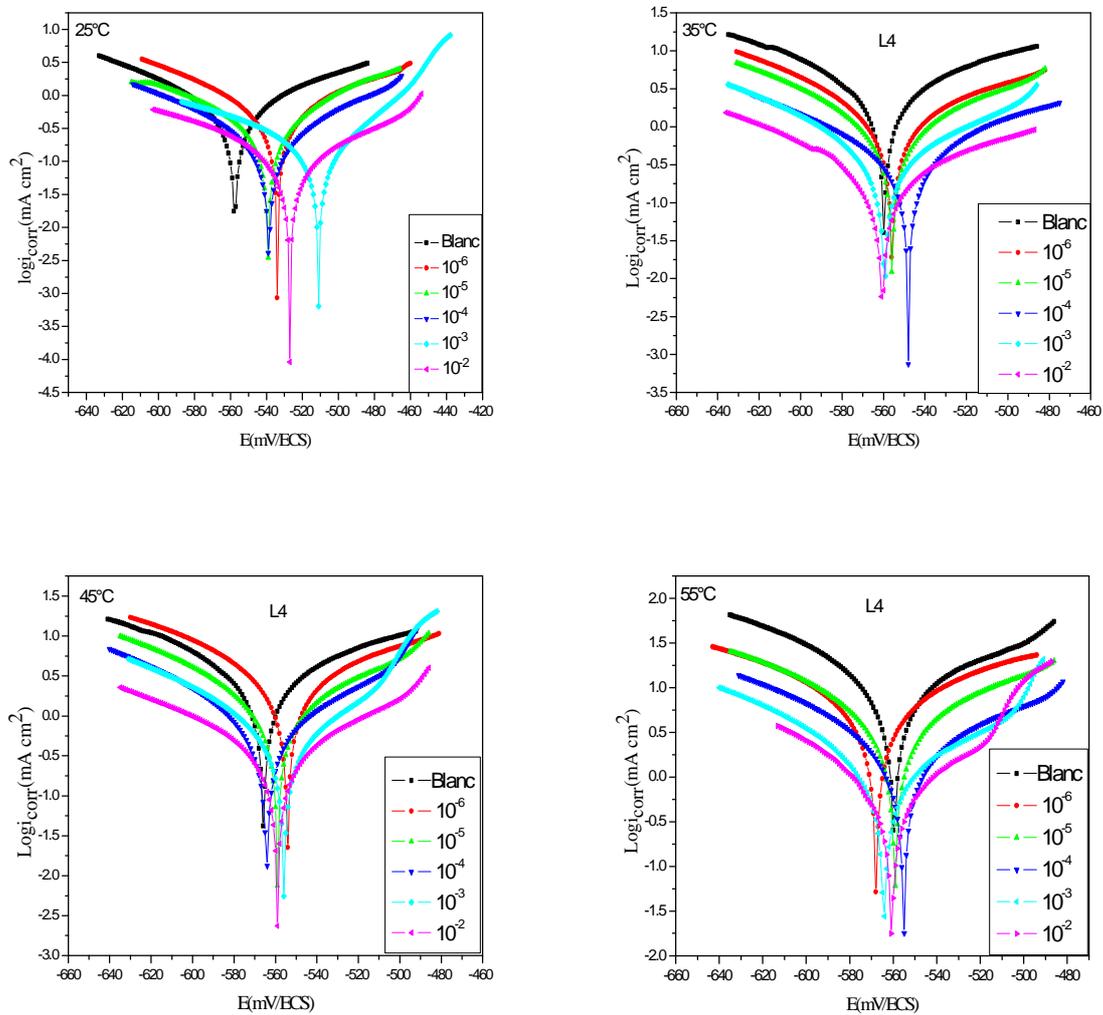


Figure IV.25. Courbes des polarisations de l'acier au carbone XC48 dans H_2SO_4 0,5 M sans et avec addition de différentes concentrations de L4 à des températures 25, 35, 45 et 55 °C.

Les valeurs électrochimiques ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice η_p associées à ces mesures sont assemblées dans les tableaux (tableau IV.14- IV.17).

Tableau IV.14. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L1.

T (°C)	concentration (M)	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (Ma/cm ²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	η_p (%)	θ
25	blanc	507,8	0,95	97,5	85,3	-	-
	10 ⁻⁵	510,5	0,45	74,4	110,8	52,63	0,52
	5x10 ⁻⁵	512,2	0,41	77,9	91,6	58,84	0,58
	10 ⁻⁴	511,7	0,32	99,2	96,5	66,31	0,66
	5x10 ⁻⁴	505,1	0,14	108,3	131,9	81,31	0,81
	7,5x10 ⁻⁴	510,7	0,08	72,4	58,4	91,05	0,91
35	Blanc	511,9	1,12	92,1	79,7	-	-
	10 ⁻⁵	512,1	0,67	92,3	77,7	44,67	0,44
	5x10 ⁻⁵	529,3	0,53	123,4	93,7	52,67	0,52
	10 ⁻⁴	510,8	0,42	67,5	82,3	62,50	0,62
	5x10 ⁻⁴	527,6	0,28	97,5	66,6	77,04	0,77
	7,5x10 ⁻⁴	521,3	0,13	78,6	69,6	89,34	0,89
45	blanc	517,5	1,78	91,0	70,6	-	-
	10 ⁻⁵	514,1	1,05	96,5	71,4	41,01	0,41
	5x10 ⁻⁵	516,0	0,84	100,1	75,7	52,80	0,52
	10 ⁻⁴	528,2	0,67	74,4	74,4	62,35	0,62
	5x10 ⁻⁴	513,8	0,41	102,4	95,0	76,96	0,76
	7,5x10 ⁻⁴	533,0	0,27	103,7	88,7	87,64	0,87
55	blanc	517,3	3,18	123,3	86,9	-	-
	10 ⁻⁵	517,5	1,86	91,8	74,7	41,50	0,41
	5x10 ⁻⁵	518,6	1,55	83,6	95,0	51,25	0,51
	10 ⁻⁴	526,8	1,22	146,1	88,5	61,63	0,61
	5x10 ⁻⁴	535,4	0,76	88,8	75,6	76,10	0,76
	7,5x10 ⁻⁴	542,7	0,39	106,1	87,3	87,73	0,87

Tableau IV.15. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L2.

T (°C)	Concentration (M)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	η_p (%)	θ
25	blanc	507,8	0,95	97,5	85,3	-	-
	10 ⁻⁵	530	0,36	101,1	109,5	62,1	0,62
	5 x 10 ⁻⁵	531	0,27	77,6	94,3	71,57	0,71
	10 ⁻⁴	57,1	0,18	75,3	139,5	81,05	0,81
	2,5 x 10 ⁻⁴	584,6	0,10	63,7	64,2	89,47	0,89
35	blanc	511,9	1,22	98,7	85,1	-	-
	10 ⁻⁵	543,6	0,65	119,7	92,3	46,72	0,46
	5 x 10 ⁻⁵	510,5	0,54	105,1	89,2	55,73	0,55
	10 ⁻⁴	514,9	0,25	87,4	134,7	79,50	0,79
	2,5 x 10 ⁻⁴	519,4	0,18	89,5	117,7	85,24	0,85
45	blanc	517,5	1,78	91,0	70,6	-	-
	10 ⁻⁵	553,9	1,19	127,4	84,3	33,14	0,34
	5 x 10 ⁻⁵	505,7	0,84	39,4	79,3	52,80	0,52
	10 ⁻⁴	507	0,51	122,1	77,7	71,34	0,71
	2,5 x 10 ⁻⁴	514,9	0,46	82,5	82,9	74,15	0,74
55	blanc	517,3	3,18	123,3	86,9	-	-
	10 ⁻⁵	534,5	2,54	156	103,3	20,12	0,20
	5 x 10 ⁻⁵	534,8	1,65	139,4	100,9	48,11	0,48
	10 ⁻⁴	549,3	1,36	101,6	73,3	57,23	0,57
	2,5 x 10 ⁻⁴	544,8	0,97	100,1	75,3	69,49	0,69

Tableau IV.16. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L3.

T (°C)	Concentration (M)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	η_p (%)	θ
25	blanc	557,2	0,70	116,1	100,4	-	-
	10 ⁻⁶	557,1	0,40	61,5	57,6	42,28	0,42
	10 ⁻⁵	552,4	0,30	104,3	93,2	57,14	0,57
	10 ⁻⁴	551,9	0,20	74,0	68,6	71,42	0,71
	10 ⁻³	551,2	0,16	66,5	65,9	77,14	0,77
	10 ⁻²	549,4	0,10	81,9	68,3	85,71	0,85
35	blanc	564,8	1,08	115,8	79,1	-	-
	10 ⁻⁶	553,5	0,67	81,0	71,8	37,96	0,37
	10 ⁻⁵	552,1	0,48	99,3	93,2	55,55	0,55
	10 ⁻⁴	549,8	0,32	63,8	78,9	71,29	0,71
	10 ⁻³	554,0	0,25	65,3	77,5	77,77	0,77
	10 ⁻²	557,0	0,17	120,8	103,2	84,24	0,84
45	blanc	565,8	3,06	123,3	101,0	-	-
	10 ⁻⁶	562,1	2,09	146,2	93,1	31,16	0,31
	10 ⁻⁵	561,6	1,65	154,4	89,8	46,81	0,46
	10 ⁻⁴	575,6	0,96	114,2	86,0	68,62	0,68
	10 ⁻³	575,2	0,76	98,4	76,9	75,16	0,75
	10 ⁻²	570,7	0,55	79,3	83,3	82,02	0,82
55	blanc	559,6	4,93	121,2	82,6	-	-
	10 ⁻⁶	565,2	3,35	97,6	114,0	32,04	0,32
	10 ⁻⁵	565,4	2,80	90,1	109,1	43,20	0,43
	10 ⁻⁴	567,1	1,90	80	107	61,46	0,61
	10 ⁻³	570,8	1,42	85,3	56,2	71,19	0,71
	10 ⁻²	574,9	1,10	90,3	80,17	77,68	0,77

Tableau IV.17. Influence de la température sur les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone X48 dans H₂SO₄ 0,5 M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur L4.

T (°C)	Concentrations (M)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	η_p (%)	θ
25	blanc	557,2	0,70	116,1	100,4	-	-
	10 ⁻⁶	534,0	0,44	84,1	78,0	37,14	0,37
	10 ⁻⁵	539,2	0,31	72,2	90,1	55,71	0,55
	10 ⁻⁴	538,7	0,24	91,3	95,8	65,71	0,65
	10 ⁻³	511,1	0,18	44,8	117,1	74,28	0,74
	10 ⁻²	527,0	0,12	113,7	106,0	82,85	0,82
35	blanc	559,7	1,06	115,8	79,1	-	-
	10 ⁻⁶	555,7	0,79	72,2	56,2	25,47	0,25
	10 ⁻⁵	555,8	0,57	77,0	57,0	47,16	0,47
	10 ⁻⁴	548,0	0,42	97,7	94,4	61,32	0,61
	10 ⁻³	559,4	0,33	82,7	64,5	69,81	0,69
	10 ⁻²	561,8	0,22	119,8	80,0	80,01	0,80
45	blanc	565,8	3,06	123,3	101,0	-	-
	10 ⁻⁶	554,1	2,39	109,0	80,3	21,89	0,21
	10 ⁻⁵	559,1	1,84	146,9	103,9	39,86	0,39
	10 ⁻⁴	564,3	1,14	127,1	97,3	62,74	0,62
	10 ⁻³	555,9	0,82	52,6	93,7	73,20	0,73
	10 ⁻²	559,1	0,70	96,7	76,9	77,12	0,77
55	blanc	559,6	4,93	121,2	82,6	-	-
	10 ⁻⁶	567,8	4,20	81,8	74,2	14,80	0,14
	10 ⁻⁵	559,2	3,94	109,1	86,1	20,08	0,20
	10 ⁻⁴	555,2	2,14	119,5	90,2	56,59	0,56
	10 ⁻³	564,0	1,79	142,6	101,3	63,69	0,63
	10 ⁻²	647,5	1,23	53,3	83,2	75,25	0,75

De manière générale, les valeurs des densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température de 25 à 55 °C que l'on soit ou non en présence d'inhibiteur dans la solution.

L'évolution des courants de corrosion dans la solution (H_2SO_4 0.5 M) présente une croissance régulière, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.

L'efficacité inhibitrice $\eta_p(\%)$ diminue car l'augmentation de la température provoque la désorption du composé sur la surface de l'acier [66].

Nous présentons brièvement les résultats de l'énergie d'activation (E_a) à partir des courbes de polarisation en utilisant les valeurs de I_{corr} obtenues pour les différentes concentrations du composé dans le milieu H_2SO_4 0.5 M.

La figure IV.26 suivante illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du $\text{Ln } I_{corr} = f(1/T)$ est une droite pour les différentes concentrations sans et avec inhibiteur. A partir de la relation d'Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation. Ces résultats sont donnés sur le tableau IV.18.

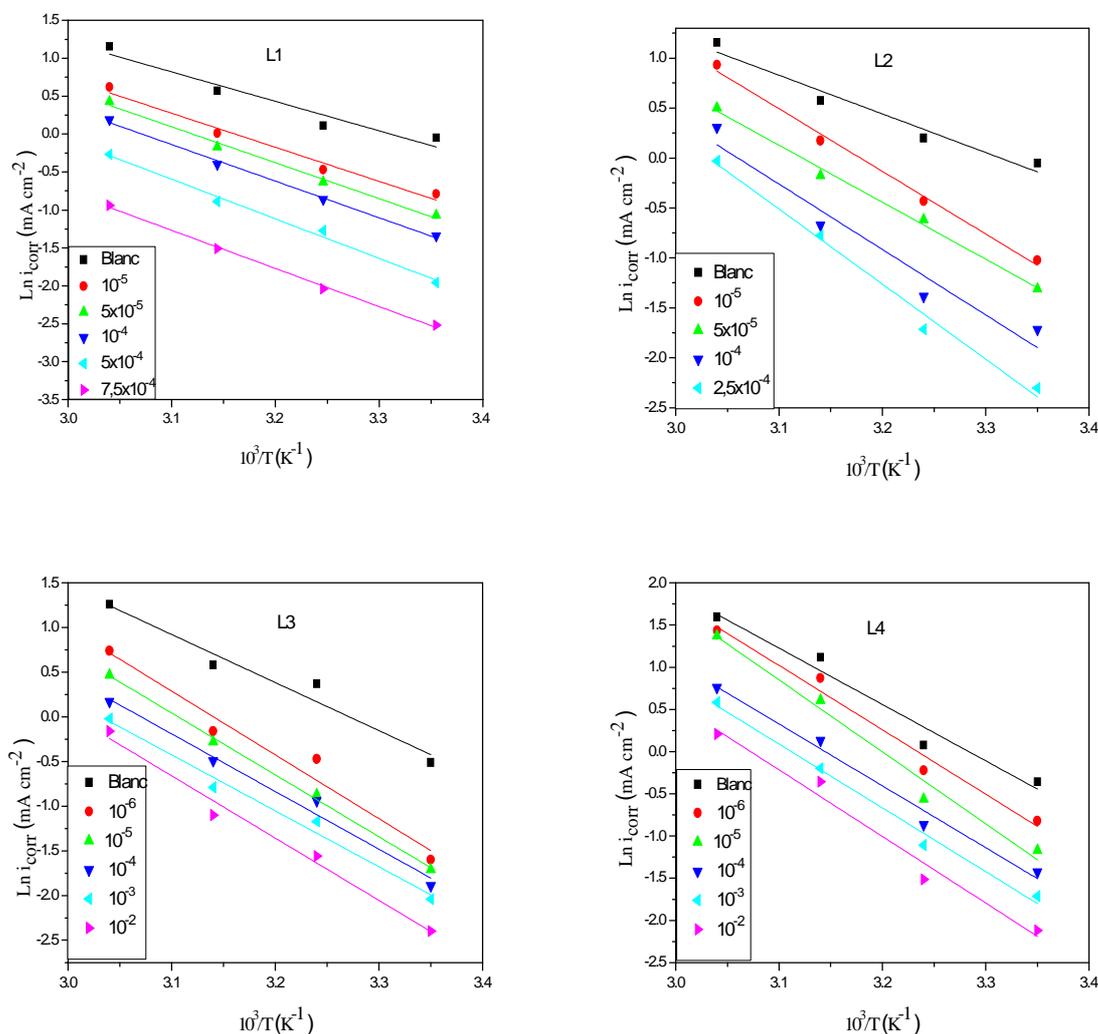


Figure IV.26. Droites d'Arrhenius tracées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier au carbone X48 pour différentes concentrations en inhibiteurs dans H_2SO_4 0,5 M.

Il est clair qu'en présence de l'inhibiteur, les valeurs d'énergies d'activation E_a sont supérieures à celles en son absence. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal. Ce phénomène peut être expliqué également par le fait que le processus de corrosion de l'acier en présence de l'inhibiteur ne dépend pas seulement de la réaction qui a lieu à la surface du métal nu, mais aussi de la diffusion des ions Fe^{2+} à travers la couche d'inhibiteur adsorbé.

Nous rappelons la formule alternative de l'équation d'Arrhenius qui permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie:

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (17)$$

Où h est la constante de Plank, N est le nombre d'Avogadro, ΔH_a° est l'enthalpie d'activation et ΔS_a° est l'entropie d'activation.

La variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite (figure IV.27), avec une pente de $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R)$.

Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° . Les valeurs des enthalpies ΔH_a° et des entropies ΔS_a° sont données dans le tableau IV.18.

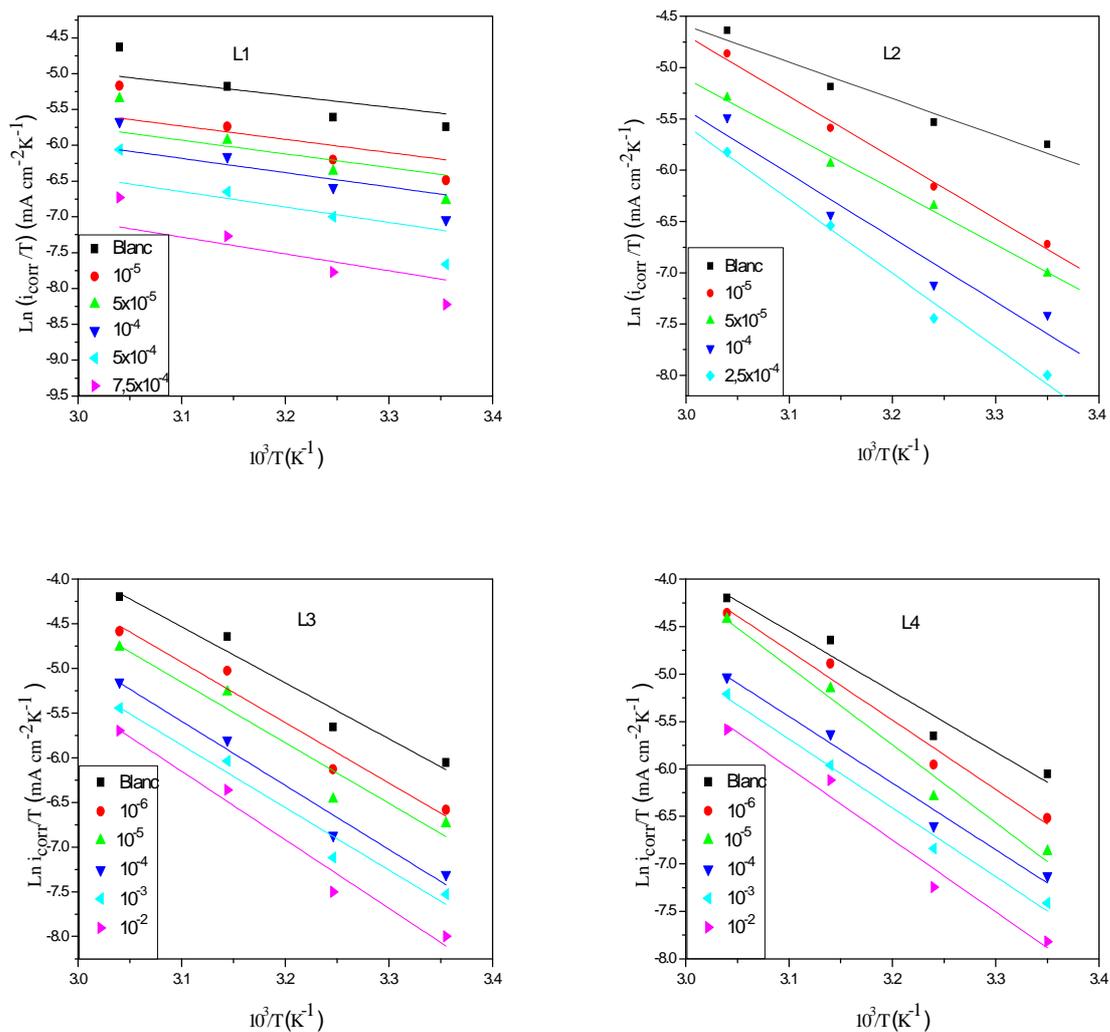


Figure IV.27. Variation de $\text{Ln}(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température.

Tableau IV.18. Energies d'activation E_a , enthalpie ΔH_a^0 et entropie ΔS_a^0 d'activation pour l'acier dans H_2SO_4 0,5 M en absence et en présence des inhibiteurs.

Inhibiteurs	Concentrations (M)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a^0 (J mol ⁻¹)
L1	blanc	32,66	30,09	-145,12
	10^{-5}	37,67	35,35	-133,39
	5×10^{-5}	39,64	37,48	-128,27
	10^{-4}	40,36	36,29	-134,26
	5×10^{-4}	43,49	41,10	-122,88
	$7,5 \times 10^{-4}$	42,14	39,70	-132,65
L2	blanc	32,18	29,60	-148,09
	10^{-5}	52,14	49,56	-89,85
	5×10^{-5}	47,45	44,86	-105,91
	10^{-4}	54,46	51,88	-87,44
	$2,5 \times 10^{-4}$	62,49	59,91	-64,64
L3	blanc	54,70	52,16	-74,03
	10^{-6}	59,58	56,31	-64,438
	10^{-5}	58,95	56,41	-66,00
	10^{-4}	62,24	59,70	-59,44
	10^{-3}	60,73	58,18	-66,37
	10^{-2}	66,35	63,80	-51,38
L4	blanc	55,57	52,99	-71,58
	10^{-6}	63,40	60,82	-49,01
	10^{-5}	70,89	68,31	-27,20
	10^{-4}	60,95	58,37	-62,36
	10^{-3}	62,87	60,29	-58,40
	10^{-2}	65,63	63,05	-52,39

Nous constatons une augmentation des énergies d'activation pour les différentes concentrations en présence des inhibiteurs L1-L4 dans H₂SO₄ 0,5 M. Nous pouvons conclure que l'inhibiteur s'adsorbe sur la surface par des liaisons de nature électrostatiques (physisorbé à la surface de l'électrode).

Les signes positifs des enthalpies ΔH° reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier au carbone indiquant que la dissolution de l'acier est difficile. Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS° impliquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé.

IV.2.5. Isotherme d'adsorption

Comme nous avons procédé en milieu HCl, là aussi nous avons testé différentes isothermes à savoir Langmuir, Temkin et Frumkin à 25 °C (figure IV.28-IV.30) pour déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs organiques.

La courbe (C_{inh}/θ) en fonction de la concentration est linéaire (figure IV.30) et avec un meilleur coefficient de corrélation. Cela montre que l'adsorption du composé sur la surface de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5 M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

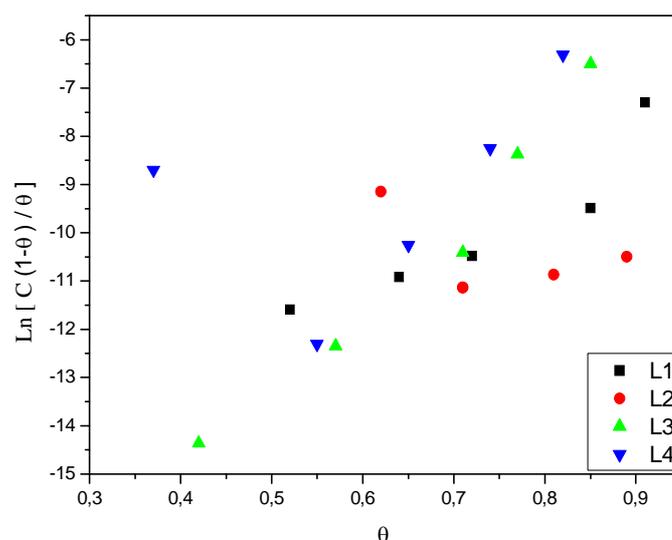


Figure IV.28. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone X48 dans H₂SO₄ 0,5 M en présence des inhibiteurs L1-L4 à 25 °C.

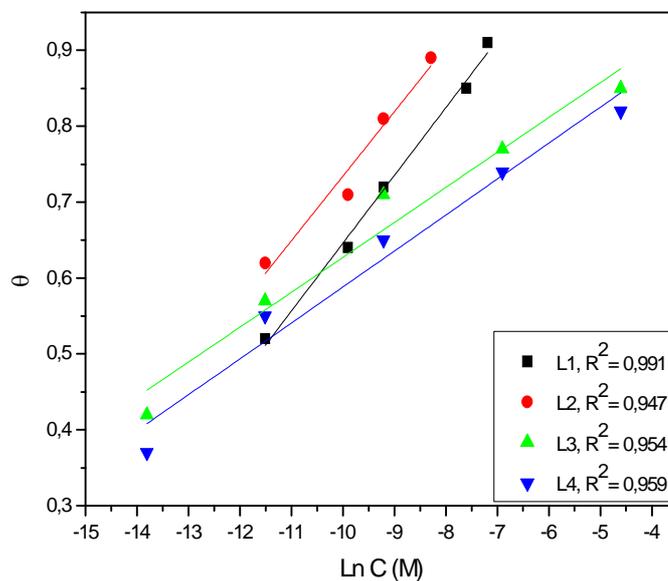


Figure IV.29. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone X48 dans H_2SO_4 0,5 M en présence des inhibiteurs L1-L4 à 25 °C.

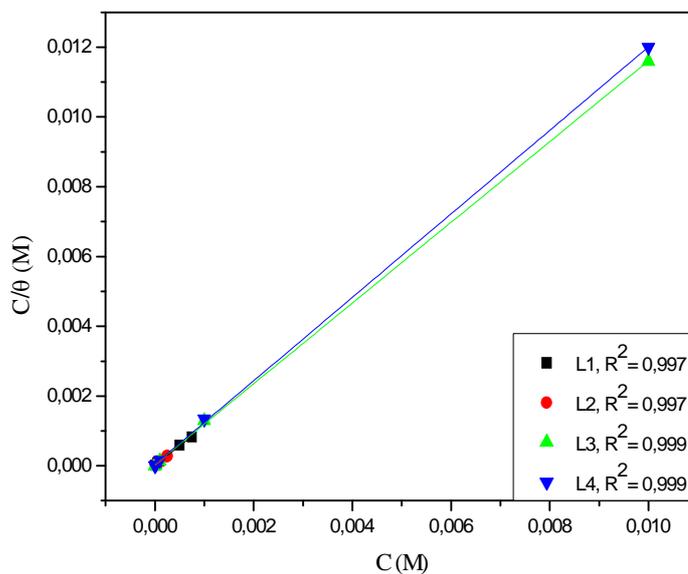


Figure IV.30. Isotherme d'adsorption de Langmir de l'acier au carbone X48 dans H_2SO_4 0,5 M en présence des inhibiteurs L1- L4 à 25 °C.

L'étude est détaillée pour les composés L1-L4 dans un domaine de température (25 - 55 °C) en milieu H_2SO_4 0,5 M, en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir (figure. IV.31), afin de déterminer les paramètres thermodynamiques d'adsorption.

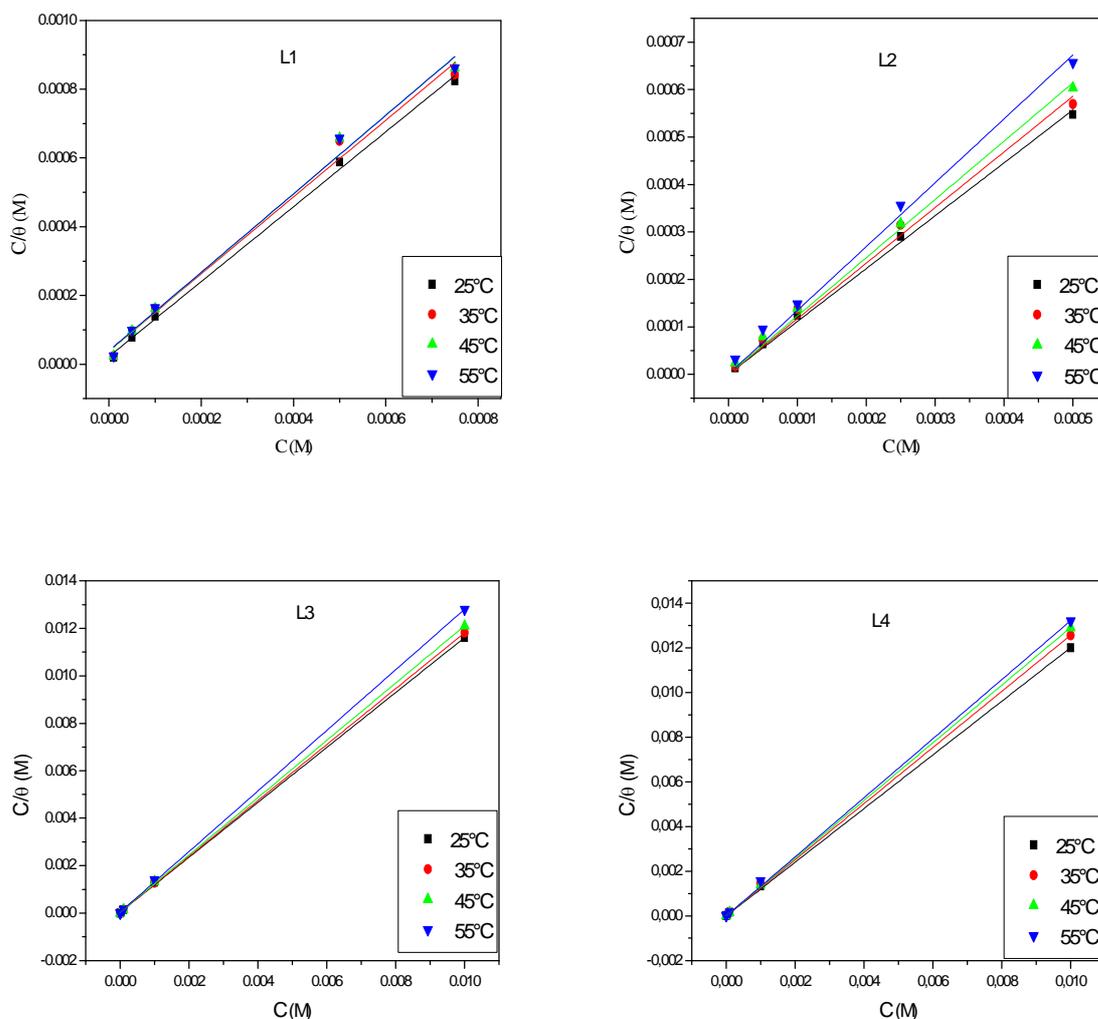


Figure IV.31. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone X48 dans H_2SO_4 0,5 M à différentes concentrations en inhibiteurs pour $T = 25, 35, 45$ et 55 °C.

La constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} est calculée à partir de l'ordonnée à l'origine de la courbe linéaire C_{inh}/θ (figure IV.31).

Les valeurs de l'enthalpie standard d'adsorption ΔH_{ads}^0 et l'entropie standard d'adsorption ΔS_{ads}^0 sont calculées soit à partir de la variation de l'énergie libre standard d'adsorption en fonction de la température (figure IV.32).

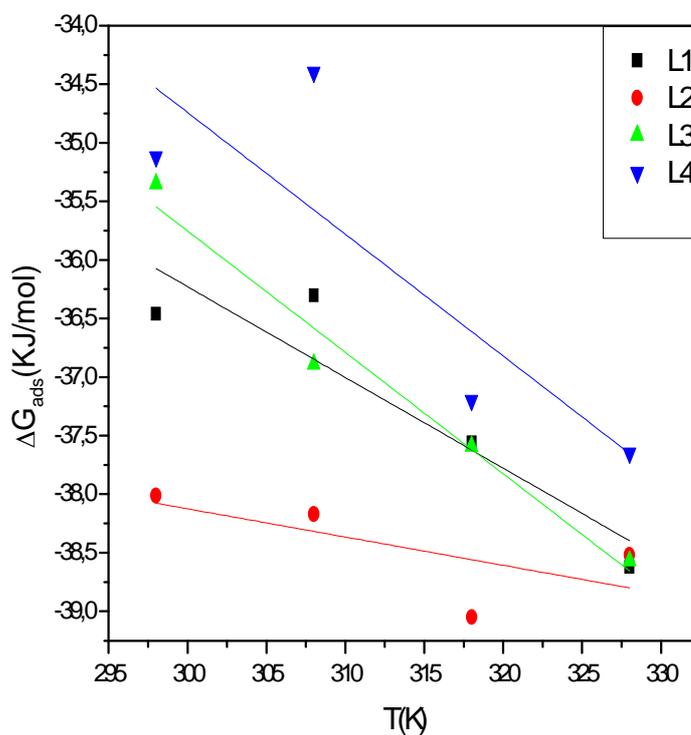


Figure IV.32. Variation de ΔG_{ads}° en fonction de la température.

Le tableau IV.19 résume les Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L1-L4 sur l'acier au carbone X48 dans H_2SO_4 0,5 M à différentes températures.

Tableau IV.19. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L1-L4 sur l'acier au carbone X48 dans H₂SO₄ 0,5 M à différentes températures.

Inhibiteurs	T (°C)	$K_{ads} \times 10^{-4}$ (M ⁻¹)	ΔG_{ads}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads} (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
L1	25	4,397	-36,46	-13,00	77,4
	35	2,563	-36,30		
	45	2,643	-37,56		
	55	2,530	-38,62		
L2	25	8,76	-38,17	-30,89	24,1
	35	4,97	-38,01		
	45	4,63	-39,05		
	55	2,44	-38,52		
L3	25	2,56	-35,35	-4,67	103,6
	35	3,22	-36,89		
	45	2,67	-37,59		
	55	2,48	-38,57		
L4	25	2,81	-35,12	-3,57	103,9
	35	1,22	-34,40		
	45	2,30	-37,20		
	55	1,77	-37,65		

D'après ces résultats on conclut que:

- Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° et les valeurs élevées de K_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.
- Les valeurs de ΔG_{ads}° calculées sont plus proches de -40 kJ mol⁻¹, ceci montre que ces inhibiteurs sont adsorbés chimiquement sur la surface métallique.
- La valeur de ΔH_{ads}° donne plus d'informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion.

- Les valeurs obtenues de ΔH^0_{ads} des inhibiteurs sont négatives ceci peut être attribué à l'adsorption physique et chimique sur la surface métallique. Ce résultat confirme donc le comportement exothermique de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique.
- Les valeurs positives de l'entropie standard ΔS^0_{ads} en présence des composés traduisant une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal/molécule adsorbée. Un tel désordre résulte de la désorption de plusieurs molécules d'eau à la surface du métal par l'adsorption de la molécule de l'inhibiteur.

IV.3. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X48 du complexe de Cu (II) du ligand L2 dans les deux milieux HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M.

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont prêté une grande importance à la synthèse et caractérisation des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques, en vue de les appliquer dans différents domaines de la chimie, à savoir: la chimie analytique, la catalyse, l'industrie pharmaceutique, l'activité biologique ainsi que la corrosion. Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche.

Dans cette partie, nous présenterons l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X48 d'un complexe synthétisé (L2Cu) dans les deux milieux HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M avec les mêmes conditions et méthodes utilisées pour les ligands bases Schiff étudiées précédemment.

IV.3.1. Etude gravimétrique

L'effet du complexe L2Cu sur la corrosion de l'acier au carbone X48 dans les deux milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M a été également étudié par la méthode gravimétrique, les mesures ont été faites après 6h d'immersion à 25 °C. Les résultats obtenus sont données dans le tableau IV.20.

Tableau IV.20. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 en absence et en présence de différentes concentrations de L2Cu après 6 heures d'immersion dans une solution HCl 1M et H₂SO₄ 0,5 M, obtenus par gravimétrie à 25 °C.

complexe L2Cu	Concentration (M)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻²)	η_w (%)
HCl 1 M	blanc	0,2657	-
	10 ⁻⁶	0,0367	86,18
	5 x 10 ⁻⁶	0,0254	90,46
	10 ⁻⁵	0,0194	92,71
	5 x 10 ⁻⁵	0,0064	97,57
H ₂ SO ₄ 0,5 M	blanc	0,2518	-
	10 ⁻⁶	0,0661	73,73
	5 x 10 ⁻⁶	0,0607	75,87
	10 ⁻⁵	0,0223	91,12
	5 x 10 ⁻⁵	0,0113	95,49

L'analyse des résultats montre que l'addition du complexe L2Cu avec l'accroissement de sa concentration fait diminuer la vitesse de corrosion et augmenter l'efficacité inhibitrice dans les deux milieux HCl 1 M et H₂SO₄ 0.5 M, cette variation est illustrée sur la figure IV.33.

L'efficacité d'inhibition atteinte est de 97,57 % dans HCl 1 M et de 95,49 % dans H₂SO₄ 0,5 M pour une concentration optimale de 5.10⁻⁵ M. L'efficacité inhibitrice obtenue en milieu HCl 1M est meilleure que dans H₂SO₄ 0,5M.

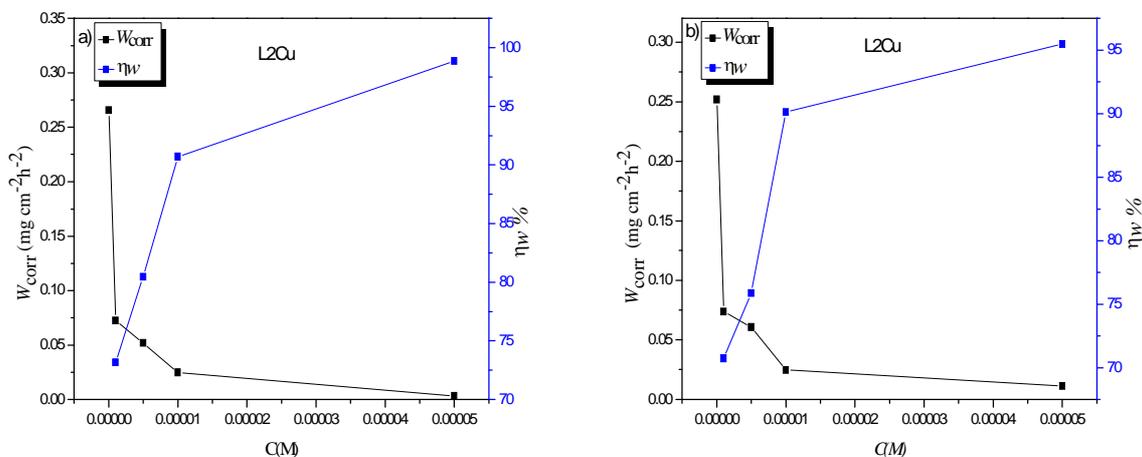


Figure IV.33. Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration du complexe L2Cu dans: a) HCl 1M, b) H₂SO₄ 0,5 M.

IV.3.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier XC48 en milieu HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M, en l'absence et en présence de différentes concentrations du complexe L2Cu sont présentées dans la figure IV.34 ci-dessous. Celles-ci ont été obtenues après 30 min d'immersion à une température de 25 °C.

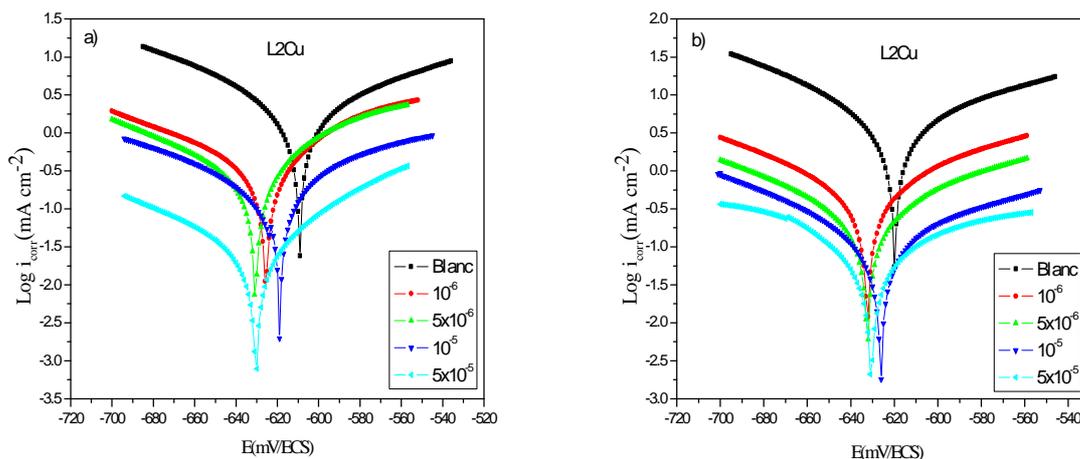


Figure IV.34. Courbes de polarisation de l'acier au carbone X48 dans a) HCl 1 M b) H₂SO₄ 0,5 M contenant différentes concentrations du complexe L2Cu à 25 °C.

Le tableau IV.21 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues.

Tableau IV.21. Paramètres de corrosion de l'acier au carbone X48 à 25 °C en absence et en présence de différentes concentrations du complexe L2Cu dans HCl 1 M et H₂SO₄ 0.5 M obtenus par le tracé des courbes de polarisation.

Solutions	Concentration (M)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	b_a (mV/dec)	$-b_c$ (mV/dec)	η_p (%)
HCl 1 M	blanc	608,82	0,97	91,4	97,2	-
	10 ⁻⁶	625,60	0,15	57,7	92,8	86,31
	5 x 10 ⁻⁶	630,70	0,20	55,9	87,9	89,69
	10 ⁻⁵	618,40	0,08	83,7	75,6	9278
	5 x 10 ⁻⁵	636,40	0,03	67,4	82,0	96,90
H ₂ SO ₄ 0,5 M	blanc	620,22	0,78	70,1	61,2	-
	10 ⁻⁶	632,10	0,23	85,00	79,3	73,51
	5 x 10 ⁻⁶	632,30	0,18	87,00	82,3	76
	10 ⁻⁵	625,61	0,09	88,10	73,7	91,02
	5 x 10 ⁻⁵	630,60	0,05	132,2	97,3	94,87

De manière générale, nous pouvons voir qu'en fonction de la concentration du complexe L2Cu, les valeurs de potentiel de corrosion se déplacent légèrement vers des valeurs plus positives, et qu'au fur et à mesure que la concentration croît, les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent. De plus les deux courants partiels anodique et cathodique diminuent également. Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur et montrent clairement que ce dernier réduit la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons H⁺.

En effet, l'efficacité inhibitrice η_p calculée à partir des valeurs de i_{corr} augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 96,9 % dans HCl 1 M et 94,87 % dans H₂SO₄ 0,5 M.

IV.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion et pour différentes concentrations a pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier au carbone X48 en milieu HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur L2Cu sont présentés sur la figure IV.35.

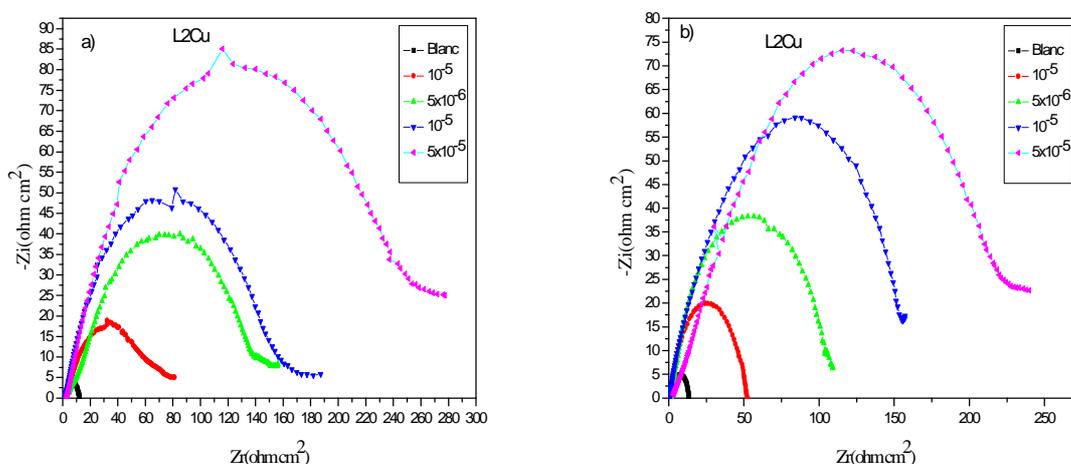


Figure IV.35. Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone X48 dans a) HCl 1 M, b) H₂SO₄ 0,5 M contenant différentes concentrations du complexe L2Cu à 25 °C.

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la différence de dispersion de la fréquence, dû à l'hétérogénéité du système électrochimique.

Nous remarquons aussi que l'augmentation de la taille de la boucle capacitive, qui peut être attribuée au processus de transfert de charges, est bien marquée et que la valeur de l'impédance obtenue en absence du complexe est plus faible que celles obtenues en sa présence. Ce résultat traduit l'influence de ce complexe sur le processus à l'interface acier/milieu acide.

Les valeurs des paramètres électrochimiques pour les différentes concentrations du complexe L2Cu dans les deux milieux HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique sont réunies dans le tableau IV.22.

Tableau IV.22. Paramètres d'impédances relatives à la corrosion de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M en présence de différentes concentrations du complexe L2Cu à 25 °C.

Solutions	Concentration (M)	R _s (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	η _z (%)
HCl 1 M	blanc	1,774	10,39	566,1	-
	10 ⁻⁶	2,03	75,91	293,0	86,31
	5 x 10 ⁻⁶	5,258	146,7	212,5	92,86
	10 ⁻⁵	1,339	166,7	188,4	93,76
	5 x 10 ⁻⁵	2,545	268,8	95,9	96,13
H ₂ SO ₄ 0,5 M	blanc	1,125	12,29	482,7	-
	10 ⁻⁶	1,381	50,22	300,2	75,52
	5 x 10 ⁻⁶	1,754	104,6	250,1	88,25
	10 ⁻⁵	1,648	158,3	197,3	92,23
	5 x 10 ⁻⁵	5,299	238,6	110,8	94,84

D'après ce tableau, nous constatons que, lorsque la concentration en inhibiteur augmente dans les milieux corrosifs (HCl 1 M et H₂SO₄ 0.5 M), la résistance de transfert de charge (R_{ct}) augmente alors que la valeur de la capacité de double couche (C_{dl}) diminue. Cette évolution est associée à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier.

IV.3.4. Isotherme d'adsorption

Afin de confirmer ou d'affirmer l'hypothèse que l'action de l'inhibiteur est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal de ce complexe, on a supposé que l'adsorption de l'inhibiteur suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir (figures IV.36).

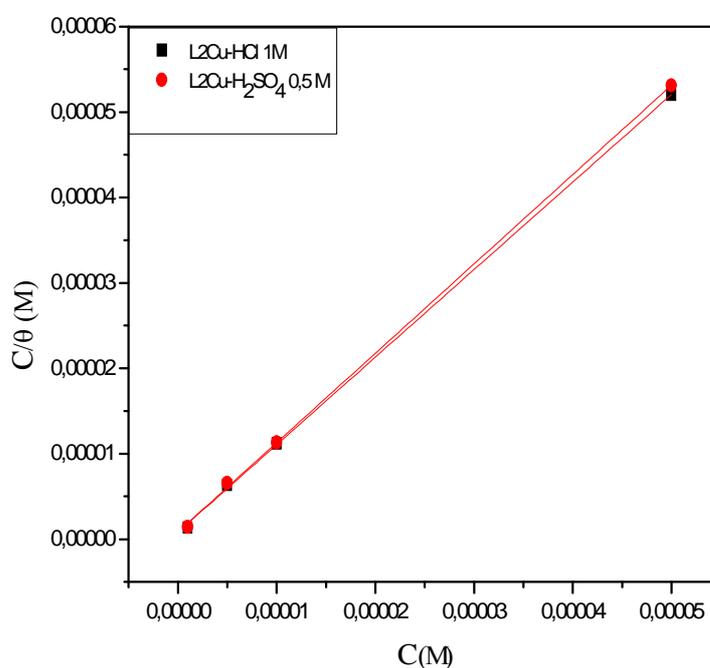


Figure IV.36. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M en présence du complexe L2Cu à 25 °C.

La figure IV.36 montre que la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur C_{inh} est linéaire à partir des courbes de polarisation à 25 °C. Ceci indique que l'adsorption du complexe (L2Cu) sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0,5 M suit l'isotherme de Langmuir avec des coefficients de corrélation linéaire ($R^2 = 0.999$) sont proches de 1. Les valeurs de la constante d'adsorption K_{ads} et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) calculées à partir de l'isotherme de Langmuir sont réunies dans le tableau IV.23.

Tableau IV.23. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du complexe L2Cu sur l'acier au carbone X48 dans HCl 1 M et H₂SO₄ 0.5 M à 25 °C.

Complexe	Milieux	R ²	K _{ads} × 10 ⁻⁶ (M ⁻¹)	ΔG ^o _{ads} (kJ mol ⁻¹)
L2Cu	HCl 1 M	0,9996	1,24	-54,7
	H ₂ SO ₄ 0,5 M	0,9995	1,19	-44,64

Les valeurs calculées de ΔG^o_{ads} dans les solutions corrosives (HCl 1 M et H₂SO₄ 0.5 M) sont respectivement égales -54,7 et -44,67 indiquant que ce complexe est chimisorbé sur la surface de l'acier.

IV.4. Comparaison des propriétés électrochimiques des inhibiteurs L1-L4 et du complexe de Cu(II) du ligand L2 dans HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M étudiés.

Le tableau IV.24 ci-dessous regroupe les valeurs des principaux paramètres électrochimiques (l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) et l'efficacité inhibitrice η_p) des composés L1, L2, L3 et L4 et du complexe L2Cu étudiés.

Tableau IV.24. Valeurs des principaux paramètres électrochimiques des composés L1, L2, L3 et L4 et du complexe L2Cu étudiés.

Composés Milieux	η_p (%)		ΔG ^o _{ads} (kJ mol ⁻¹)	
	HCl 1 M	H ₂ SO ₄ 0.5 M	HCl 1 M	H ₂ SO ₄ 0,5 M
L1	95,65	91,57	-39,32	-36,46
L2	91,30	89,47	-38,36	-38,17
L3	85,92	85,71	-37,96	-35,35
L4	80,00	82,85	-35,59	-35,12
L2Cu	96,90	94,87	-54,7	-44,64

D'après les résultats obtenus par gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, nous pouvons conclure que:

1- Les composés synthétisés et étudiés (L1, L2, L3, L4, et L2Cu) sont plus performants en milieu HCl 1 M qu'en milieu H₂SO₄ 0,5 M, cela est dû probablement à l'adsorption importante des ions SO₄²⁻ par rapport aux ions Cl⁻ et la taille des ions sulfates qui sont plus volumineux que les Cl⁻, donc occupant plus de sites actifs sur la surface d'acier au détriment des molécules organiques [67], ceci explique le pouvoir inhibiteur important de ces composés en milieu acide chlorhydrique.

2- Les composés L1, L2 et L2Cu sont les inhibiteurs de corrosion les plus efficaces dans les deux milieux (HCl 1 M et H₂SO₄ 0,5 M) par ce que l'efficacité des composés qui contiennent les atomes d'azote et d'oxygène est supérieure aux composés qui contiennent l'atome d'azote seul. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction de ces inhibiteurs avec la surface du métal, il résulte de l'adsorption des molécules sur la surface du métal [68]. L'adsorption de ces composés sur la surface métallique peut être attribuée aux atomes d'azote et d'oxygène qui fournissent leur paire électronique au métal en présence des sites actifs à la surface métallique et faire des liaisons entre eux [69].

3- L'efficacité inhibitrice du complexe est supérieure à celle de son ligand, cette augmentation de l'efficacité du complexe métallique par rapport à la base de Schiff peut être attribuée à sa plus grande taille et sa planarité moléculaire [70, 71] et aussi à la plus grande couverture du métal avec des molécules inhibitrices [72-74].

4- L'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads}^0 semble être un paramètre important dans la détermination de la nature de l'adsorption. Ses valeurs ont permis de proposer que l'adsorption de ces composés est de nature physique avec une tendance à la chimisorption.

5- Une meilleure efficacité d'inhibition à une concentration plus élevée pourrait être attribuée à une plus grande couverture du métal avec des molécules inhibitrices.

IV.4. Etude théorique

Les calculs des paramètres quantiques ont été utilisés pour l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [75-77].

Etant donné que le mécanisme d'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide par les composés organiques dépend de nombreux facteurs [78] tels que: le nombre de centres d'adsorption, le mode d'interaction avec la surface métallique, la taille et la structure moléculaire [79], et afin de donner plus d'interprétations aux résultats expérimentaux obtenus à partir des expériences électrochimiques, des calculs de la chimie quantique ont été appliqués pour les différents paramètres quantiques à savoir: E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$, le moment dipolaire (μ), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (inverse de la dureté) (σ) et ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal.

Par définition, E_{HOMO} (l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée) est souvent associée à l'aptitude de la molécule à céder des électrons. Une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptant d'électrons et possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas. Au contraire, E_{LUMO} (l'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupée) indique l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur de l'énergie E_{LUMO} signifie que la molécule accepte certainement des électrons.

$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Par conséquent, une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante [80].

Le moment dipolaire (μ) est un indicateur de distribution électronique dans une molécule et constitue une des propriétés utilisées pour discuter et rationaliser une structure moléculaire [81]. Les faibles valeurs du moment dipolaire favorisent l'accumulation des molécules d'inhibiteurs à la surface du métal [82].

Les énergies E_{HOMO} et E_{LUMO} ont une relation avec l'énergie d'ionisation I et l'affinité électronique A [83] ($I = -E_{HOMO}$ et $A = -E_{LUMO}$), et aussi avec la dureté absolue (η) qu'il est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule.

Une approximation de ce paramètre, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par l'équation [84]:

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (18)$$

La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante [85, 86]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (19)$$

Où χ_{Fe} and χ_{inh} désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de la molécule d'inhibiteur. La différence d'électronégativité induit le transfert d'électrons, et la somme des duretés agit comme une résistance au transfert électronique [87].

L'électronégativité absolue χ de la molécule d'inhibiteur est donnée comme suit:

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (20)$$

A fin de calculer la fraction d'électrons transférés (ΔN), une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\chi_{Fe} \approx 7$ eV et une dureté globale $\eta_{Fe} = 0$ ont été utilisées [88, 89].

***Énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO**

Cette partie de la thèse a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques des bases de Schiff synthétisées (voir figure IV.37) afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice η (%).

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 09 W [90], la géométrie des molécules étudiées a été optimisée en utilisant la méthode DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité) au niveau B3LYP (Becke-3- paramètres -Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G (d, p).

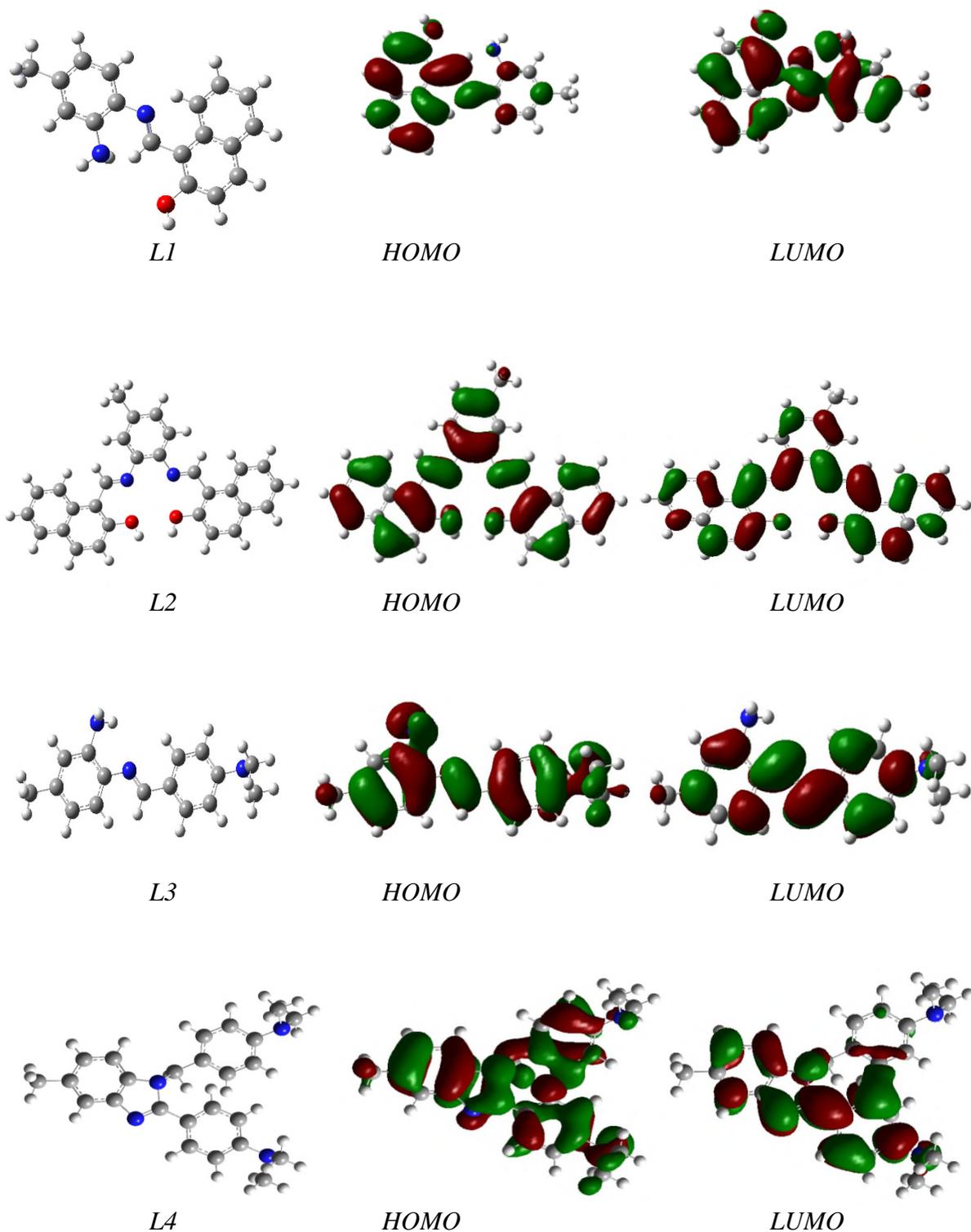


Figure IV.37. Les orbitales frontières de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs L1-L4.

Les indices quantiques des ligands étudiés (L1-L4) à savoir E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , le moment dipolaire (μ), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) ont été calculés, corrélés avec l'efficacité inhibitrice et résumés dans le tableau IV. 25.

Tableau IV.25. Paramètres chimiques quantiques calculés pour les ligands L1-L4.

Ligands	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (Debye)	H (eV)	σ (eV)	χ (eV)	ΔN	$\eta(\%)$
L1	-5,16	-1,39	3,76	3,34	1,67	0,59	3,27	0,99	95,65
L2	-5,21	-1,36	3,89	3,06	1,94	0,51	3,32	0,94	91,30
L3	-5,55	-1,45	4,1	2,90	1,72	0,57	3,5	0,85	85,92
L4	-5,64	-1,28	4,36	2,18	2,18	0,45	3,46	0,79	80,00

D'après ce tableau, on remarque globalement que les molécules qui présentent un faible Gap énergétique ΔE sont celles ayant une meilleure efficacité inhibitrice, cela est attribué au fait que ces composés peuvent facilement transférer un ou plusieurs électrons du niveau HOMO aux orbitales «d» vacantes du fer favorisant ainsi le partage d'électrons entre ces molécules et la surface du métal [91, 92].

En outre, la littérature indique qu'une augmentation des valeurs de μ et E_{HOMO} peut faciliter l'adsorption en influençant sur le processus de transport des espèces à travers la couche adsorbée [91]. Ces résultats indiquent que L1 est plus efficace que les autres inhibiteurs [93, 94].

Khalil [93] considère qu'une faible valeur du moment dipolaire (μ), provoque une accumulation de l'inhibiteur à la surface en augmentant l'efficacité inhibitrice. D'autres chercheurs, au contraire, révèlent une irrégularité dans la corrélation du moment dipolaire avec l'efficacité inhibitrice [95, 96].

En accord avec l'étude de Lukovit [97], si $\Delta N < 3,6$, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'aptitude à donner des électrons à la surface du métal. Dans cette étude, les inhibiteurs

étudiés ont présenté des valeurs de $\Delta N < 3,6$ (tableau IV.25) et par conséquent les molécules d'inhibiteurs sont des donneurs d'électrons et la surface métallique est un accepteur.

L'analyse des résultats obtenus montre l'existence d'une bonne corrélation entre les valeurs des indices ΔE , σ et ΔN et le pouvoir inhibiteur des composés étudiés. En effet la molécule L1 a la plus faible valeur de ΔE et présente la mollesse la plus élevée (la dureté la plus faible), par conséquent cet inhibiteur a une plus grande aptitude à s'adsorber à la surface métallique ce qui augmente donc son efficacité inhibitrice η (%).

Références bibliographiques

- [1] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, *Corros. Sci.*, 42 (2000) 929.
- [2] M. El Achouri, S. Kertit, H.Goultaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M. Infante, K. Elkacemi, *Prog. Org. Coat.*, 43 (2001) 267.
- [3] A. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berradaa, M. Charrouf, A. Bennamara, H. Hannache, *Desalination.*, 237 (2009) 175.
- [4] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, *Mater. Tech.*, 76 (1988) 36.
- [5] R. Solmaz, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 3321.
- [6] I.D. Raistrick, D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald. The Electrical Analogs of Physical and Chemical Processes in Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications, Eds. E. Barsoukov, J.R. Macdonald, JohnWiley& Sons, New Jersey., (2005).
- [7] Z.B. Stoynov, B.M. Grafov, B. Savova-Stoynova, V.V. Elkin, *Electrochemical Impedance*, Nauka, Moscow., (1991).
- [8] F.B. Growcock, R.J. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2310.
- [9] P. Li, J.Y. Lin, K.L. Tan, J.Y. Lee, *Electrochim. Acta.*, 42 (1997) 605.
- [10] A. Popova, S. Raicheva, E. Sokolova, M. Christov, *Langmuir.*, 12 (1996) 1083.
- [11] Z. Stoynov, *Electrochim. Acta.*, 35(1990) 1493.
- [12] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H.F. Hildebrand, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 2781.
- [13] F. Mansfeld, *Corrosion sci.*, 36 (1981) 301.
- [14] M.A. Hegazy, A.M. Hasan, M.M. Emara, M.F. Bakr, A.H. Youssef, *Corros. Sci.*, 65 (2012) 67.
- [15] S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich, K.A. Yasakau, R. Serra, S.K. Poznyak, M.G.S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.*, 58 (2007) 127.

- [16] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 1073.
- [17] T. Tsuru, S. Haruyama, B. Gijustu, *J. Jap. Soc. Corros. Eng.*, 27 (1978) 573.
- [18] A. Musa, R. Jalgham, A. Mohamad, *Corros. Sci.*, 56 (2012) 176.
- [19] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 1472.
- [20] G. Moretti, F. Guidi, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 1995.
- [21] A.H. Mehaute, G. Grepy, *Solid State Ionics.*, 17 (1989) 910.
- [22] G. Reinhard, U. Ram. Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy., (1985) p. 831.
- [23] B. Liu, H. Xi, Z. Li, Q. Xia, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 6679.
- [24] L. Wang, X. Yin, W. Wang, L. Jin, Z. Li, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 6088.
- [25] E. Khamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, *Corros. Sci.*, 47 (1991) 677.
- [26] F. Donahue, K. Nobe. *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 886.
- [27] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1751.
- [28] A.O. Yüce, B.D. Mert, G. Kardas , B. Yazıcı, *Corros. Sci.*, 83 (2014) 310.
- [29] L. Vracar, D. Drazic, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 1669.
- [30] A. Yuce, G. Kardas, *Corros. Sci.*, 58 (2012) 86.
- [31] N.M. Guan, L. Xueming, L. Fei, *Mater. Chem. Phys.*, 86 (2004) 59.
- [32] I. Obot, N. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 198.
- [33] A.E. Stoyanova, E.I. Sokolova, S.N. Raicheva, *Corros. Sci.*, 39 (1997)1595.
- [34] A.S. Fouda, S.S Elkaabi, A.K. Mohamed, *Anti-Corros. Methods. Mater.*, 36 (1989) 9.
- [35] E. Stupnisek-Usac, Z. Ademovic. N.S. Sezsuppl, Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (Italy)., 1 (1995) 257.
- [36] M.J. Bahramia, S.M.A. Hosseinia, P. Pilvarb, *Corros.Sci.*, 52 (2010) 2793.
-

- [37] O. Radovico. Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy., (1990) p. 330.
- [38] R.L. Liu, Y.J. Qiao, M.F. Yan, Y.D. Fu, *J. Mater. Sci. Technol.*, 28 (2012) 1046.
- [39] Z. Tianpei, M. Guannan, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 1937.
- [40] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. Rashvand, *J. Mater. Sci. Technol.*, 30 (2014) 239.
- [41] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1751.
- [42] K.M. Hijazi, A.M. Abdel-Gaber, G.O. Younes, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 4366.
- [43] E.A. Noor, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007) 996.
- [44] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 1060.
- [45] S.K.A. Ali, M.T. Saeed, S.U. Rahman, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 253.
- [46] Y. Xie, Y. Liu, Z. Yang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 1292.
- [47] Y. Zhou, S. Zhang, L. Guo, S. Xu, H. Lu, F. Gao, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 2072.
- [48] A.S. El-Tabei, M.A. Hegazy, A.H. Bedair, M.A. Sadeq, *J. Surfact. Deterg.*, 17 (2014) 341.
- [49] L. Tang, G. Mu, G. Liu, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 2251.
- [50] H. Fan, *Chem. Indus. Press. Beijing.*, 17 (2002) 166.
- [51] W. Li, X. Zhao, F. Liu, B. Hou, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 3261.
- [52] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 2915.
- [53] E.A. Noor, A.H. Al-Moubaraki, *Mater. Chem. Phys.*, 110 (2008) 145.
- [54] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 6130.
- [55] M.A. Migahed, M.A. Hegazy, A.M. Al-Sabagh, *Corros. Sci.*, 61 (2012) 10.
- [56] S. Pournazari, M.H. Moayed, M. Rahimizadeh, *Corros. Sci.*, 71 (2013) 20.

- [57] X. Li, G. Mu, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 1254.
- [58] L. Larabi, O. Benali, S.M. Mekelleche, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 1371.
- [59] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, *Electrochim. Acta.*, 50 (2005) 3446.
- [60] G. Gece, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 2981.
- [61] R. Fuchs-Godec, V. Doleček, *Colloids. Surf. A.*, 244 (2004) 73.
- [62] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5 (2010) 1060.
- [63] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S.I. Venkatakrishna, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1478.
- [64] R.S. Chaudhary, S. Sharma, *J. Indian. Chem. Technol.*, 6 (1999) 202.
- [65] M. Abdallah, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 717.
- [66] D.D.N. Singh, R.S. Chadhary, B. Prakash, C.V. Agrawal, *Br. Corros. J.*, 14 (2002) 235.
- [67] I.L. Rosenfeld. *Corrosion Inhibitors*, McGrawHill, New York., (1981).
- [68] R. S. Chaudhary, S. Sharma, *Indian. J. Chem. Technol.*, 7 (2002) 103.
- [69] M. Abdallah, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 717.
- [70] Y.B. Zemedede, D. Nithyakalyani, A. Kumars, *Inter. J. chem. Tech. research.*, 11(2014) 4569.
- [71] M. Mishra, K. Tiwari, A.K. Singh, V.P. Singh, *Polyhedron.*, 77 (2014) 57.
- [72] M. Mahdavian, M.M. Attar, *Corros.Sci.*, 51 (2009) 409.
- [73] P.V. Singh, P. Singh, A.K Singh, *Inorg. Chim. Acta.*, 379 (2011) 56.
- [74] P. Singh, A.K. Singh, V.P. Singh, *Polyhedron.*, 65 (2013) 73.
- [75] H. El Sayed, A. ElNemr, S.A. Esawy, S. Ragab, *Electrochim. Acta.*, 51 (2006) 39.
- [76] J. Vosta, J. Elia'sek, *Corros. Sci.*, 11 (1971) 223.
- [77] P. Zhao, Q. Liang, Y. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 1596.
- [78] A. K Mohamed, T.H. Raha, N.N.H. Moussa, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 127 (1990) 375.
-

- [79] O. Benali, L. Larabi, S.M. Mekelleche, Y. Harek, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 7064.
- [80] C. Ögretir, B. Mihçi, G. Bereket, *J. Mol. Struct.*, 488 (1999) 223.
- [81] L.M. Rodroguéz-Valdez, A. artinez-Villafane, D. Glossman-Mitnik, *J. Mol. Struct.*, 713 (2005) 65.
- [82] N. Khalil, *Electrochim. Acta.*, 48 (2003) 2635.
- [83] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, *Corros. Sci.*, 53 (1997) 617.
- [84] J.H. Henriquez-Roman, L. Padilla-Campos, M.A. Paez, J.H. Zagal, M.A. Rubio, C.M. Rangel, J. Costamangna, G. Cardenas-Iron, *J. Mol. Struct.*, 757 (2005) 1
- [85] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, *Corros Sci.*, 57 (2001) 3
- [86] H. Zhao, X. Zhang, L. Ji, H. Hu, Q. Li, *Corros. Sci.*, 83 (2014) 261.
- [87] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 734.
- [88] S. Martinez, *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2002) 97.
- [89] K. Zhang, B. Xu, W. Yang, X. Yin, Y. Liu, Y. Chen, *Corros. Sci.*, 90 (2015) 284.
- [90] D. Majumdar, *Int. J. Chem. Stud.*, 4 (2016) 30.
- [91] K.F. Khaled, M.M. Al-Qahtani, *Mater. Chem. Phys.*, 113 (2009) 150.
- [92] Z. Zhang, N. Tian, X. Li, L. Zhang, L. Wu, Y. Huang, *Appl. Surf. Sci.*, 375 (2015) 845.
- [93] N. Khalil, *Electrochim. Acta.*, 48 (2003) 2635.
- [94] G. Bereket, E. Hur, C. Ogretir, *J. Mol. Struct.*, 578 (2002) 79.
- [95] K.F. Khaled, K. Babic-samaradzija, N. Hackerman, *Electrochim. Acta.*, 50 (2005) 2515.
- [96] K.F. Khaled, K. Babic-samaradzija, N. Hackerman, *Appl. Surf. Sci.*, 240 (2005) 327.
- [97] A.Y. Musa, R.T.T. Jalgham, A.B. Mohamad, *Corros. Sci.*, 56 (2012) 176.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le travail que nous avons réalisé dans cette thèse s'articule autour de deux étapes consécutives.

La première étape décrit la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés bases de Schiff le (E)-1-(((2-amino-4-méthylphényl) imino)méthyl)naphthalen-2-ol (L1), 1,1'-((1E, 1'E)-((4-méthyl-1,2-phénylene)bis (azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(naphthalen-2-ol) (L2), (E)-N1-(4-(diméthyl amino)benzylidene)-4-méthylbenzene-1,2-diamine (L3) et 4-(1-(4-(diméthylamino)benzyl)-5-méthyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-N,N-diméthylaniline (L4) et deux complexes métalliques de Cu (II). Ces composés ont été caractérisés et identifiés au moyen des méthodes physicochimiques habituelles comme l'UV-vis, l'IR, la RMN¹H et l'analyse élémentaire. Ces composés présentent un certain nombre de caractéristiques, notamment la présence des électrons π délocalisés du cycle aromatique et des hétéros atomes tels que l'atome d'azote et d'oxygène.

La deuxième étape consiste à déterminer l'efficacité inhibitrice de ces nouveaux inhibiteurs organiques (L1, L2, L3 et L4) et du complexe métallique de Cu (II) (L2Cu) sur la tenue à la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu acide chlorhydrique 1 M et sulfurique 0,5 M par des méthodes gravimétriques et électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation potentiostatique) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Cette étude a conduit aux résultats suivants:

Ces bases de Schiff sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier au carbone X48 en milieu acide, même à très basses concentrations. Ces inhibiteurs sont plus efficaces en milieu HCl 1 M qu'en milieu H₂SO₄ 0,5 M et leur action inhibitrice dépend de leur concentration et de la substitution sur le cycle aromatique. L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que L1 est l'inhibiteur le plus efficace et son efficacité inhibitrice est de l'ordre de 97 % pour une concentration optimale égale à $7,5 \times 10^{-5}$ M dans HCl 1M et elle évolue dans le sens suivant : L1 > L2 > L3 > L4. Cette évolution est due à l'effet de la nature des substituants dans chaque composé.

L'efficacité inhibitrice du complexe L2Cu est supérieure à celle de son ligand L2.

Les efficacités inhibitrices, obtenues à partir des mesures d'impédance électrochimique, des mesures de polarisation et de perte de poids sont en bon accord.

Les courbes de polarisation montrent que les inhibiteurs L1, L2, L3, L4 et L2Cu sont des inhibiteurs mixtes dans les deux milieux.

Les spectres d'impédance électrochimique pour les quatre inhibiteurs et le complexe de Cu(II) du ligand L2 (L2Cu) montrent que la résistance de transfert de charge croît avec l'augmentation de la concentration au moment où la capacité de la double couche diminue. Ceci est assigné à l'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'acier qui provoque un blocage du transfert de charge à la surface de l'électrode.

L'adsorption de ces composés bases de Schiff (L1, L2, L3, L4 et L2Cu) sur la surface de l'acier au carbone X48 suit l'isotherme de Langmuir dans les deux milieux étudiés.

L'étude de l'effet de la température sur l'évolution de l'efficacité inhibitrice des composés L1-L4 a été menée dans l'intervalle 25 à 50 °C. Le pouvoir inhibiteur de ces ligands décroît avec la température dans la gamme étudiée.

Les résultats ont montré que tous les inhibiteurs sous investigation sont efficaces dans l'intervalle de température exploré. Par ailleurs, les valeurs des énergies apparentes d'activation ont permis de conclure que lorsque la température augmente les énergies d'activation en présence d'inhibiteurs augmentent ce qui confirme la nature physisorption de l'adsorption de ces composés sur la surface du matériau testé à température élevée.

Les données thermodynamiques obtenues pour les quatre composés, montrent une chimisorption et physisorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique. Dans les deux milieux acides, chlorhydrique et sulfurique.

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

Le calcul des enthalpies d'activation ΔH_a° reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier au carbone X48.

Enfin, une corrélation entre l'efficacité inhibitrice issue des différentes méthodes et la structure moléculaire des inhibiteurs testés a été établie en faisant appel au calcul de la quantique des différents paramètres. Les résultats obtenus montrent effectivement que plus le gap d'énergie ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) est faible plus l'inhibiteur est efficace. Aussi, le calcul du moment dipolaire montre que l'efficacité élevée correspond à des composés ayant un moment plus élevé.

Il est souhaitable que cette étude soit poursuivie en faisant appel aux techniques de caractérisation de surface et ceci afin de vérifier la nature de l'adsorption des composés testés sur la surface du métal par Microscopie Electronique à balayage MEB.

Résumé

Ce travail décrit la synthèse et la caractérisation par différents méthodes de nouveaux ligands bases de schiff L1, L2, L3 et L4 et des complexes métalliques de Cu (II). L'étude de l'inhibition de l'acier au carbone X48 en milieu acide chlorhydrique 1M et sulfurique 0.5 M par ces composés a été étudiée en utilisant les mesures de pertes de poids, l'impédance électrochimique et les courbes de polarisations. L'emploi des inhibiteurs est une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion, en particulier en milieu acide. Ces ligands agissent par adsorption sur la surface de l'acier, cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Les ligands base de Schiff sont de bons candidats pour cet usage.

Mots clés: Base de Schiff, Inhibiteur de corrosion, Acier, Acide.

Summary

The aim of this work is the synthesis of new ligands Schiff base L1, L2, L3, L4 and these characterisation using different methods and their metal complexes of Cu (II). The study of the corrosion inhibition of carbon steel X48, in hydrochloric acid 1 M and sulfuric acid 0,5 M medium by these compounds has been studied using weight loss measurements, electrochemical impedance spectroscopy and polarisation curves. The use of inhibitors is one of the most practical methods for the protection of metals against corrosion, especially in acidic media. These ligands act by adsorption on the surface of the steel, this adsorption follows the Langmuir isotherm. Schiff base ligands are good candidate for this use.

Keywords: Schiff base, Inhibitor of corrosion, Steel, Acid.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تركيب و لقواعد شيف جديدة L1, L2, L3, L4 و معقداتها ، ودراستها بمختلف التقنيات. تحت دراسة فعالية تثبيط تاكل الفولاذ في وسط من حمض الكلور (1 مول/ل) و وسط حمض الكبريت (0.5 مول/ل) بواسطة هذه المركبات و ذلك بتطبيق تقنية الطريقة الوزنية (نقصان الكتلة) و منحنيات الاستقطاب، مطياف الممانعة الكهروكيميائية. استعمال المثبطات هي إحدى الطرق المستعملة لحماية المعادن من التاكل، خصوصا في الوسط الحمضي. كما تم تبيان ادمصاص هذه القواعد المدروسة على سطح الفولاذ، هذا الادمصاص يخضع لمنحنى لانغمير.

كلمات المفتاح : قاعدة شيف، مثبطات التآكل , فولاذ , حمض.