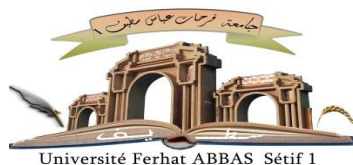


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Electrochimie des Matériaux

Par

M^{elle} : RIKOUH Rahma Amina

THÈME

Synthèse et étude de l'effet anti corrosif d'une série de bases de Schiff symétrique sur acier doux

Soutenue le 08/12/2020 devant le Jury:

| | | | |
|-----------------|------------|------------------------------|--------------------|
| ZOUAOUI Ahmed | Professeur | Univ. Ferhat Abbas Sétif 1 | Président |
| DOUADI Tahar | Professeur | Univ. Ferhat Abbas Sétif 1 | Directeur de thèse |
| MAKHLOUFI Laid | Professeur | Univ. A.Mira Bejaia | Examineur |
| MOUATS Chaabane | Professeur | Univ. Mentouri Constantine 1 | Examineur |
| LAGHRIB Souad | M.C.A. | Univ. Ferhat Abbas Sétif 1 | Examinatrice |
| HAMANI Hanane | M.C.A | Univ. Saad Dahleb Blida 1 | Invité |

Remerciements

Le seul moyen de se délivrer d'une tentation, c'est d'y céder paraît-il ! Alors je remercie tout d'abord *Allah* qui nous a donné de la volonté et du courage pour réaliser ce travail, en espérant qu'il sera utile et en plus j'y cède en disant en grand Merci aux personnes qui ont cru en moi et qui m'ont permis d'arriver au bout de cette thèse.

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

Je voudrais remercier le Professeur TAHAR DOUADI, mon directeur de thèse, de m'avoir permis de faire ma recherche au sein de son équipe. Je suis très reconnaissante de sa disponibilité, de son soutien et de l'attention qu'elle a portée à mon travail malgré ses nombreuses charges. Sa compétence, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris. Ils ont été et resteront des moteurs de mon travail de chercheur.

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

Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur ZOUAOUI Ahmed, Professeur à l'UFA Sétif, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur MAKHLOUFI Laid, Professeur à l'université de A.Mira Bejaia, MOUATS Chaabane, Professeur à l'université de Mentouri Constantine 1, ainsi qu'à Madame LAGHRIB Souad, M.C.A. à l'UFA Sétif 1, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu me porter en acceptant d'être examinateurs de ce travail.

J'exprime de vifs remerciements au Dr. HAMANI Hanane et Dr .BENABID Sonia pour leur aide et leurs précieux conseils qui m'ont beaucoup aidé à améliorer ce travail.

Mes sincères remerciements vont aussi à tous les membres de laboratoire, mes collègues et mes amis surtout K .Douadi , I. Benmmohamad .

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adres se toute mon affection à ma famille (mes très chères parents, mes soeurs et mes frères) et ma tante Hamam et mes cousines Souhir et Salsabil et ma sœur Warda.

Dédicace

*« DIEU tout puissant merci pour le pouvoir et le courage que vous
m'avez donné pour Compléter ce travail*

Je dédie ce modeste travail à :

*Les personnes les plus chers du monde, et les plus chers de mon
cœur pour leurs : confiance, et couragement, patience et Sacrifice
toute au long de ma vie pour me voir réussir.*

*Pour leur intérêt qui n'ont jamais cesse de porter a mes études et
leurs sacrifices : mes parents*

A mon très cher frères : Abd Arahime, Abd Alkodous

A mes très chères sœurs : Warda, Amel, Wafa

Mon cher oncle : NADJI

Mes chères tante : warida et soaad

Et TOUS Ma famille RIKKOUH

RAHMA AMINA

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau II.1: Composition chimique de l'acier doux étudié | 43 |
| Tableau III.1 : Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H, N et S) des bases de Schiff BS ₁ etBS ₂ | 47 |
| Tableau III.2 : Les paramètres de corrosion de l'acier XC48 dans une solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des composés BS ₁ et BS ₂ obtenus par gravimétrie après 24 heures d'immersion | 53 |
| Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1 M sans et avec addition de différentes concentrations de BS ₁ et BS ₂ | 59 |
| Tableau III.4 : Paramètres électrochimique de l'acier XC48 dans HCl 1 M, avant et après addition de différentes concentrations des composés bases de Schiff BS ₁ et BS ₂ | 64 |
| Tableau III. 5 : Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ à 2.5×10^{-3} et 5×10^{-3} M respectivement de l'acier XC48 dans HCl 1M | 68 |
| Tableau III.6 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M avant et après addition de l'inhibiteur BS ₁ à différentes températures | 75 |
| Tableau III.7 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M avant et après addition de l'inhibiteur BS ₂ à différentes températures | 74 |
| Tableau III.8 : Paramètres d'activation du processus de corrosion de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et présence de différentes concentrations des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ | 78 |
| Tableau III.9 : Valeurs du coefficient R ² des modèles d'adsorption l'acier dans HCl en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ à différentes concentrations | 85 |
| Tableau III.10 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ sur l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M à différentes températures | 88 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau III.11 : Données AFM de rugosités des surfaces de l'acier X48 en milieu HCl 1M en absence et en présence de BS1..... | 92 |
| Tableau III.12 : Paramètres quantiques calculés des composés base des schiff BS1 et BS2 | 100 |
| Tableau IV.1 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de BS ₂ pour la corrosion de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M..... | 109 |
| Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M, avant et après addition de différentes concentrations de BS2 | 110 |
| Tableau IV.3 : Les paramètres électrochimiques des composés bases de Schiff BS ₁ et BS ₂ en milieu HCl 1M et H ₂ SO ₄ 0.5 M respectivement | 111 |
| Tableau IV.4 : Les paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M pour BS ₁ et H ₂ SO ₄ 0.5M pour BS ₂ sans et avec addition de différentes combinaisons : BS ₁ ou BS ₂ + halogénure de potassium | 113 |
| Tableau IV.5 : Les paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M et H ₂ SO ₄ 0.5M sans et avec addition de différentes concentrations de KI..... | 115 |
| Tableau IV.6 : Paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M et HCl 1M, avant et après addition de différentes concentrations de KI..... | 117 |
| Tableau IV.7 : Paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans HCl 1M et H ₂ SO ₄ 0.5M avec addition des inhibiteurs (BS1, BS2) et KI à différentes rapports | 119 |
| Tableau IV.8 : Paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans HCl 1M et H ₂ SO ₄ 0.5M avec addition des inhibiteurs (BS ₁ , BS ₂) et KI à différentes rapports | 121 |
| Tableau IV.9 :Paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans HCl 1M et H ₂ SO ₄ 0.5M avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs BS ₁ , BS ₂ pour un rapport [KI]/[inhibiteur]=5/5 | 123 |
| Tableau IV.10 : Paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans HCl 1M et H ₂ SO ₄ 0.5M avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs BS1, BS2 pour un rapport [KI]/[inhibiteur]=5/5 | 125 |
| Tableau IV.11 : Paramètres de synergie pour différentes concentrations de BS1 et BS2.... | 128 |
| Tableau IV.12 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes vitesses de rotation | 132 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau IV.13 : Paramètres d'impédance électrochimique à différentes vitesses de rotation pour l'acier XC48 en absence et en présence de l'inhibiteur BS1 2.5×10^{-3} M à différentes vitesses de rotation dans HCl 1 M | 136 |
| Tableau IV.14 : Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation pour différentes concentrations et à une vitesse de rotation $\Omega = 500$ tr/mn de BS1 pour la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M..... | 138 |
| Tableau IV.15 : Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour différents concentrations et à une vitesse de rotation $\Omega = 500$ tr/mn d'inhibiteur BS1 pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M à 25°C..... | 139 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : La réaction de formation des imines..... | 4 |
| Figure I. 2 : Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ;(4) Adsorption en multicouche | 13 |
| Figure I. 3: Produits en acier doux | 17 |
| Figure II.1: Une polisseuse | 29 |
| Figure II.2: Une balance | 29 |
| Figure II.3 : Polissage des pièces | 29 |
| Figure II.4: Les échantillons | 29 |
| Figure II.5 : Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique | 32 |
| Figure II.6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel ... | 33 |
| Figure II.7 : Principe physique de l'impédancemétrie | 34 |
| Figure II.8: Graphe de Nyquist (réaction avec transfert de charge pure)..... | 35 |
| Figure II.9 : Représentation de Nyquist d'impédance électrochimique dans le cas d'un transfert de charge de matière (a) et leur circuit équivalent (b)..... | 36 |
| Figure II.10: Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance | 37 |
| Figure II.11: Représentation de Bode..... | 37 |
| Figure II.12 : Circuit équivalent de Randles d'une interface électrochimique simple (corrosion avec formation d'un oxyde protecteur)..... | 38 |
| Figure II.13 : Montage expérimental d'un Gamry Instrument Potentiostat / Galvanostat ZAR (référence 3000)..... | 42 |
| Schéma III.1 : Procédure de la synthèse du composé BS ₁ | 45 |
| Schéma III.2 : Procédure de la synthèse du composé BS ₂ | 46 |
| Figure III.1 : Spectre IR de la base de Schiff BS ₁ | 47 |
| Figure III.2 : Spectre IR de la base de Schiff BS ₂ | 48 |

| | |
|--|----|
| Figure III.3 : Spectre UV-visible de la base de Schiff BS ₁ | 49 |
| Figure III.4 : Spectre UV-visible de la base de Schiff BS ₂ | 49 |
| Figure III.5 : Spectre RMN H ¹ de C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S (BS ₁)..... | 50 |
| Figure III.6 : Spectre RMN H ¹ de C ₃₀ H ₃₀ N ₄ S (BS ₂)..... | 50 |
| Figure III.7 : Spectre RMN C ¹³ de C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S (BS ₁)..... | 51 |
| Figure III.8 : Spectre RMN C ¹³ de C ₃₀ H ₃₀ N ₄ S (BS ₂)..... | 51 |
| Figure III.9 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur BS ₁ | 54 |
| Figure III.10 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur BS ₂ | 54 |
| Figure III.11 : Potentiel en circuit ouvert OCP de l'acier XC48 sans et avec l'addition de différentes concentrations du composé BS ₁ | 55 |
| Figure III.12 : Potentiel en circuit ouvert OCP de l'acier XC48 sans et avec l'addition de différentes concentrations du composé BS ₂ | 55 |
| Figure III.13 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteur BS ₁ | 56 |
| Figure III.14 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteur BS ₂ | 57 |
| Figure III.15 : Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'inhibiteur BS ₁ | 60 |
| Figure III.16 : Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'inhibiteur BS ₂ | 61 |
| Figure III.17 : Diagrammes de Bode de l'acier XC48 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur SB ₁ | 62 |
| Figure III.18 : Diagrammes de Bode de l'acier XC48 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur SB ₂ | 62 |
| Figure III.19 : Circuit équivalent à l'interface électrochimique acier /HCl 1M + (BS ₁ ou BS ₂) | 63 |
| Figure III.20 : Variation de l'efficacité inhibitrice du composé base de Schiff BS ₁ en fonction de sa concentration dans HCl 1M obtenue par les trois méthodes d'étude..... | 66 |

| | |
|---|----|
| Figure III.21 : Variation de l'efficacité inhibitrice du composé base de Schiff BS ₂ en fonction de sa concentration dans HCl 1M obtenue par les trois méthodes d'étude..... | 66 |
| Figure III. 22 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M en fonction du temps d'immersion en absence et en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ | 67 |
| Figure III.23 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'inhibiteur BS ₁ dans HCl 1M | 67 |
| Figure III. 24 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'inhibiteur BS ₂ dans HCl 1M | 69 |
| Figure III.25 : Coubes de polarisation obtenus pour l'acier XC48 dans la solution HCl 1M en à différentes températures | 70 |
| Figure III.26 : Coubes de polarisation obtenus pour l'acier XC48 dans la solution HCl 1M en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur BS ₁ à différentes températures..... | 71 |
| Figure III.27 : Coubes de polarisation obtenus pour l'acier XC48 dans la solution HCl 1M en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur BS ₂ à différentes températures..... | 71 |
| Figure III.28 : Variation de la densité de courant de corrosion de l'acier XC48 dans HCl1M en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur BS ₁ à différentes températures | 75 |
| Figure III.29 : Variation de la densité de courant de corrosion de l'acier XC48 dans HCl1M en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur BS ₂ différentes températures | 76 |
| Figure III.30 : Diagramme d'Arrhenius de la densité de courant de corrosion de d'acier au carbone dans le milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur BS ₁ | 77 |
| Figure III.31 : Diagramme d'Arrhenius de la densité de courant de corrosion de d'acier au carbone dans le milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur BS ₁ | 77 |
| Figure III.32 : Variation de $\ln (i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour BS ₁ | 80 |
| Figure III.33 : Variation de $\ln (i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour BS ₂ | 80 |
| Figure III.34 : Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ à différentes concentrations..... | 82 |

| | |
|--|----|
| Figure III.35 : Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ à différentes concentrations | 82 |
| Figure III.36 : Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M 1M en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ à différentes concentrations | 83 |
| Figure III.37 : Isothermes d'adsorption de Flory Huggins de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ à différentes concentrations | 83 |
| Figure III.38 : Isothermes d'adsorption de Freundlich de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ à différentes concentrations | 84 |
| Figure III.39 : Isothermes d'adsorption de El-Alwado de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ à différentes concentrations | 84 |
| Figure III. 40 : Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur BS ₁ à différentes températures..... | 85 |
| Figure III. 41 : Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur BS ₂ à différentes températures..... | 86 |
| Figure III.42 : Variation de ΔG_{ads}° en fonction de la température de l'inhibiteur BS ₁ | 87 |
| Figure III.43 : Variation de ΔG_{ads}° en fonction de la température de l'inhibiteur BS ₂ | 87 |
| Figure III. 44 : Micrographie (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 72 h d'immersion optimales | 90 |
| Figure III.45 : Image AFM illustrées en 2D (gauche) et 3D (droite) de la surface de l'acier XC48 : (A)Acier XC48 avant l'immersion dans HCl 1M, (B) Après 72 h d'immersion dans HCl 1M, (C) Après 72 h d'immersion dans: 2.5×10^{-3} M BS ₁ + HCl 1M..... | 91 |
| Figure III. 46 : Les spectres UV-visible de la solution 1 M de HCl en présence de 2.5×10^{-3} M Pour BS ₁ et 5×10^{-3} M pour BS ₂ avant immersion (noire) et après 3 jours d'immersion dans l'acier (rouge)..... | 93 |
| Figure III.47 : Structures optimisées des bases de Schiff BS ₁ et BS ₂ | 97 |
| Figure III.48 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires des bases de Schiff BS ₁ et BS ₂ neutre calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p)..... | 98 |
| Figure III.49 : La distribution des charges Mulliken des bases de Schiff BS ₁ et BS ₂ ,calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p)..... | 99 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.1 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M sans et avec addition de différentes concentrations de BS ₂ | 108 |
| Figure IV.2 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur BS ₂ | 110 |
| Figure IV.3 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes combinaisons : BS ₁ + halogénure de potassium | 112 |
| Figure IV.4 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M sans et avec addition de différentes combinaisons : BS ₂ + halogénure de potassium | 112 |
| Figure IV.5 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de KI..... | 114 |
| Figure IV.6 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M sans et avec addition de différentes concentrations de KI..... | 114 |
| Figure IV.7 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations de KI | 116 |
| Figure IV.8 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M à différentes concentrations de KI | 116 |
| Figure IV.9 : Polarisation potentiodynamique de l'acier XC48 dans HCl 1M avec addition de BS ₁ et KI à différents rapports | 118 |
| Figure IV.10 : Polarisation potentiodynamique de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M avec addition de BS ₂ et KI à différents rapports..... | 118 |
| Figure IV.11 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M avec addition de BS ₁ et KI à différents rapports..... | 120 |
| Figure IV.12 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M avec addition de BS ₂ et KI à différents rapports..... | 120 |
| Figure IV.13 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M avec addition de différentes concentrations du rapport [KI] / [BS ₁]=5/5 | 122 |
| Figure IV.14 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M avec addition de différentes concentrations du rapport [KI] / [BS ₂]=5/5 | 123 |
| Figure IV.15 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M avec addition de différentes concentrations du rapport [KI]/[BS ₁]=5/5 | 124 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.16 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 0.5M avec addition de différentes concentrations du rapport [KI]/[BS ₂]=5/5 | 124 |
| Figure IV.17 : Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de BS ₁ , KI et du mélange BS ₁ +KI | 126 |
| Figure IV.18 : Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H ₂ SO ₄ 0.5M en présence de BS ₂ , KI et du mélange BS ₂ +KI | 126 |
| Figure IV.19 : Représentation schématique de l'effet du KI sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu 1M HCl | 129 |
| Figure IV.20 : Courbes de polarisation de la corrosion d'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur BS ₁ 2.5×10 ⁻³ M à différentes vitesses de rotation..... | 131 |
| Figure IV.21 : Le potentiel de corrosion de l'acier XC48 dans la solution HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur SB ₁ 2.5×10 ⁻³ M à différentes vitesses de rotation | 132 |
| Figure IV.22 : Evolution de la densité de courant de corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur BS ₁ à différentes vitesses de rotation..... | 133 |
| Figure IV.23 : Evolution de la densité du courant cathodique en fonction de la vitesse de rotation..... | 134 |
| Figure IV.24 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes vitesses de rotation | 135 |
| Figure IV.25 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur BS ₁ 2.5×10 ⁻³ M à différentes vitesses de rotation | 135 |
| Figure IV.26 : Courbes de polarisation obtenues pour l'acier XC48 après 30 minutes d'immersion dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur BS ₁ , Ω = 500 tr/mn.. | 137 |
| Figure IV.27 : Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur BS ₁ , Ω = 500 tr/mn | 139 |
| Figure IV.28 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence de BS ₁ à une vitesse de rotation Ω= 500 tr/mn | 140 |

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction générale..... | 1 |
| Références..... | 3 |
| Chapitre I : étude bibliographique | |
| I.1. Généralités sur les bases de Schiff..... | 4 |
| I.1.1.Définition | 4 |
| I.1.2.Quelques applications des bases de Schiff | 4 |
| I.2. Généralités sur la corrosion..... | 5 |
| I.2.1. Définition | 5 |
| I.2.2. Les types de corrosion | 5 |
| I.2.3. Classification des différentes formes de corrosion..... | 6 |
| I.2.3 .1. Corrosion uniforme..... | 6 |
| I.2.3.2. Corrosion localisée | 6 |
| I.2.4. Les facteurs influents sur la corrosion..... | 7 |
| I.2.5. Protection contre la corrosion | 7 |
| I.2.5.1.Applications de revêtements | 8 |
| I.2.5.2. Emploi d'alliage passivable | 8 |
| I.2.5.3.Protection par inhibition | 8 |
| I.3. Protection et lutte contre la corrosion..... | 8 |
| I.3.1.Définition | 8 |
| I.3.2. Utilisations industrielles courantes..... | 8 |
| I.3.3. Propriétés des inhibiteurs..... | 9 |
| I.3.4. Classes des inhibiteurs..... | 9 |
| I.3.4.1. Selon leur composition chimique | 10 |
| I.3.4.2. Selon la nature électrochimique du processus..... | 10 |

Sommaire

| | |
|--|----|
| I.3.4.3. Selon leur mode d'action | 11 |
| I.4. Inhibition de la corrosion en milieu acide..... | 12 |
| I.4.1. Facteurs influençant l'adsorption d'inhibiteur..... | 13 |
| I.4.1.1. Structure moléculaire des inhibiteurs | 13 |
| I.4.1.2. Influence de la densité électronique | 14 |
| I.4.1.3. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur | 14 |
| I.5. Généralités sur les aciers | 16 |
| I.5.1. Introduction..... | 16 |
| I.5.2. Les différents types d'aciers | 17 |
| I.5.3. Les applications de l'acier doux..... | 17 |
| I .6. Etude bibliographique sur les inhibiteurs utilisés dans le milieu acide..... | 18 |
| Références..... | 24 |

Chapitre II : Méthodes d'étude et expérimentales

| | |
|--|----|
| II. Méthodes et conditions expérimentales..... | 27 |
| II.1. Méthodes d'étude | 27 |
| II.1.1. Méthodes d'analyses | 27 |
| II.1.1.1. Spectroscopie infrarouge (IR)..... | 27 |
| II.1.1.2. Spectroscopie d'absorption ultraviolette visible (UV-vis) | 27 |
| II.1.1. 3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) | 27 |
| II.1.1.4. Analyse élémentaire | 29 |
| II.1.1.5. Chromatographie sur couche mince (CCM)..... | 29 |
| II.1.1.6. Point de fusion | 29 |
| II.1.2. Techniques expérimentales..... | 29 |
| II.1.2.1. Mesures de perte de masse (gravimétrie) | 29 |
| II.1.2.1.1. Protocole de la mesure gravimétrique | 29 |
| II.1.2.2. Méthodes électrochimiques | 30 |
| II.1.2.2.1. Les courbes de polarisation (Méthode électrochimique stationnaire) | 31 |

Sommaire

| | |
|---|----|
| II.1.2.2.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) (Méthodes électrochimique transitoires) | 34 |
| II.1.2.2.2.1.Formes de diagramme d'impédance (Nyquist) : | 35 |
| II.1.2.2.2.2.Diagramme de Bode. | 37 |
| II.1.2.2.2.3.Circuit équivalent. | 37 |
| II.1.3. Analyses de surface | 39 |
| II.1. 3.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) | 39 |
| II.1.3.2. La Microscopie à Force Atomique (AFM) | 40 |
| II.2.Condition expérimentale et matériels | 40 |
| II.2.1.Matériau, Matériels et Produits chimiques nécessaires..... | 40 |
| II. 2.1.1.Matériau | 40 |
| II. 2.1.2. Matériels utilisés | 40 |
| II. 2.1.3. Les Produits chimiques | 41 |
| II.2.1.4. Préparation des échantillons | 41 |
| II. 2.1.5. Préparation des solutions | 41 |
| II.2.2.Conditions expérimentales | 41 |
| II.2.2.1.Méthodes électrochimique | 41 |
| II.2.1.2. méthode d'analyse..... | 41 |
| Références | 44 |
| Chapitre III : Synthèse , caractérisation et étude de l'efficacité inhibition de BS1 et BS2 sur la corrosion d'acier XC48 en milieu HCl 1M | |
| III.1. Synthèse et caractérisation spectroscopique des bases de Schiff | 45 |
| III.1.1. Synthèse des bases de Schiff..... | 45 |
| III.1.2. Caractérisation spectroscopique des composés BS ₁ et BS ₂ | 46 |
| III.2. Etude expérimentale et théorique de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 dans le milieu HCl 1M par les composés bases de Schiff BS ₁ et BS ₂ | 52 |
| III.2.1.Etude expérimentale | 52 |

Sommaire

| | |
|---|-----|
| III.2.1.1.Effet de concentration | 52 |
| III.2.1.1.1. La gravimétrie | 52 |
| III.2.1.1.2. Mesures Chronopotentiométriques..... | 55 |
| III.2.1.1.3. Les courbes de polarisation..... | 56 |
| III.2.1.1.4. Diagrammes d'impédance | 60 |
| III.2.1.2. Effet du temps | 67 |
| III.2.1.3. Effet de la température | 70 |
| III.2.1.3.1. Les paramètres d'activation | 76 |
| III.2.1.3.2. Isothermes d'adsorption..... | 81 |
| III.2.1.4. Analyse de la surface..... | 89 |
| III.2.1. 4.1. Etude de la surface du métal par microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 89 |
| III. 2.1.4.2. Microscopie à force atomique AFM..... | 90 |
| III.2.1.5. Spectroscopie UV- visible | 92 |
| III.2.2. Etude théorique..... | 93 |
| III.2.2.1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO | 96 |
| III.2.2.2. Calcul des charges atomiques de Mulliken | 98 |
| III.2.2.3.Comparaison entre la forme neutre et la forme protonée des molécules inhibitrices | 100 |
| Références | 102 |

Chapitre IV: L'effet synergétique des halogénures et l'effet hydrodynamique sue l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide par BS1 et BS2

| | |
|---|-----|
| IV.1. L'effet synergique des halogénures sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide par les composés bases de Schiff..... | 108 |
| IV.1.1. Influence de la concentration de BS2 dans H ₂ SO ₄ 0.5M | 108 |
| IV.1.2. Etude de l'effet synergique | 111 |

Sommaire

| | |
|--|-----|
| IV.1.2.1. L'effet de la concentration des halogénures..... | 118 |
| IV.1.2.2. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide par les ions iodures | 113 |
| IV.1.2.2.1. L'effet de la concentration de KI | 113 |
| IV. 1.2.2.2. Effet de synergie du mélange des composés : bases de Schiff et KI.... | 117 |
| IV.1.2.2.3. L'effet de l'addition du mélange ($[KI] / [inhibiteur] = 5/5$) à différentes concentrations | 122 |
| IV.1.2.2.4. Isotherme d'adsorption..... | 125 |
| IV.1.2.2.5. Paramètres synergiques | 127 |
| IV.1.2.2.6. Explication de l'effet synergique entre les ions iodures et les inhibiteurs étudiés | 128 |
| IV.2. Etude de l'influence de l'hydrodynamique | 129 |
| IV.2.1. L'effet de la vitesse de rotation sur l'efficacité inhibitrice de composé base de Schiff BS ₁ sur l'acier XC48 en milieu HCl 1M | 130 |
| IV.2.1.1.Courbes de polarisation..... | 130 |
| IV.2.1.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique | 134 |
| IV.2.2. Effet de la concentration | 137 |
| IV.2.2.1. Courbes de polarisation | 137 |
| IV.2.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | 138 |
| IV.2.2.3. Isotherme d'adsorption | 140 |
| Références | 141 |
| Conclusion générale et perspectives | 145 |

Introduction générale

Introduction générale

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, 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.

Aujourd'hui, l'acier a pris une place prépondérante dans notre vie. En effet, grâce à son bas coût de fabrication, ses bonnes propriétés mécaniques et thermiques, ce matériau se trouve sous différentes formes et tailles, pour des applications nombreuses et variées : l'industrie du pétrole et du gaz, l'industrie automobile...etc.

Cependant, l'acier est sujet au problème de corrosion et les conséquences sont importantes dans les industries : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions, sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. On comprend alors l'intérêt de développer des méthodes anti-corrosion efficaces pour résoudre ces problèmes.

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément repart, rouille, dépôts bactériens, etc...). D'autre part, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion de métaux. Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et /ou des atomes polaires comme O, N, S et P, sont généralement considérés comme étant des inhibiteurs de corrosion efficaces [1-5].

Les bases de Schiff ont ainsi des propriétés inhibitrices importantes en raison de la présence du groupement ($-C=N-$) [5-7]. Les calculs chimiques quantiques et l'utilisation des simulations dynamiques moléculaires sont des outils utiles et modernes pour étudier l'interaction entre les inhibiteurs et la surface métallique [8-10].

Dans ce travail, nous avons visé la synthèse, la caractérisation de deux nouveaux composés bases de Schiff et l'étude de leurs pouvoirs inhibiteurs de la corrosion de l'acier XC48 en utilisant la méthode de perte de poids ,les méthodes électrochimiques stationnaire et transitoire .

Le manuscrit est subdivisé en 4 chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une mise au point bibliographique sur la synthèse des bases de Schiff et sur l'inhibition de la corrosion.

Le deuxième chapitre résume d'une part les méthodes principales utilisées lors de la synthèse et la caractérisation des molécules synthétisées, et d'autre part les techniques électrochimiques et les conditions expérimentales adoptées pour réaliser ce travail.

Les résultats des études expérimentales et théoriques font l'objet du troisième chapitre. Les résultats que nous présentons dans cette partie se rapportent à :

- L'exposition des résultats de la synthèse et la caractérisation physicochimique des molécules obtenues.
- L'étude théorique de la structure et de la réactivité chimique des bases de Schiff synthétisées en déterminant certaines propriétés caractéristiques des produits obtenus.

Le dernier chapitre vise l'hydrodynamique et l'effet synergétique des halogènes sur le pouvoir anticorrosif des bases de Schiff sur l'acier XC48 en milieu acide par les méthodes électrochimiques.

Le manuscrit est couronné par une conclusion générale qui résume les résultats les plus importants mis en évidence tout en évoquant quelques perspectives.

Références

- [1] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Corros. Sci.79 (2014) 50-58.
- [2] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, Corros.Sci. 88(2014)234-245.
- [3] H. Debab, T. Douadi, D. Daoud, S. Issaadi, S. Chafaa , Int. J. Electrochem. Sci. 13 (2018) 6958 - 6977.
- [4]D .Seifzadeh,V.Valizadeh-Pashabeigh,A.Bezaatpour , Chem.Eng.Commun. 203 (2016)1279-1287.
- [5] D .Seifzadeh,A.Bezaatpour,R.A.Joghani , Chem.Eng.Commun. 24 (2014) 3441-3451.
- [6] S.Issaadi, T .Douadi, S Chafaa , Appl. Surf. Sci. 316 (2014)582-589.
- [7]S.A. Soliman, M.S. Metwally, S.R.Selim, M.A. Bedair, M.A. Abbas, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 4311-4320.
- [8] A.Yurt, B.Duran, H. Dal, Arabian J. Chem.7(2014)732-740.
- [9] H.Ju, X. Li, N.Cao, F.Wang, Y. Liu, Y Li, Corros . Eng .Sci .Techn.53(2018)36-43.
- [10] H. M. A. El-Lateef, Corros.Sci. 92 (2015)104-117.

Chapitre I

Etude

Bibliographique

I.1. Généralités sur les bases de Schiff

I.1.1. Définition

Les bases de Schiff « les imines » connaissent actuellement un développement considérable en chimie thérapeutique et en chimie des polymères. La fonction imine est une fonction plus simple de formule générale R_1 ou $R_2C=NR_3$. Les premières synthèses de ce type de composés « imines » ont été réalisées en 1864 par Schiff [1]. Ils sont obtenus par condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone [2] Figure I.1

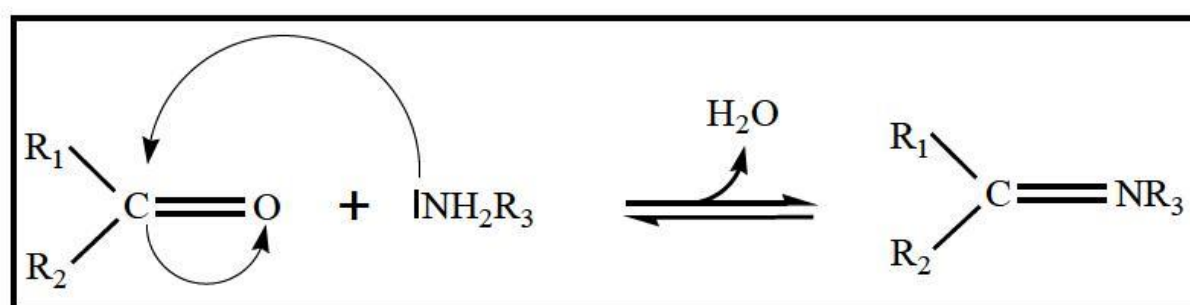


Figure I.1 : La réaction de formation des imines.

On note dans cette réaction que l'élimination de l'eau est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction imine en utilisant comme solvant l'éthanol absolu qui forme un mélange azéotropique avec l'eau permettant le déplacement de l'équilibre vers la formation de l'eau [3].

I.1.3. Quelques applications des bases de Schiff

a) En catalyse

L'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de la fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools, carboxylation des halogénures, oxydation des amines primaires, les phénols et les hydrocarbures [4].

b) En Biologie

Il a été démontré, selon des travaux récents, que les bases de Schiff poly dentâtes sont généralement douées d'activités biologiques très intéressantes. Elles sont utilisées par exemple comme agents antifongiques et antivirale [5].

c) En corrosion

Les bases de Schiff sont également impliquées dans la lutte contre la corrosion (inhibiteurs). L'activité d'inhibition est imputée à la fonction azométhine (C=N) et ce par le biais des doublets électroniques qui assurent le ralentissement de la vitesse de corrosion. La flexibilité de ces substances et la possibilité de modifier systématiquement leurs structures sont les principales propriétés de choix [6]. La quantification de l'effet inhibiteur de ce genre d'activité se réalise souvent en appliquant les isothermes d'adsorption.

I.2. Généralités sur la corrosion

I.2.1. Définition

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. La corrosion affecte tous les métaux ainsi que les polymères et les céramiques. La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [7]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : Elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés en le rendant inutilisable pour une application prévue. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion, citons à titre d'exemple l'anodisation de l'aluminium qui est une oxydation de la surface du métal pour former un film d'oxyde décoratif qui le protège de la corrosion atmosphérique.

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion : chimique, électrochimique ou bactérienne.

I.2.2. Les types de corrosion

a. Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air est une corrosion chimique.

b. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissout. Elle apparaît chaque fois

qu'il y a hétérogénéité dans l'un des constituant de couple formé par le métal et le réactif qui à pour conséquence la formation des piles ou des micropiles, c'est-à-dire des anodes et des cathodes et ceci sur la même partie de la structure métallique [8, 9].

c. Corrosion biochimique

Les microorganismes agissent sur le procédé de corrosion, d'une ou de plusieurs façons [10] :

- 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.2.3. Classification des différentes formes de corrosion

I. 2.3 .1. Corrosion uniforme

La corrosion peut être généralisée sur toute la surface du matériau qui joue le rôle à la fois d'anode et de cathode et on l'appelle corrosion uniforme, soit corrosion localisée dans le cas où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau [11].

I. 2.3.2. Corrosion localisée

Elle représente 95% des formes d'attaque, c'est la forme la plus destructive, elle se manifeste dans le cas où le système présente une inhomogénéité soit du métal, soit du milieu d'applications [12,13].

La corrosion localisée englobe plusieurs classes suivant le type de l'inhomogénéité du système (métal/milieu agressif), nous pouvons subdiviser la corrosion localisée en huit types :

a. La corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

Comme son nom l'indique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. Un des métaux sera oxydé (sites anodiques) tandis que l'autre sera réduit (sites cathodiques). C'est le premier (le moins noble des deux) qui sera corrodé.

b. La corrosion caverneuse

Elle est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage.

c. La corrosion par piqûres

C'est la forme la plus destructive, elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une

ouverture de faible surface. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion.

d. La corrosion sélective

Elle est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

e. La corrosion intergranulaire

C'est une attaque préférentielle des joints de grains du métal. Souvent, il y a une précipitation au niveau du joint de grains.

f. La corrosion érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimie et enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide.

g. La corrosion sous contrainte

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

h. La corrosion fatigue

Elle est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire.

I.2.4. Les facteurs influents sur la corrosion

Le comportement d'un matériau vis-à-vis la corrosion dépend de plusieurs facteurs:

- Facteurs liés au milieu concentration, teneur en oxygène, température, pression, présence de bactéries, du milieu, présence d'écoulement, etc.
- Facteurs liés au matériau structure métallurgique, composition, homogénéité, noblesse du métal, traitement thermique et mécanique, etc.
- Facteurs définissant le mode d'utilisation l'état de surface, la forme des pièces, l'emploi d'inhibiteurs, contraintes, chocs, frottement, etc.
- Facteurs dépendants du temps le vieillissement, les tensions mécaniques et la température.

I.2.5. Protection contre la corrosion

Comme la corrosion est le résultat de l'interaction entre le métal et la solution il sera possible de lutter contre ce phénomène en agissant sur l'un ou l'autre des partenaires, le choix de telle ou telle méthode est dicté par son efficacité dans chaque cas précis ainsi que par les avantages économiques qu'elle procure. Les méthodes de protection contre la corrosion les plus utilisées sont les suivantes :

I.2.5.1. Applications de revêtements

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en trois familles soit:

- Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques,
- Revêtements non métalliques (peintures, matière plastique...),
- Des oxydes protecteurs.

I.2.5.2. Emploi d'alliage passivable

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome et de l'aluminium.

I.2.5.3. Protection par inhibition

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.

I.3. Protection et lutte contre la corrosion

I.3.1. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif" [14].

La définition d'un inhibiteur de corrosion par "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [15].

I.3.2. Utilisations industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

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

- l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.3.3. Propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de propriétés [16], pour cela il doit :

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

I.3.4. Classes des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes façons:

a. Selon leur composition chimique :

- Inhibiteurs organiques
- Inhibiteurs inorganiques (minéraux).

b. Selon la nature électrochimique du processus:

- Inhibiteurs anodiques.
- Inhibiteurs cathodiques.
- Inhibiteurs mixtes [17, 18].

c. Selon leur mode d'action:

- Inhibiteurs d'adsorption.
- Inhibiteurs passivant (ils forment des films de passivation).

I.3.4.1. Selon leur composition chimique

a. Les inhibiteurs organiques

C'est l'utilisation qui est préférée actuellement, en raison d'une faible écotoxicité que celle des inhibiteurs inorganiques ce sont principalement des sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils renferment au moins un atome servant de centre actif susceptible d'échanger des électrons pour se fixer sur le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre [19].

Les inhibiteurs organiques agissent par :

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

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leurs fixations sur le métal, sont :

- Le radical aminé — NH_2
- Le radical mercaptan — SH
- Le radical hydroxyle — OH

b. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{+2} et Zn^{+2} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo- anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [20,21].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome (III) et d'autres cations (Zn^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Sr^{+2} , Al^{+2} , Zr^{+2} , Fe^{+2}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [22].

I.3.4.2. Selon la nature électrochimique du processus

a. Les inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

b. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates,..... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [23].

c. Les inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [24].

I.3.4.3. Selon leur mode d'action

a. Les inhibiteurs passivant

Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteurs. L'inhibiteur s'appelle aussi inhibiteurs «d'interphase». Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [25]. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivant :

- Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène.
- Les ions non oxydants comme (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_3^{-7} , $B_4O_7^{-2}$, $C_6H_5COO^-$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs [26].

b. Les inhibiteurs d'adsorption

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal, sans qu'il n'y ait de réaction [27].

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atome n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. La liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique peut être essentiellement de deux types : la physisorption et la chimisorption.

➤ La 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) [28]. 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 .

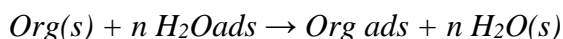
➤ La Chimisorption

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

I.4. Inhibition de la corrosion en milieu acide

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.

D'après Bockris [30], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



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

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal.

Le phénomène peut être mis en évidence par:

- L'étude des isothermes d'adsorption.
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photoélectrons.

I.4.1. Facteurs influençant l'adsorption d'inhibiteur

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances

I.4.1.1. Structure moléculaire des inhibiteurs

On peut trouver un très grand nombre de substances organique comme inhibiteur pour solution acide, c'est le cas des molécules aromatique et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [31].

Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration. Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle) etc.

La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active [32]. (Figure I.2).

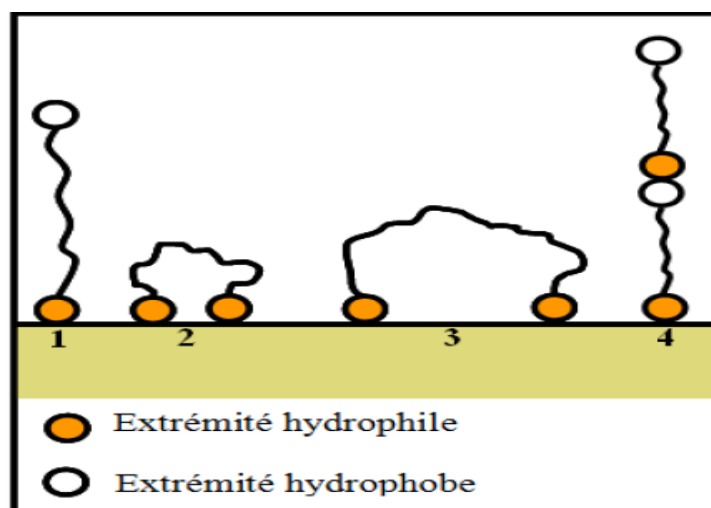


Figure I. 2 : Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique : (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ; (4) Adsorption en multicouche.

I.4.1.2. Influence de la densité électronique

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [33,34]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant: $O < N < S < Se < P$ Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons \bar{e}) ou négativement (cation). Souvent, d'autres facteurs, et plus particulièrement des effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique sur l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

I.4.1.3. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

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

➤ 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 [35]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

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

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

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

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

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

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

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b C_{inh} \quad (I.4)$$

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

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1+bC_{inh}} \quad (I.5)$$

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

L'équation peut être écrite sous deux formes linéaires :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = b C_{inh} \quad (I.6)$$

Où

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (I.7)$$

➤ Isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface [36]. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \quad (I.8)$$

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

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

Cette dernière équation être exprimée sous la forme linéaire :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln K + \frac{1}{f} \ln C_{inh} \quad (I.9)$$

➤ Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante [37,38] :

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta \quad (\text{I.10})$$

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

Pour une valeur positive de a, il y a une forte interaction entre les molécules adsorbées en position verticale [39]. Par contre pour une valeur négative de a, ce qui indique que l'interaction entre les molécules du film formé et la surface hétérogène du métal est plus forte que l'interaction entre les molécules du film lui-même.

D'autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que celui de Freundlich , El-Awady et Flory –Huggins permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est reliée à la concentration de l'inhibiteur par les relations [40, 41] :

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = y \log K_{ads} + y \log C_{inh} \quad \text{El-Awady} \quad (\text{I.11})$$

$$\log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = \log x K_{ads} + x \log(1 - \theta) \quad \text{Flory –Huggins} \quad (\text{I.12})$$

$$\log\theta = \log K_{ads} + z \log C_{inh} \quad \text{Freundlich} \quad (\text{I.13})$$

I.5.Généralités sur les aciers

I.5.1. Introduction

L'acier peut être défini comme un matériau composé essentiellement de fer et présentant d'un certain pourcentage de carbone. Il peut encore contenir d'autres éléments mais de tous ces éléments d'alliage, le carbone a l'effet le plus prononcé sur les propriétés de l'acier. Les propriétés des aciers varient dans de grandes proportions avec la teneur en carbone et avec la teneur en éléments d'apport Ni, Cr, Mn ...etc. D'une façon générale ; les aciers possèdent d'excellentes propriétés.

Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux [42, 43].

I.5.2. Les différents types d'aciers

Les aciers présentent un très grand nombre de nuance différente. On peut classer les divers types d'alliages à base de fer selon leur composition chimique ou selon leur domaine d'utilisation. L'adoption de cette dernière nous permet de recenser quatre familles d'aciers :

- Les aciers au carbone d'usage général
- Les aciers de traitements thermiques, alliés ou non
- Les aciers à outils
- Les aciers inoxydables

I.5.3. Les applications de l'acier doux

L'acier doux est très utilisé dans l'industriel à cause ses propriétés physique et mécaniques par exemple :

- L'acier doux a été largement utilisé dans des conditions différentes dans les industries du pétrole [44, 45].
- Les stations de pompes et les conduites d'eau d'irrigation constituent un investissement lourd à protéger. Les équipements de base sont en **acier doux** qui se corrode au contact des eaux naturelles.

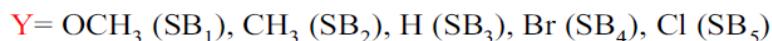
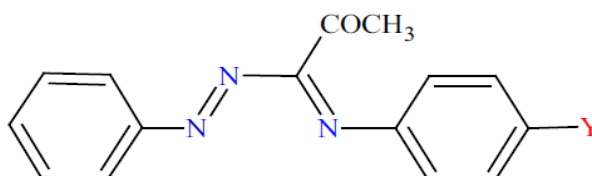


Figure I. 3: Produits en acier doux.

I.6. Etude bibliographique sur les inhibiteurs utilisés dans le milieu acide

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

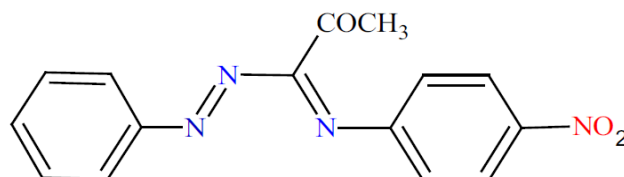
L'effet d'inhibition de la corrosion des nouveaux composés d'azométhine: $\text{PhN}=\text{N}-\text{C}(\text{COCH}_3)=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Y}$ {Y = OCH_3 (SB₁), CH_3 (SB₂), H (SB₃), Br (SB₄) et Y = Cl (SB₅)} sur X38 dans HCl 1 M, a été étudié par **H.Hamani et coll** [46], en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ils ont constaté que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et que ces derniers s'adsorbent sur la surface de l'acier doux selon l'isotherme de Langmuir. Les courbes de polarisation ont montré que ces bases de Schiff fonctionnent comme des inhibiteurs mixtes.



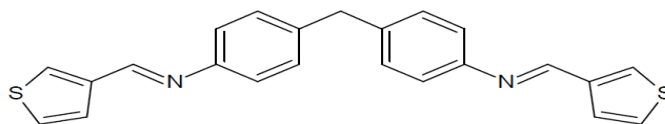
T.Douadi et coll [47] ont étudié l'influence de la température (25-55°C) et les conditions hydrodynamiques (0-2000 tr/mn) sur l'inhibition de la corrosion des mêmes composés azométhine sur l'acier XC38 dans HCl 1 M. Les résultats des mesures électrochimiques montrent que l'efficacité d'inhibition décroît avec l'augmentation de la température et de la vitesse de rotation. Les paramètres d'activation associés et les données thermodynamiques d'adsorption ont été évalués et discutés. Le mécanisme d'inhibition a été déterminé par des mesures de potentiel de charge nulle (PZC). Les morphologies d'attaque de corrosion ont été observées à des conditions stagnantes et hydrodynamiques par microscopie optique et MEB.

Le 1- (4-nitrophényl-imino) -1- (phénylhydrazono) -propan-2-one (NO₂AM) a été étudié par **H.Hamani et coll** [48] en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier XC38 dans HCl 1M par perte de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-visible. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et diminue avec l'augmentation de la température. Les courbes de polarisation ont montré que l'inhibiteur se comporte comme un inhibiteur de type mixte et l'adsorption sur la

surface de XC38 obéit à l'isotherme de Langmuir. Les résultats obtenus à partir des mesures expérimentales et ceux obtenus par les calculs théoriques (DFT) sont en bon accord.

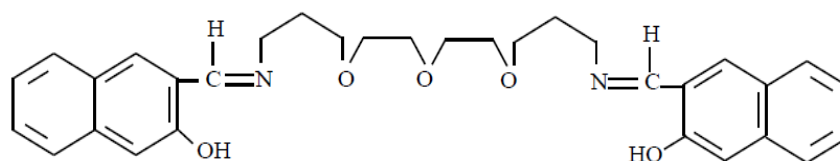


L'effet de l'inhibition d'un nouveau composé base de Schiff : N-(thiophen-3-ylmethylidene)-4-({4-[(E)-(thiophen- 2-ylmethylidene)amin-o]phenyl}m-ethyl)aniline (L) sur la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1 M et H₂SO₄ 1M dans un domaine de température de 25 à 55°C en utilisant la perte de poids , les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique a été étudié par **D. Daoud et coll.** [49]. Ils ont montré que l'efficacité inhibitrice croit avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température et que l'adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir dans les deux milieux corrosifs étudiés.

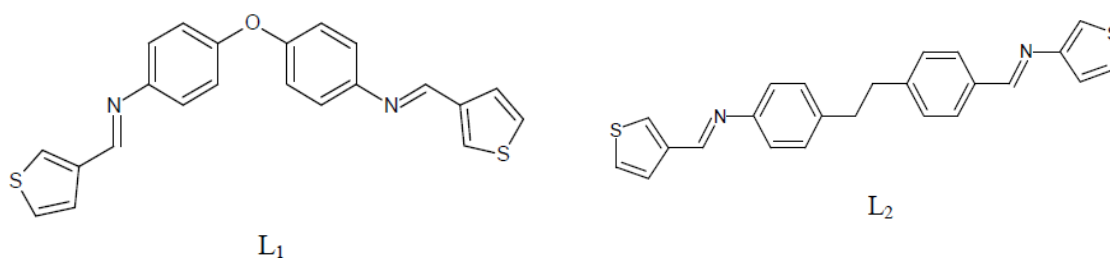


L

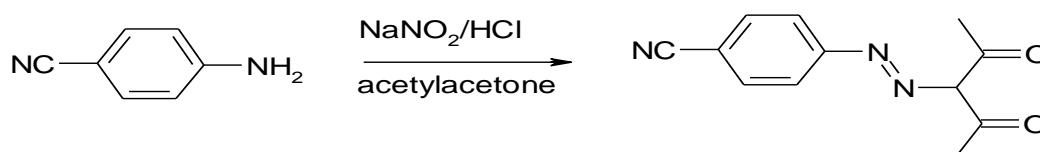
Une nouvelle base de Schiff à savoir 1, 13-bis - [(2-hydroxynaphtaldéhyde) 4, 7, 10-trioxatridécane diimine] (HNTTD) a été synthétisée par **S.Benabid et coll** [50]. L'étude de son comportement d'inhibition à la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M par méthodes électrochimique et théoriques a montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Les courbes de polarisation indiquent que le composé étudié agit en tant qu'inhibiteur mixte en s'adsorbant sur la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir. L'effet de la structure moléculaire sur l'efficacité de l'inhibition de la corrosion a été étudié en utilisant des calculs DFT. Les résultats des études AFM ont confirmé l'action inhibitrice de HNTTD.



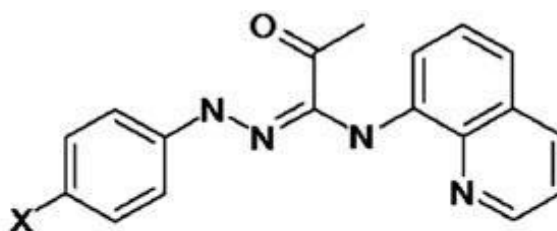
S. Issaadi et coll. [51] ont étudié par polarisation potentiodynamique et par les impédances électrochimiques l'effet inhibiteur de deux ligands bases de Schiff dérivés de thiophène vis à vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M à savoir le 4,4'-bis (3-carboxaldehyde thiophene) diphenyldiiminoether (L1) et le 4,4'-bis (3-carboxaldehyde thiophene) diphenyldiiminoethane (L2). Les courbes de polarisation montrent que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes et que le produit (L1) est plus efficace que le produit (L2). Leur adsorption à la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir.



Le 3-(4-cyanophénylazo)-2,4-pentanedione (L) a été synthétisé par **L. Boucherit et coll** [52]. L'effet synergique des ions iodures sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu 0,5M H₂SO₄ par (L) a été étudié par perte de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Ils ont constaté que l'addition d'iodure de potassium (KI) à une solution acide contenant L stabilisait l'adsorption de L à la surface du métal. Le rapport de masse optimal est de [L]/[KI]=1 alors que les valeurs du paramètre de synergie (S_{θ}) est supérieur à l'unité dans tous les cas.



Les (1Z)-2-oxo-N0-phényl-N-quinolin-8-ylpropanehydrazoneamide (H₂L-H) et (1Z)-N0-(4-bromophényle)- Le 2-oxo-N-quinolin-8-ylpropanehydrazoneamide (H₂L-Br) ont été étudié par **I. Benmahammed et coll** [53] comme inhibiteurs de corrosion d'acier au carbone en milieu HCl 1M par les méthodes : perte de poids, polarisation potentiodynamique ,les impédances électrochimiques EIS, microscopie électronique à balayage SEM couplée à l'énergie Spectroscopie à rayons X de dispersion EDS, microscopie à force atomique AFM, spectroscopie IR et spectroscopie UV-visible. Il a été démontré que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. L'adsorption à la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir. Le système hydrodynamique et l'effet de synergie ont été mis en œuvre, L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation et l'adsorption en coopération des additifs utilisés pour former une couche protectrice sur la surface métallique. Les résultats obtenus par les mesures expérimentales et ceux obtenus par les calculs théoriques (simulation DFT et MD) sont en bonne corrélation.



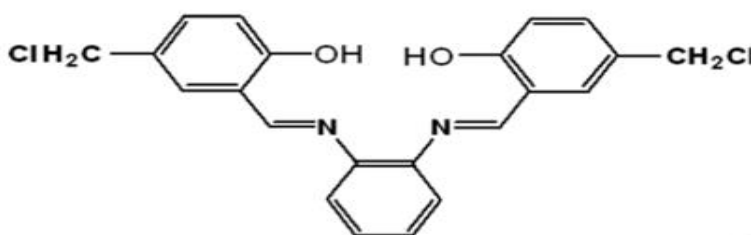
X: H →{(1Z)-2-oxo-N'-phenyl-N-quinolin-8-ylpropanehydrazoneamide} (H₂L-H)

X: Br →{(1Z)-N'-(4-bromophényl)-2-oxo-N-quinolin-8-ylpropanehydrazoneamide} (H₂L-Br)

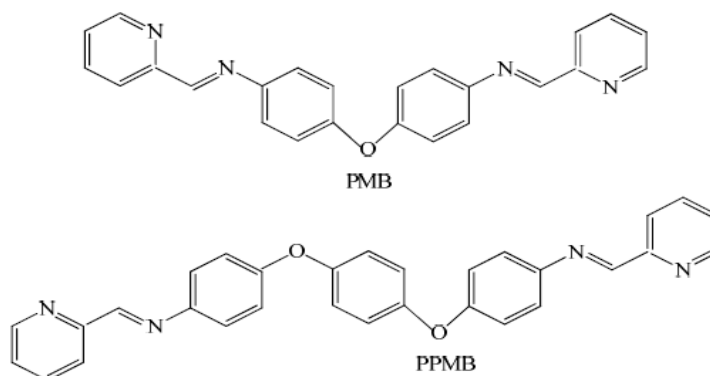
L'inhibition de la corrosion de l'acier à faible teneur en carbone dans HCl 2 M par N, N' bis (salicylidene) benzidine (SBA) et N,N' -bis(5-nitrosalicylidene) benzidine (SBB) a été étudiée par **N. Soltani et coll** [54], en utilisant la mesures de perte de poids et les mesures électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique et de polarisation potentiodynamique). Les deux bases de Schiff sont de très bons inhibiteurs et agissent comme des inhibiteurs de type mixte. Les efficacités d'inhibition de la corrosion sont dans l'ordre SBB> SBA.



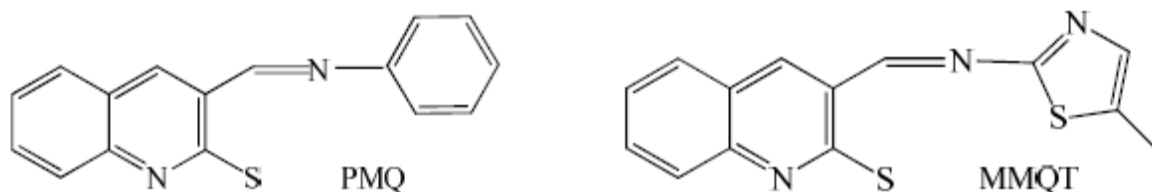
La base Schiff 5-CM- Salophen a été examinée comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans 0,5 M HCl par **D. Seifzadeh et coll** [55]. Les données gravimétriques ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice même à de faibles concentrations. Les mesures de polarisation ont montré que la base de Schiff est un inhibiteur de type mixte et que la résistance de polarisation augmente avec l'augmentation de la concentration de la base de Schiff. L'adsorption à la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir. Les résultats des études MEB ont confirmé l'action inhibitrice de la base de Schiff.



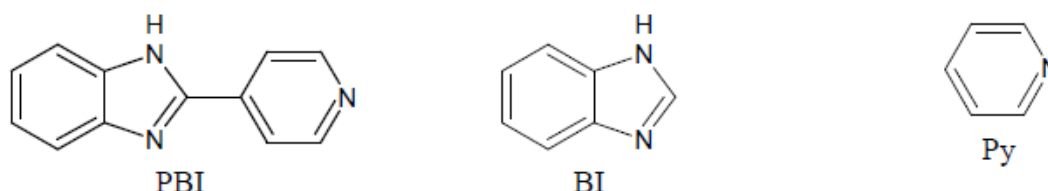
Deux bases de Schiff, à savoir 4-(4-((Pyridin-2-yl) méthylène amino) phenoxy)-N-((pyridin-2- yl) méthylène) benzenamine (PMB) et 4-(4-(4-((Pyridin-2-yl) méthylène amino) phenoxy) phenoxy)-N-((pyridin-2 yl)méthylène) benzenamine (PPMB) ont été synthétisées par **M. Murmu et col** [56] et leurs performances d'inhibition de la corrosion sur l'acier doux ont été étudiées par les méthode gravimétrique et électrochimique dans un milieu HCl 1 M. L'analyse par microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique a confirmé la formation de films protecteurs sur la surface de l'acier.



B.M. Mistry et col [57] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans la solution HCl 1 N en absence et en présence de différentes concentrations de certains dérivés de la mercapto-quinoléine, à savoir le 3 ((phenylimino)methyl)quinoline-2-thiol (PMQ) et 3-((5- methylthiazol-2-ylimino)methyl)quinoline-2-thiol (MMQT). Grâce aux mesures EIS et aux mesures de perte de poids, il a été constaté que le PMQ et le MMQT étaient des inhibiteurs efficaces et que leur efficacité d'inhibition était considérablement accrue avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteurs. Les courbes de polarisation ont montré que les PMQ et MMQT évalués agissent tous deux comme des inhibitions mixtes. Les adsorptions de ces inhibiteurs sur l'acier doux se sont révélées suivre l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les résultats montrent que le taux de corrosion de l'acier doux augmente avec l'augmentation de la température dans la gamme de (25-45) ° C, à la fois en présence d'inhibiteurs et en leur absence.



F. Zhang et coll. [58] ont étudié l'effet inhibiteur des composés suivants : 2-(4-pyridyl)-benzimidazole (PBI), benzimidazole (BI) et pyridine (Py) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M en utilisant la perte de masse et les méthodes électrochimiques. Le composé 2-(4-pyridyl)-benzimidazole présente une meilleure efficacité inhibitrice de l'ordre de 90.8% pour une concentration de 2×10^{-3} M.



Références

- [1] Schiff, Ann. Chim. Paris.131(1864)118.
- [2] J. Bruneton, Lavoisier Tec Et Doc,(1993)268-277.
- [3] H .Schiff, Justus Liebig. En génie Chimique .102(1857)111-118.
- [4] D. Commereuc .technique de l'ingénieur, cataly de coordination (2003).
- [5] S. Kumar, D.N. Dar, P.N. Saxena, J. Sci. Ind. Res.68(2009)181-187.
- [6] G. Boisier,Thèse doctorat, Université toulouse,(2008).
- [7] S. Nestic, G.T. Solvi, S. Skjerve, British corrosion journal,32 (1997) 269.
- [8] W. Flick, "Corrosion Inhibition", An Industrial guide second, Edit. Noyes publication, USA. (1993).
- [9] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Edit. Masson, Paris (1969).
- [10] J.J. L'amoieux, "Précis de corrosion", Edit. Beauchemin, canada (1994).
- [11] M.G. Fontana, "Corrosion Engineering", Edit. MC GAW-Hill Book, New York. (1986).
- [12] F. Dammarie, F. Goubard, P. Griesmas, "La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites", Edit. Paris. (2001) 263.
- [13] D. Neff, Thèse de doctorat,Université de Technologie de Compiègne.(2003).
- [14] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, Lavoisier, Paris (2002) .
- [15] NACE Glossary of Corrosion Terms, Materials Protection 4 (1965) 79–80.
- [16] V. Thouard, J. Rochett, Edit. Moniteur Paris.(2000).
- [17] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, Lavoisier, Paris 2002.
- [18] G. Trabanelli, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York 1970 .
- [19] R. Annand, R. Hurd, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 138.
- [20] I. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [21] G.H. Nancollas, Corrosion, 39 (1983)77-82.
- [22] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent ,10179 (2002).
- [23] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, techniques-ingenieur.(1990).
- [24] J. Benrd, A. Michel, J. Philibert, J. Talbort, Métallurgie générale, Masson Editeur (1969).
- [25] P. Bommersbach, Thèse de doctorat , université Lyon France.(2005).
- [26] F. Constantin , Thèse de doctorat, université Lyon France.(2011).
- [27] O.M. Vololonirina, Thèse de doctorat, université Toulouse France.(2011).
- [28] L. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962)147.

- [29] E. Mc Cafferty, Corrosion Control by Coatings, Science Press, Princeton, (1979) 279.
- [30] J.O'M. Bockris, B. Yang, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2237.
- [31] H. EL bakouri , thèse de doctorat, université de Maroc.(2000).
- [32] D.C. Zecher, Mater. Perform. 15(1976)33-37.
- [33] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., 279 (1979).
- [34] G. TrabANELLI, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987)119-164.
- [35] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, AldenPress, Oxford,(1993)489.
- [36] F.H. Dunahue, K. Nobe, J.Electrochem. Soc 112(1965)886.
- [37] A.N. Frumkin, Physik, Chim.164 (1933)121.
- [38] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, Corros. sci 47(2005)485
- [39] S. Maralihan, K.L.N.Phai, S. Pichumani, S. Ravihandran , S.V.K. Iyer, J. Electrochem. Soc, 142 (1995) 1478-1483.
- [40] N. Sheejav, Subhashini S, Chem. Sci. Trans.3(2014) 240-254.
- [41] M. El-Kashlan, Am. J. Appl. Sci. 5(2008)350-351.
- [42] T.T.X. Hang, T.A. Truc, N.T. Duong, N. Pébère, M.G. Olivier, Prog. Org. Coat.74 (2012)343- 348.
- [43] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Materials.Lettrs. 62(2008)113-116.
- [44] H. Marouf, Thèse de magister ,Unversté Tizi-Ouzou Algerie.(2012).
- [45] M.A. Deyab, Corros. Sci. 49 (2007) 2315-2328.
- [46] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, Corros.Sci. 88(2014)234–245.
- [47] T. Douadi, H. Hamani, D. Daoud, M.Al-Noaimi, S.Chafaa , J.Taiwan Inst. Chem. Eng.71(2017)388–404.
- [48] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al- Noaimi, R.A. Rikkouh, S.Chafaa, J.Electroanal.Chem. 801 (2017)425–438.
- [49] D. Daoud, T.Douadi, S.Issaadi, S.Chafaa,Corros. Sci.79 (2014)50–58.
- [50] S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, C. Penverne, S. Chafaa, Measurement. 99 (2017)53–63.
- [51] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa , Appl. Surf. Sci. 316 (2014)582–589.
- [52] L. Boucherit, M. Al-Noaimi, D. Daoud, T. Douadi, N. Chafai, S.J. Chafaa , Mol. Struct . 1177 (2019)371–380.

- [53] I. Benmahammed, T. Douadi, S. Issaadi, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, J. Dispersion Sci. Technol.(2019)1-20.
- [54] N. Soltani, H. Salavati, N. Rasouli, M. Paziresh, A. Moghadasi, Chem. Eng. Commun. 203 (2016) 840–854.
- [55] D. Seifzadeh, V. Valizadeh-Pashabeigh, A. Bezaatpour, Chem.Eng. Commun. 203(2016)1279–1287.
- [56] M. Murmu, S.K. Saha, N.C. Murmu, P. Banerjee, Corros. Sci. 146 (2019) 134-151.
- [57] B.M. Mistry, S. Jauhari, Chem. Eng. Comm. 201(2014) 961–981.
- [58] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, Corros. Sci. 61 (2012) 1-9.

Chapitre II
Méthodes d'étude et
conditions
expérimentales

II. Méthodes et conditions expérimentales

II.1. Méthodes d'étude

II.1.1. Méthodes d'analyses

II.1.1.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

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 moléculaire 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.1.1.2. 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.

II.1.1.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN¹H des ligands et des complexes ont été obtenus en utilisant le diméthyl sulfoxyde (DMSO) et le chloroforme (CDCl₃) comme solvants avec un appareil Bruker (300 MHz).

La RMN est une méthode d'étude de la matière, elle concerne à la fois l'état liquide et l'état solide, elle est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Elle est la plus performante des techniques spectroscopiques courantes. C'est la première méthode utilisée par les chimistes organiciens pour déterminer la structure des molécules. Cette

technique peut être utilisée pour les éléments possédant un nombre de portons et de nucléons simultanés non pairs. Les atomes de ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P sont les plus étudiés.

L'absorption de l'énergie par le proton se traduit par un signal de résonance (le déplacement chimique, exprimé en p.p.m (partie par million) caractéristique de l'environnement du proton en question. Chaque zone de déplacement chimique correspond à un type de proton bien précis, les intensités relatives des signaux sont proportionnelles au nombre de noyaux, ce qui facilite encore leur identification [3].

II.1.1.4. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est une technique qui a pour but de déterminer le pourcentage de chaque élément constitutif de molécule à étudier, et ainsi on peut déterminer le nombre de chaque atome de cette molécule et de sa formule brute.

II.1.1.5. 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 contrôler 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 la phase stationnaire est fixée sur une plaque de verre ou plastique en gel de silice ou une feuille semi-rigide d'aluminium

II.1.1.6. Point de fusion

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

II.1.2. Techniques expérimentales

II. 1.2.1. Mesures de perte de masse (gravimétrie) :

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple qui ne nécessite pas un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids (vitesse de corrosion V_G ($\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) subie par un échantillon de surface, pendant le temps d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

II.1.2.1.1. Protocole de la mesure gravimétrique

a. Matériel utilisé et Procédé: L'appareillage nécessaire pour effectuer les mesures de perte de masse comprend :

- Une polisseuse : L'échantillon subit un polissage de la surface au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (de 100 jusqu'à 3000 grades) (Figure.II.1).

- Une balance analytique (précision au $\pm 0.001\text{mg}$) (Figure.II.2).



Figure II.1: Une polisseuse



Figure.II.2: Une balance

b. Préparation de l'échantillon : Les étapes sont effectuées comme suit :

- Préparation d'échantillon sous forme cylindrique de Dimension (0.5x3cm).
- Polissage des pièces à l'aide d'une polisseuse à vitesse 400 t/min, au papier abrasif de granulométrie de 100 jusqu'à 2500 grades (Figure.II. 3)
- Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'acétone et séchés.
- Mesure du diamètre et épaisseur de chaque pièce.
- Pesée de chaque pièce soit m_1 .
- Enfin, les échantillons ont été immergés dans 20 ml de HCl en position inclinée, en absence et/ou en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur étudié (Figure II.4) .



Figure II.3 : Polissage des pièces



Figure II.4: Les échantillons

c. Mesure du taux et de la vitesse de corrosion

Après que le temps d'immersion soit écoulé, les échantillons sont retirés, rincés avec l'eau distillée, séchés et pesés encore une fois avec précision. La perte moyenne de poids a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{II.1})$$

m_1 (g) : la masse de l'échantillon avant l'essai.

m_2 (g) : la masse de l'échantillon après l'essai.

Δm (g) : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon.

La vitesse de corrosion (W) est déterminée par l'équation suivante [4,5] :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{tS} \quad (\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (\text{II.2})$$

Δm : la perte de masse en (g).

S : la surface exposée en cm^2 .

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

d. L'efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice (EI%) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante [6, 7] :

$$EI_W\% = 1 - \frac{W_0}{W_{inh}} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

W_0 et W_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

II. 1.2.2. Méthodes électrochimiques

La technique de perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent des méthodes plus complètes puisqu'elles étudient la base du phénomène de corrosion et le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des

vitesse de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,...) [8].

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

- Méthodes stationnaires. - Méthodes transitoires.

II. 1.2.2.1. Les courbes de polarisation (Méthode électrochimique stationnaire)

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend en compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique [9].

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

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

Le tracé des courbes intensités-potentielles stationnaires est très délicat, car l'état stationnaire est dans la plupart des cas assez lent à s'établir, pour cela, on peut tracer la courbe de polarisation « intensité-potentiel » en faisant varier le potentiel en partant de E_{corr} et en allant vers un potentiel plus positif ou plus négatif a fin de faire sortir le système de son équilibre.

a .Méthode de Tafel

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de ButlerVolmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode η ($\eta = (E - E_{corr})$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left(\exp\left(\frac{2.303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{2.303}{b_c} \eta\right) \right) \quad (\text{II.4})$$

Où I_a, I_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, I_{corr}

est le courant de corrosion, b_a et b_c sont les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telles que :

$$b_a = \frac{2.303 \times RT}{\alpha n F} \quad (\text{II.5})$$

$$b_c = \frac{2.303 \times RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{II.6})$$

F étant la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n est le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge. Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de ButlerVolmer devient négligeable et le courant mesuré se correspond au courant partiel anodique ou cathodique [10]. Ceci est illustré par la figure IV.2 qui représente la courbe de polarisation

globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).

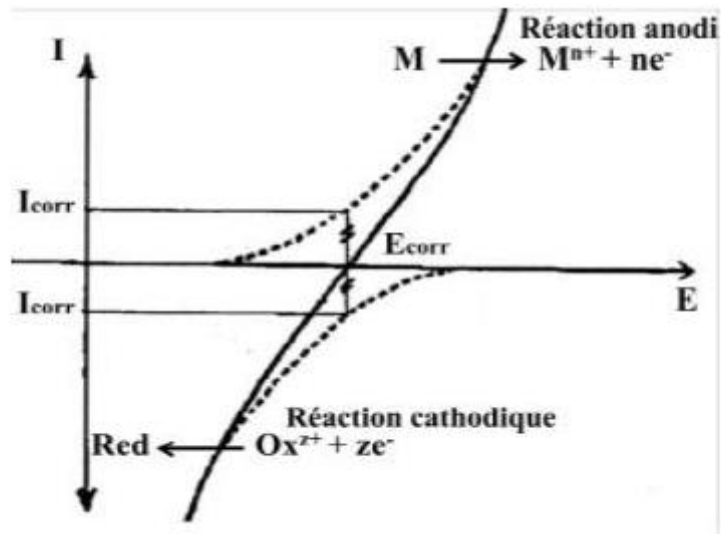


Figure II.5 : Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de la loi de Tafel :

$$\log I = a + \frac{\eta_a}{b_a} \quad \text{pour la branche anodique} \quad (\text{II.7})$$

$$\log I = a + \frac{\eta_c}{b_c} \quad \text{pour la branche cathodique} \quad (\text{II.8})$$

L'extrapolation des potentiels de corrosion, des droites de Tafel fournissent le courant de corrosion I_{corr} (figure.II.5) [11]. Au potentiel de corrosion $\eta = 0$, le courant $I = I_{\text{corr}}$ et la vitesse de corrosion :

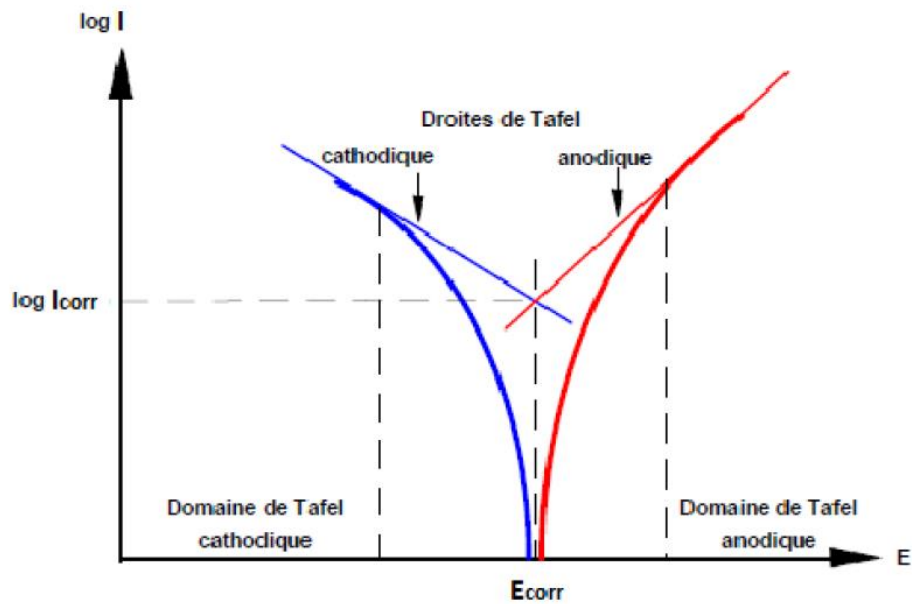


Figure II.6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

b. L'efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice dans le domaine de corrosion est définie par l'équation suivante [12]:

$$\theta = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr(inh)}}}{i_{\text{corr}}} \quad (\text{II.9})$$

$$EI_P(\%) = \left(\frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr(inh)}}}{i_{\text{corr}}} \right) \times 100 \quad (\text{II.10})$$

II.1.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) (Méthodes électrochimique transitoires)

La spectrométrie d'impédance électrochimique (impédance métrie) est une technique qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques présentes à la surface du métal corrodé.

De manière classique, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(xt + \varphi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage φ (**Figure II.7**).

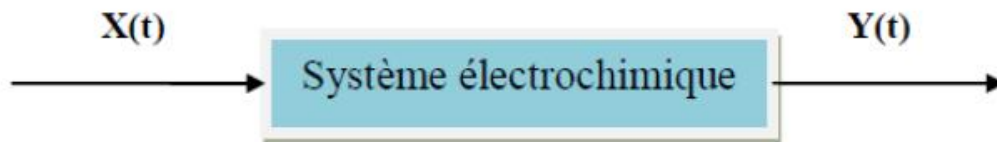


Figure II.7 : Principe physique de l'impédancemétrie.

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II.11})$$

où, en mode potentiostatique, $\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 et $\Delta I(\omega)$ représente la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 . Il est possible d'utiliser le mode galvanostatique. Dans ce cas, c'est une perturbation de courant de faible amplitude qui est appliquée au système et c'est la réponse en potentiel qui est mesurée. La fonction de transfert est définie en termes d'impédance à condition que le système soit linéaire et l'interface soit stable à travers le temps.

II.1.2.2.2.1. Formes de diagramme d'impédance (Nyquist) :

1^{er} Cas : cinétique de transfert de charge pure :

Le circuit équivalent est constitué d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte R_e , de la capacité de la double couche C_d et de la résistance de transfert de charge R_{ct} .

L'impédance totale du circuit est donnée par la relation :

$$Z(\omega) = \left[R_e + \frac{R_{ct}}{1+(R_{ct}\omega C_d)^2} \right] - j \left[\frac{(R_{ct})^2 \omega C_d}{1+(R_{ct}\omega C_d)^2} \right] \quad (II.12)$$

Et peut être exprimée en éliminant la pulsation entre la partie réel et imaginaire par :

$$\left[Z_{Re}(\omega) - \left(R_e + \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \right] + Z_{Im}^2(\omega) = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad (II.13)$$

C'est l'équation d'un demi-cercle représentée dans le domaine complexe du rayon $\left(\frac{R_{ct}}{2}\right)$ centré à $\left(R_e + \frac{R_{ct}}{2}\right)$ sur l'axe réel, c'est le diagramme de Nyquist qui présente la partie imaginaire Z_{Im} en fonction de la partie réel Z_{Re} « **Figure .II.8** » .

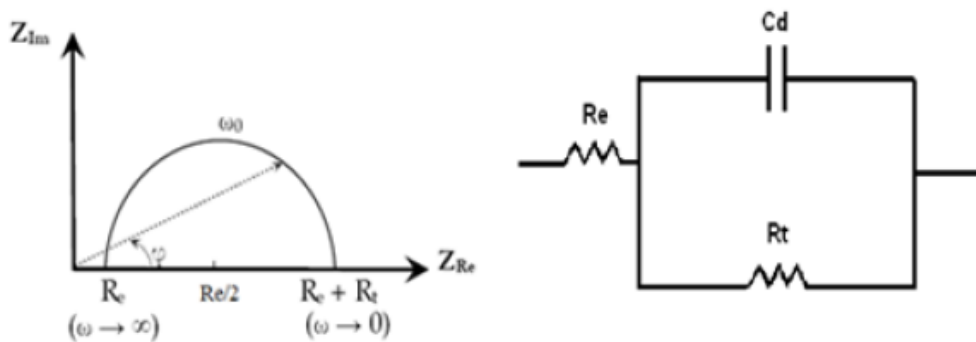


Figure .II.8: Graphe de Nyquist (réaction avec transfert de charge pure).

Pour les hautes fréquences du signal imposé ($\omega \rightarrow \infty$), la capacité de la double couche se comporte comme étant un court-circuit faisant apparaître la résistance de l'électrolyte R_e comme une limite de haute fréquence dans le diagramme d'impédance. Par contre, pour les basses fréquences ($\omega \rightarrow 0$), l'impédance électrochimique caractérisant l'interface tend vers $Z = R_e + R_{ct} + Z_D$.

2^{ème} Cas : cinétique de transfert de charge et de matière « mixte » :

Dans le plan de Nyquist, l'impédance est représentée par une boucle capacitive liée au transfert de charge pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences [13, 14].

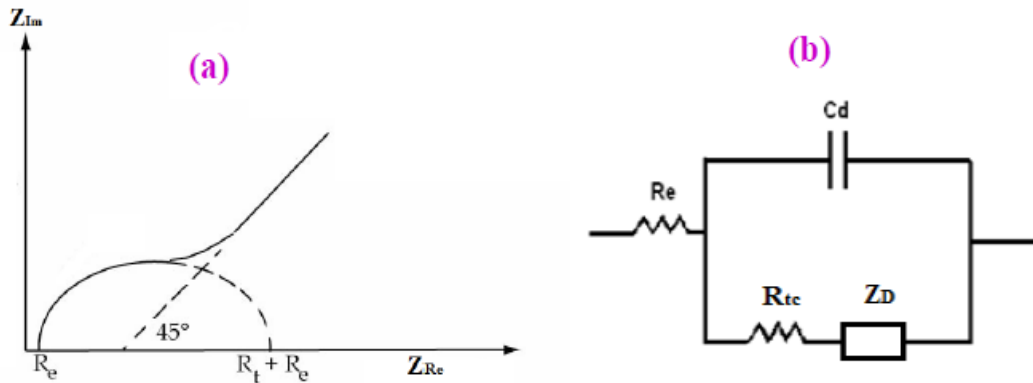


Figure II.9 : Représentation de Nyquist d'impédance électrochimique dans le cas d'un transfert de charge de matière (a) et leur circuit équivalent (b).

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion Z_D montée en série avec la résistance de transfert de charge R_{tc} .

3^{er} Cas Adsorption

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou forment des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (figure II.8).

La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [15].

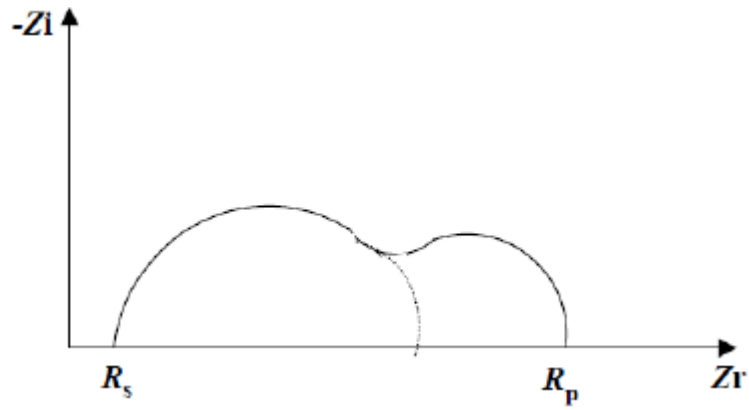


Figure II.10: Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.

II.1.2.2.2. Diagramme de Bode.

La représentation des deux composantes polaires, $\log|Z|$ et phase angle θ , en fonction de la fréquence ω est appelée diagramme de Bode (Figure.II.11).

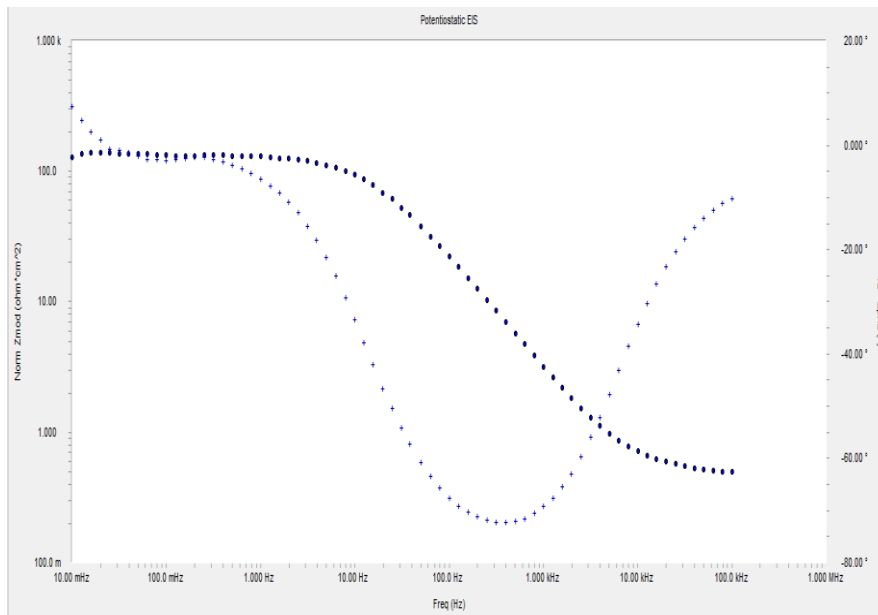


Figure II.11 :Représentation de Bode.

II.1.2.2.3. Circuit équivalent.

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

peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent en simulant les courbes d'impédance par le Gamry Echem Analyst (**Figure II.12**).

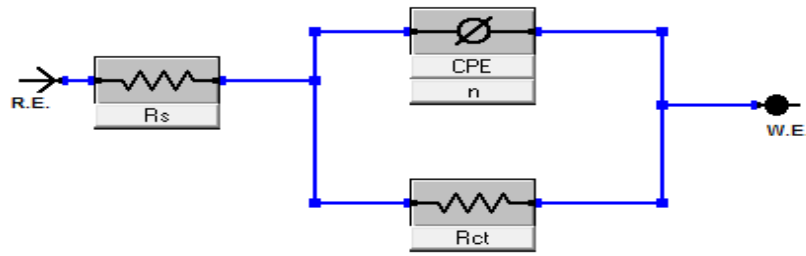


Figure II.12 : Circuit équivalent de Randles d'une interface électrochimique simple (corrosion avec formation d'un oxyde protecteur).

R : résistance due à la dissolution (R_{tc}).

C : capacité due à la formation de l'oxyde protecteur.

a. Résistance de transfert de charge.

La résistance de transfert de charge (R_{tc}) est due à un processus faradique, qui est impliqué par les transferts d'électrons à travers l'interface électrode/solution. Lors des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode, la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge. La contribution faradique au courant mesuré est indépendante de la fréquence et n'influe que sur l'amplitude de la réponse du système. Cette résistance est définie comme la dérivée partielle de la densité du courant faradique par rapport au potentiel [16].

b. Capacité de la double couche.

Le paramètre C_{dl} traduit l'effet capacitif dû à la double couche électrochimique formée à l'interface électrode-électrolyte. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. L'impédance C_{dl} est donnée par la relation (II.14) [17] :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{ct}} \quad (\text{II.14})$$

où : f_{max} est la fréquence maximale en Hertz.

c. Elément de phase constante (CPE)

L'élément de phase constante CPE est décrit comme une dispersion de capacité en fonction de la fréquence. L'impédance associée à la CPE a pour expression mathématique [18-20]

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-\alpha} \quad (\text{II.15})$$

Où Q est l'amplitude du CPE prenant en compte une dispersion des constantes de temps autour d'une valeur moyenne, avec un coefficient de dispersion α où ($0 < \alpha < 1$).

Pour le cas où $\alpha = 1$, il n'y a pas de dispersion de la constante de temps et Q est purement capacitive.

ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f_{max}$), f_{max} est la fréquence maximale

d. Efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier est calculée en utilisant la résistance de transfert de charge selon l'équation [21 ,22]:

$$EI_{SIE}(\%) = \frac{R_t(\text{inh}) - R_t(0)}{R_t(\text{inh})} \times 100 \quad (\text{II.16})$$

Où $R_t(0)$ et $R_t(\text{inh})$ sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

II.1. 3. Analyses de surface

II.1. 3.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

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

II.1. 3.2. La microscopie à force atomique (AFM)

La morphologie tridimensionnelle de la surface de l'acier au carbone XC48 poli avant et après 24h d'immersion dans le milieu corrosif en absence et en présence de l'inhibiteur a été étudiée et visualisée avec une résolution nanométrique en utilisant la microscopie à force atomique. Les observations de l'état de surface au microscope à force atomique ont été effectuées à l'aide d'un appareil de « type Oxford Instruments company model microscope ». Le principe de l'AFM est basé sur l'interaction entre la surface de l'échantillon à analyser et une pointe sonde très fine, fixée sous un micro-levier flexible. La pointe balaye la surface dans toutes les directions et suit la topographie de l'échantillon, donnant des images bidimensionnelles et tridimensionnelles du matériau analysé.

II.2. Condition expérimentale et matériels

II.2.1. Matériau, Matériels et Produits chimiques nécessaires

II. 2.1.1. Matériau

Le matériau testé dans cette étude est l'acier doux XC48. La composition de l'acier utilisé est représentée dans le Tableau (II.1).

Tableau II.1: Composition chimique de l'acier doux étudié.

| <i>Elément</i> | <i>Mn</i> | <i>Si</i> | <i>Mo</i> | <i>P</i> | <i>S</i> | <i>Fe</i> | <i>C</i> |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|
| | 0.50- | 0.40 | 0.0122 | ≤0.035 | ≤0.035 | 98.0987 | 0.52-0.50 |
| <i>(%) massique</i> | 0.80 | max | | | | | |

II. 2.1.2. Matériels utilisés

- Une polisseuse mécanique et des papiers abrasifs.
- Balance électronique de précision de sensibilité (0,001g).
- Agitateur mécanique avec barreau aimanté.
- Dispositif de synthèse.
- L'ensemble Gamry Instrument Potentiostat / Galvanostat ZAR (référence 3000) piloté par « Gamry Framework » associé au logiciel « Gamry Echem Analyst 7.0 ».
- Cellule à trois électrodes : une électrode au calomel saturée Hg/Hg₂Cl₂/KCl comme électrode de référence ER, le platine comme électrode auxiliaire, L'électrode de travail en acier (ET est sous forme d'un disque en acier, recouverte en téflon et seulement une surface égale à 0.19 cm² et une électrode de travail à disque tournant (EDT)).
- « Radiometer CTV101T ».

- bain thermostat.
- Microscope électronique à balayage (MEB).
- La Microscopie à Force Atomique (AFM).

II. 2.1.3. Les produits chimiques

II. 2.1.3. Les produits chimiques

- Aldéhyde : Salicylaldehyde pour BS₁ et 4-(diméthylamino) benzaldehyde pour BS₂
- Amine : 4, 4-diaminodiphenyl sulfide .
- Imine (base de Schiff) : 4,4'-bis (salicylaldehyde) diphenyldiimino sulfide (BS₁) et 4,4'-bis(4 diméthyl amino benzaldehyde) diphenyldiimino sulfide (BS₂).
- L'éthanol : C₂H₅OH.
- Les halogénures de potassium : (KI, KBr, KCl).
- L'acétone : C₃H₆O.
- DMF : Diméthylformamide $H-C=O (CH_3)_2$.
- Acide chlorhydrique : HCl (37%).
- Acide sulfurique : H₂SO₄ (98%).
- L'eau distillée.

II. 2.1.4. Préparation des échantillons

Les échantillons d'acier sont préparés par un polissage avec du papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 3000, suivi d'un rinçage avec l'eau distillée, et l'acétone puis séchés.

II. 2.1.5. Préparation des solutions

a .Solution agressive

Les solutions agressives utilisées sont constituées soit de l'acide chlorhydrique HCl 1M 37% (E. Merek) soit de l'acide sulfurique H₂SO₄ 0.5 M 98% (E. Merek) préparées dans l'eau distillée.

b. Solutions corrosif inhibitrice

La gamme de concentrations pour les inhibiteurs utilisés est comprise entre 5.10^{-5} M et 5.10^{-3} M .

II.2.2. Conditions expérimentales

II.2.2.1.Méthodes électrochimique

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'acier XC48 comme électrode de travail (ET)

(0.19cm^2), le platine comme électrode auxiliaire (CE) (2cm^2) et une électrode au calomel Hg / Hg₂Cl₂ / KCl saturé (ECS) comme électrode de référence.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées au moyen d'une électrode de travail à disque tournant (EDT) constituée d'un disque d'acier XC48. Un rotateur relié au contrôleur de vitesse assurant la rotation à vitesse contrôlée de l'électrode de travail. Des vitesses de rotation de 0 à 2000 tours par minute ont été appliquées. L'électrode à disque tournant (EDT) a été choisie car elle constitue un dispositif bien adapté pour l'étude des phénomènes de transport de matière en garantissant le renouvellement de la solution vers l'interface métallique tout en créant une agitation constante et homogène. Elle permet ainsi de maîtriser l'écoulement au voisinage de la surface réactionnelle.

Les données électrochimiques ont été mesurées par Gamry Instrument Potentiostat / Galvanostat ZAR (référence 3000) piloté par « Gamry Framework Figure. II.13 pris en charge par le logiciel Gamry Echem Analyst 7.02, utilisé pour tracer, représenter graphiquement et ajuster les données.



Figure II.13 : Montage expérimental d'un Gamry Instrument Potentiostat / Galvanostat ZAR (référence 3000).

➤ **Courbes de polarisation**

Les courbes de polarisation ont également été obtenues pour différentes concentrations et différentes températures, le temps d'immersion de l'électrode de travail est de 30 minutes suffisante pour stabiliser du potentiel libre.

Les branches anodique et cathodique ont été obtenues consécutivement de -250 à +250 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 0.5 mV/s.

➤ **Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été mesurés dans la gamme de fréquence 100 kHz - 10 mHz avec une amplitude de perturbation de 10 mV.

II.2.2.2. méthode d'analyse

➤ **Spectroscopie infrarouge (IR)**

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

➤ **Spectroscopie UV-visible**

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

➤ **Point de fusion**

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

II.2.2.3. Méthode de surface

➤ **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Les observations au MEB ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type JOEL-JSM-7001F-Japan. L'appareil possède deux types de détecteur pour l'imagerie.

➤ **La microscopie à force atomique (AFM)**

Les images observées avec la microscopie à force atomique AFM sont obtenues en utilisant un appareil de type «type Oxford Instruments company model microscope ».

Références

- [1] R.J.H. Clark, R.E. Hester, Spectroscopy for Surface Science, New York (1998).
- [2] A. Lecloux, Edition Springer-Verlag, Berlin (1981).
- [3] P. Arnaud, Chimie Organique. Chimie Inorganique 17^{ème} Edition C. Dunod (2004).
- [4] E.E. Abd El Aal, S. Abd El Wanees, A. Farouk, S.M. Abd El Haleem, Corros.Sci. 68(2013)14-24.
- [5] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, Corros. Sci. 55(2012)254-266.
- [6] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M.K. Awad, M. Rezk, Corros.Sci. 81(2014)54-64.
- [7] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Corros.Sci. 52(2010)3042-3051.
- [8] M. HAJJI, thèse de doctorat, Université Mohammed Agdal Rabat.(2005).
- [9] M. Faustin, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane .(2013).
- [10] O. Miharisoa Vololonirina, thèse de doctorat, Université de Toulouse . (2011).
- [11] S. Mirhashemihaghi, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.(2015).
- [12] R. Solmaz, Corros. Sci.79 (2014) 169-176.
- [13] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddou, J. Electrochem. Soc.130(1983) 761.
- [14] K. Hladky, L.M. Callow, J.L. Dawson, Brit. Corros. J.15(1980) 20-25.
- [15] R.A. Prabhu, T.V. Venkatesha, A.V. Shanbhag, G.M. Kulkarni, R.G. Kalkhambkar, Corros.Sci. 50(2008) 3356-3362.
- [16] F. Mansfeld, M. W. Kendig, Corros. 41(1985)490.
- [17] N. Hackerman, H. R. Schimidts, Corros. 5(1949)237.
- [18] I. Ahamad, M.A. Quraishi, Corros.Sci. 52(2010)651-656.
- [19] A.K. Singh, S.K. Shukla, M. Singh, M.A. Quraishi, Mater. Chem. Phys.129 (2011) 68-76.
- [20] R. Yıldız, Ionics. 25 (2019) 859-870.
- [21] V.P. Singh, P. Singh, A.K. Singh, Inorg. Chim. Acta 379 (2011) 56-63.
- [22] H. Bentrach, Y. Rahali, A. Chala, Corros. Sci. 82 (2014)426-431.

Chapitre III

*Synthèse, caractérisation et
étude de l'efficacité
inhibitrice de BS1 et SB2
sur la corrosion de l'acier
XC48 en milieu HCl 1 M*

Ce chapitre est consacré, dans un premier temps, à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux dérivés bases de Schiff, à savoir le 4,4'-bis (salicylaldehyde) diphenyldiimino sulfide (BS₁) et le 4,4'-bis (4-diméthylamino benzaldehyde) diphenyldiimino sulfide (BS₂). Nous nous sommes intéressés, dans un deuxième temps, à l'étude expérimentale et théorique de l'inhibition de ces dérivés vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide chlorhydrique 1M, en utilisant différentes techniques, à savoir, les mesures de la perte de poids (la gravimétrie), les courbes de polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et les calculs des paramètres chimiques quantiques à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

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

III.1.1. Synthèse des bases de Schiff

Pour la synthèse des bases de Schiff BS₁ et BS₂ nous avons choisi le mode opératoire décrit par Yue-Peng Cai et coll [1], Frédéric Averseng et coll [2], Pedro E. Aranha et coll [3] et S. H. Rahaman et coll [4]. Cette méthode consiste à mettre en contact une diamine aromatique (4, 4'-diaminodiphényl sulfide) avec le salicylaldehyde pour BS₁ et le 4-(diméthylamino) benzaldehyde pour BS₂ dans une solution d'éthanol absolu à chaud et à reflux selon les schémas réactionnels III.1 et III.2 suivants:

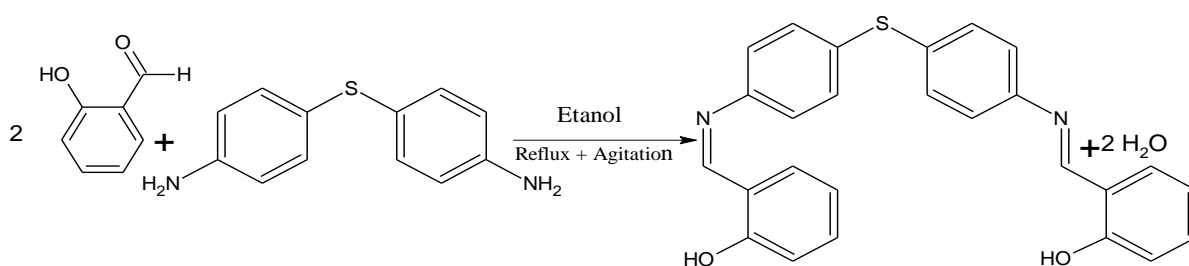


Schéma III.1 : Procédure de la synthèse du composé BS₁.

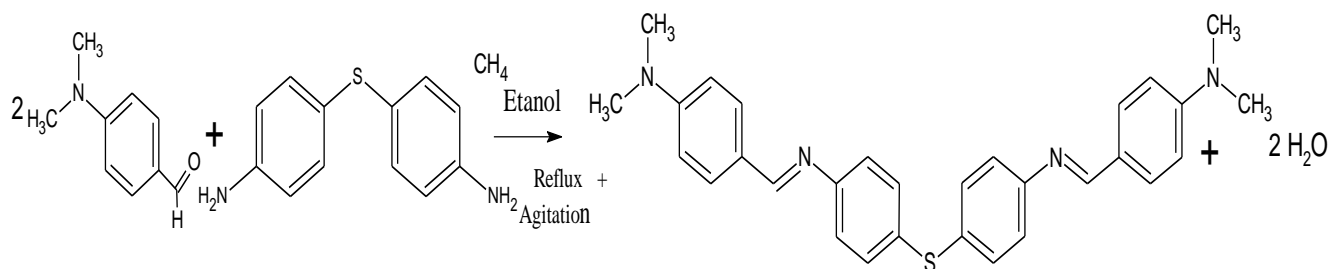


Schéma III.2 : Procédure de la synthèse du composé BS₂.

a. Mode opératoire

Dans une fiole de 250 ml, on dissout 1 mmole de (4, 4'-diaminodiphényl sulfide) dans 30 ml d'éthanol (CH₃CH₂OH) à reflux et sous agitation pendant 10 min, après solubilité totale, on ajoute goutte à goutte 2 mmoles de salicylaldehyde pour BS₁ et 2 mmol de 4-diméthylamino benzaldéhyde pour BS₂ dissous dans 20 ml d'éthanol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation thermique et à reflux pendant 6 heures. Les produits obtenus sous forme de précipité jaune sont récupérés par filtration, lavés deux fois à l'éthanol chaud et séchés sous vide. La pureté des bases de Schiff formées a été contrôlée par chromatographie sur couche mince (C.C.M) en utilisant des plaques en gel de silice, l'éluant utilisé étant le dichlorométhane (CH₂Cl₂) avec une goutte d'éthanol.

Les produits synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge IR, analyse élémentaire et par RMN H¹ et RMN C¹³ avec des points de fusion égale à 218°C pour BS₁ et 240 °C pour BS₂.

III.1.2. Caractérisation spectroscopique des composés BS₁ et BS₂

a. Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire des bases de Schiff BS₁ et BS₂ sont regroupés dans le tableau ci-dessous (Tableau III.1).

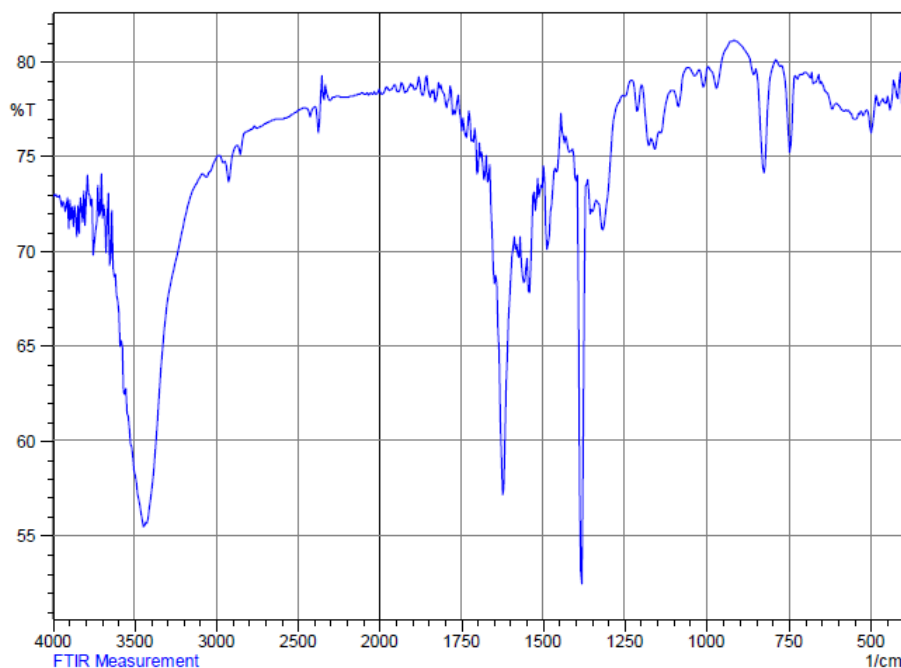
Tableau III.1 : Valeurs trouvées et calculées des éléments (C, H, N et S) des bases de Schiff BS₁ et BS₂.

| Les bases de Schiff | Valeurs calculées% | | | | Valeurs trouvées% | | | |
|---|--------------------|-------|--------|-------|-------------------|------|------|------|
| | C | H | S | N | C | H | N | S |
| BS ₁ (C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S) | 73.57 | 4.74 | 7.55 | 6.59 | 73.62 | 4.77 | 6.78 | 7.40 |
| BS ₂ (C ₃₀ H ₃₀ N ₄ S) | 75.283 | 6.311 | 11.705 | 6.699 | 75.34 | 6.35 | 11.8 | 6.51 |

Les analyses élémentaires mesurées sont en accord avec les rapports centésimaux calculés.

b. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouge des deux bases de Schiff BS₁ et BS₂ sont représentées sur les figures III.1 et III.2.

**Figure III.1** : Spectre IR de la base de Schiff BS₁.

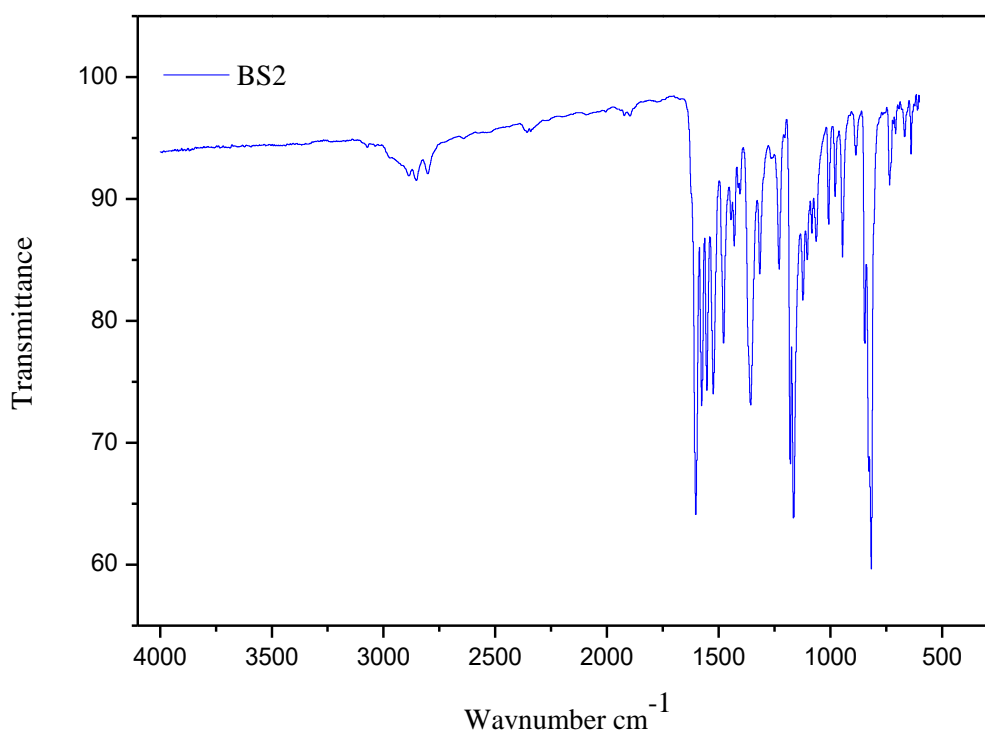
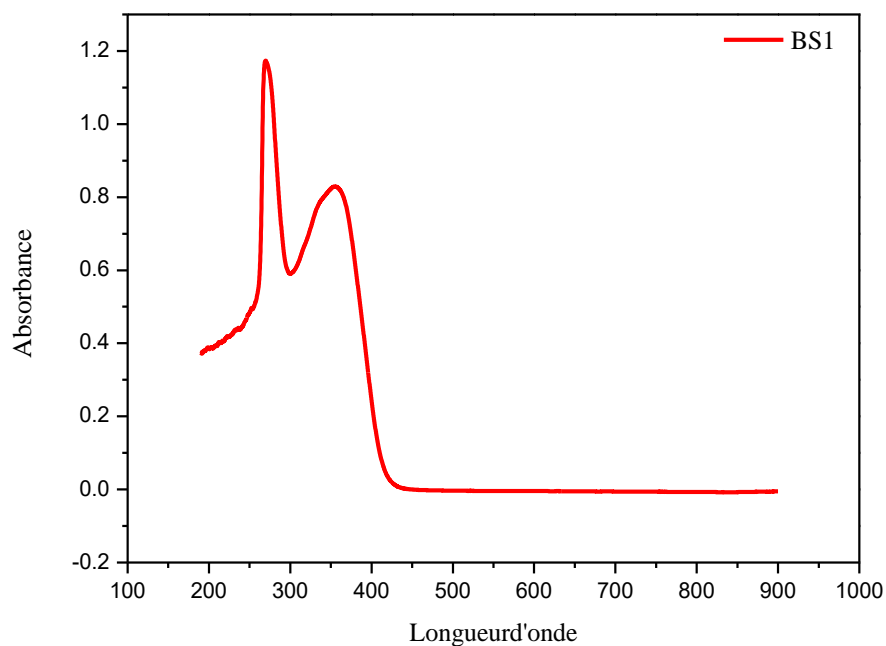
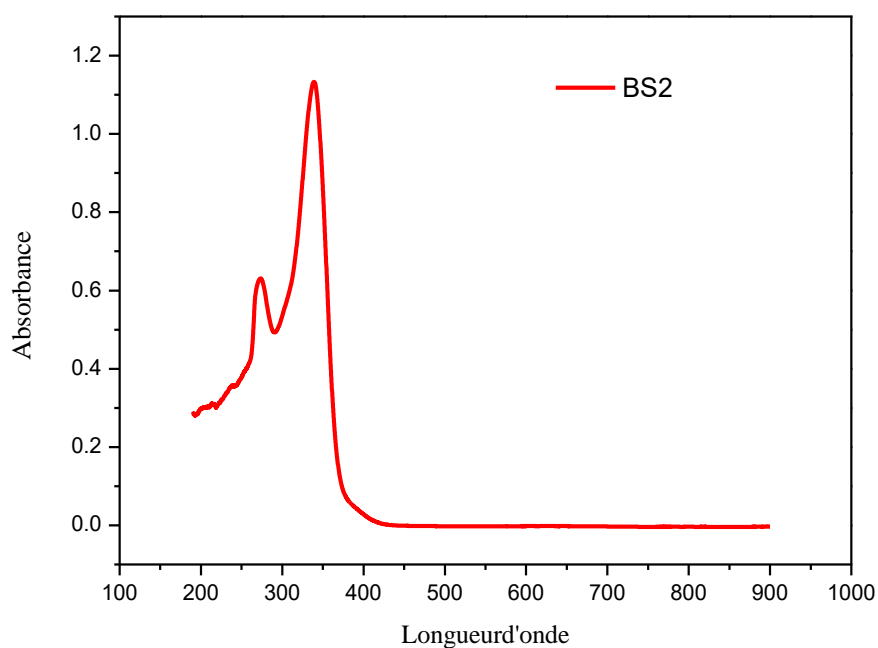


Figure III.2 : Spectre IR de la base de Schiff BS₂.

Les spectres d'absorption infrarouge des composés synthétisés BS₁ et BS₂ ont été enregistrés dans le domaine de (4000 à 500 cm⁻¹). On observe l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques du groupement imine (N=C) vers 1600 et 1631 cm⁻¹ et on note les pics de la liaison (C-S-C) apparaissant à 865 et 816 cm⁻¹ pour BS₁ et BS₂ respectivement [5, 6]. Les bandes observées dans la région 1475 et 1581 cm⁻¹ sont dues aux vibrations (C=C) qui caractérisent généralement les structures aromatiques. La présence d'une bande d'absorption à 3480 cm⁻¹ est caractéristique du groupement OH phénolique pour BS₁. Les bandes d'absorption observées à 2800 et à 1350 cm⁻¹ sont dues aux fonctions (N-H) et (C-N) pour BS₂.

c. Spectroscopie UV-visible

Figure III.3 : Spectre UV-visible de la base de Schiff BS₁.Figure III.4 : Spectre UV-visible de la base de Schiff BS₂.

Les spectres UV-visible montrent une bande située à 267 et à 272 nm, correspondant à la transition $\pi\text{-}\pi^*$ du noyau aromatique pour BS₁ et BS₂. Les bandes situées à 344 et 360 nm, correspondent aux transitions $n\text{-}\pi^*$ du groupement imine (C=N).

d. Spectroscopie RMN H¹ et C¹³

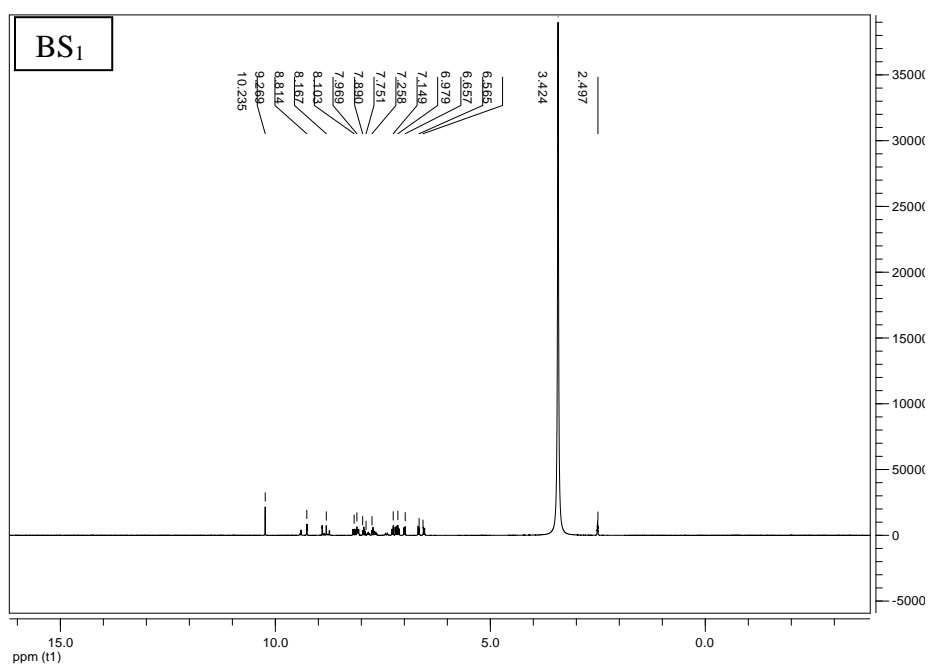


Figure III.5 : Spectre RMN H¹ de C₂₆H₂₀N₂O₂S (BS₁).

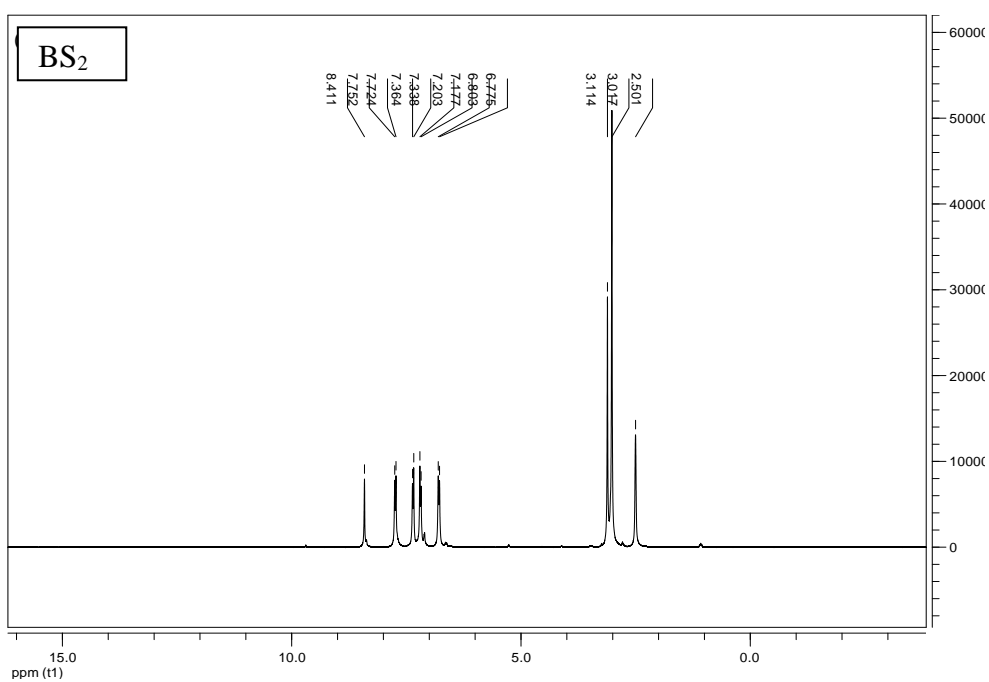


Figure III.6 : Spectre RMN H¹ de C₃₀H₃₀N₄S (BS₂).

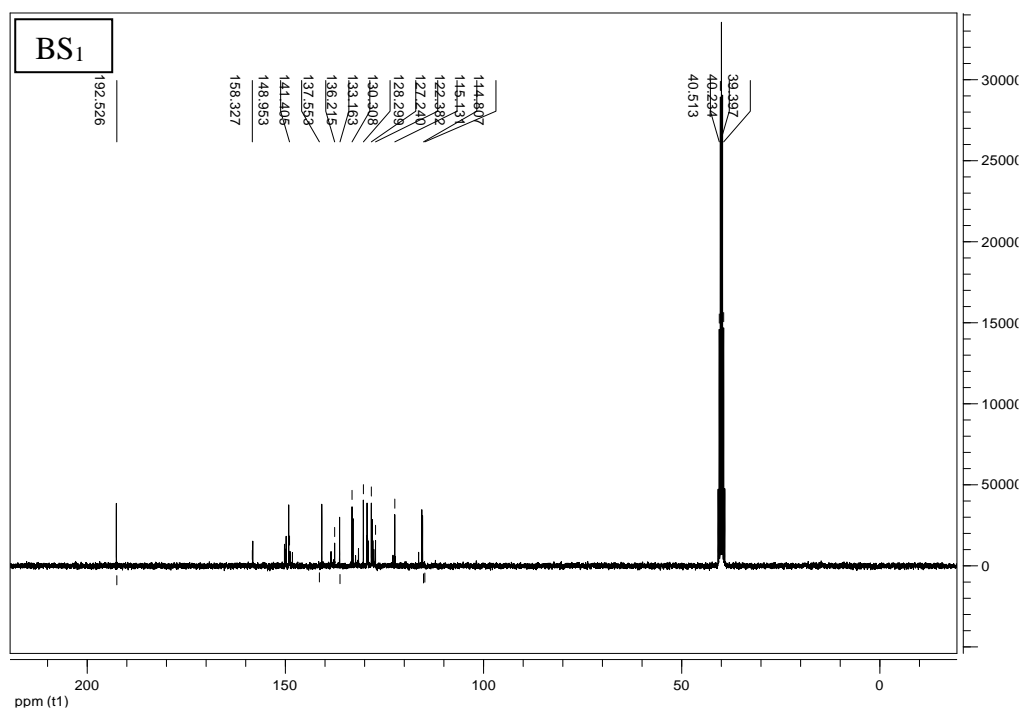


Figure III.7 : Spectre RMN C^{13} de $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (BS₁).

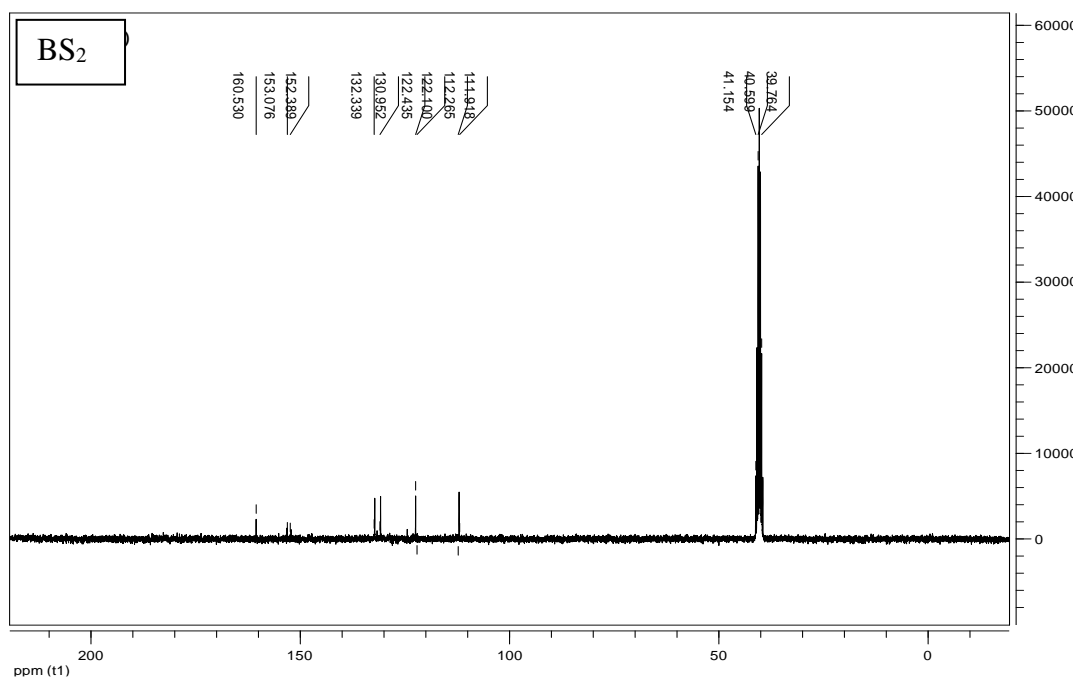


Figure III.8 : Spectre RMN C^{13} de $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{S}$ (BS₂).

Les spectres RMN H^1 des composés BS_1 et BS_2 montrent un singulet à 9,2 et 8,4 ppm respectivement dû aux protons du groupement imine, le multiplet dans la gamme 6,56-8,16 ppm est attribué aux protons aromatiques. Le singulet à 10,23 ppm est dû au groupement phénolique du composé BS_1 .

Les spectres RMN C^{13} des composés BS_1 et BS_2 montrent la présence des pics du carbone du groupement imine à 158,32 et 153 ppm respectivement alors que les carbones aromatiques se manifestent à $\delta = 111-132$ ppm. Le carbone phénolique de BS_1 apparaît à 141 ppm. Le carbone de la liaison C-S-C des deux composés se manifeste dans l'intervalle 160-192 ppm. Les données spectroscopiques confirment les structures proposées pour BS_1 et BS_2 .

III.2. Etude expérimentale et théorique de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 dans le milieu HCl 1M par les composés bases de Schiff BS_1 et BS_2

III.2.1. Etude expérimentale

III.2.1.1. Effet de concentration

Dans cette partie on a étudié l'influence de la concentration des bases de Schiff BS_1 et BS_2 en milieu HCl 1M sur la corrosion de l'acier XC48 en utilisant la technique de la gravimétrie et les méthodes électrochimiques.

III.2.1.1.1. La gravimétrie

Les mesures de la perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 dans l'acide HCl 1M après 24h d'immersion à 25°C.

La vitesse de corrosion V_{corr} ($mg\ h^{-1}\ cm^{-2}$) et l'efficacité inhibitrice (EI %) obtenues par gravimétrie à différentes concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M à 25°C sont résumées dans le tableau III.2. La valeur de l'efficacité inhibitrice est calculée à partir de l'équation suivante:

$$EI_G \% = 1 - \frac{V_0}{V_{inh}} \times 100 \quad (III.1)$$

V_0 et V_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

La vitesse de corrosion est calculée à partir de l'équation ci-dessous :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{t S} \quad (g\ h^{-1}\ cm^{-2}) \quad (III.2)$$

Δm : la perte de masse en (g)

S : la surface exposée en cm^2 .

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

Tableau III.2 : Les paramètres de corrosion de l'acier XC48 dans une solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des composés BS₁ et BS₂ obtenus par gravimétrie après 24 heures d'immersion à température ambiante .

| Inhibiteur | C (M) | V(mg cm^{-2} h^{-1}) | El _G (%) |
|-----------------|----------------------|---|---------------------|
| | HCl | 0.3018 | - |
| BS ₁ | 5×10^{-5} | 0.1519 | 49.66 |
| | 1×10^{-4} | 0.1446 | 52.08 |
| | 5×10^{-4} | 0.0478 | 84.14 |
| | 1×10^{-3} | 0.0307 | 89.70 |
| | 2.5×10^{-3} | 0.0265 | 91.20 |
| BS ₂ | 5×10^{-5} | 0.08660 | 76.85 |
| | 1×10^{-4} | 0.06471 | 78.53 |
| | 5×10^{-4} | 0.04627 | 84.67 |
| | 1×10^{-3} | 0.03251 | 89.23 |
| | 2.5×10^{-3} | 0.02410 | 92.01 |
| | 5×10^{-3} | 0.01453 | 95.18 |

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que :

La vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 91.20%, 95.18 pour les concentrations optimales 2.5×10^{-3} et 5×10^{-3} M de BS₁ et BS₂ respectivement. Ce comportement peut être expliqué par l'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier XC48 grâce à la présence des atomes d'azote et d'oxygène qui fournissent leur paire électronique au métal et établissent ainsi des liaisons entre eux en bloquant les sites actifs de la surface [7, 8].

L'augmentation de l'efficacité de l'inhibition avec une concentration croissante des inhibiteurs (figures III.9 et III.10) peut être expliquée par l'augmentation de la couche qui se forme à la surface du métal [9, 10].

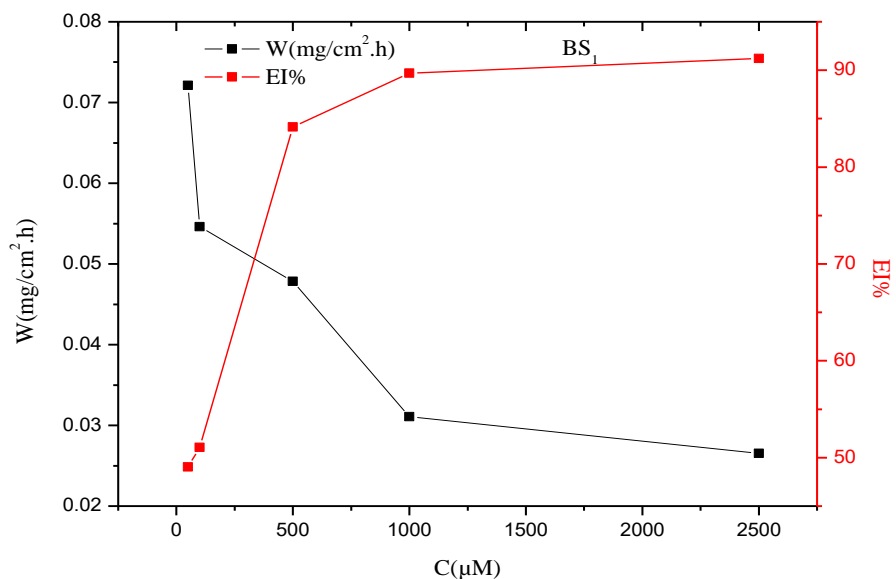


Figure III.9 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur BS₁

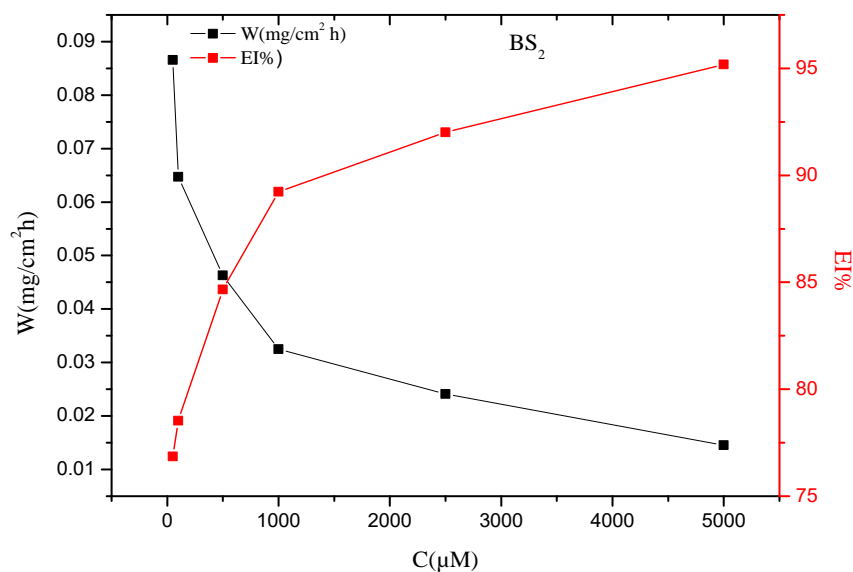


Figure III.10 : Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur BS₂.

III.2.1.1.2. Mesures Chronopotentiométriques

L'évolution du potentiel en circuit ouvert (E_{OCP}) avec le temps pour l'acier XC48 dans la solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des composés bases de Schiff (BS₁ et BS₂) à température ambiante, est illustrée sur les figures III.11 et III.12

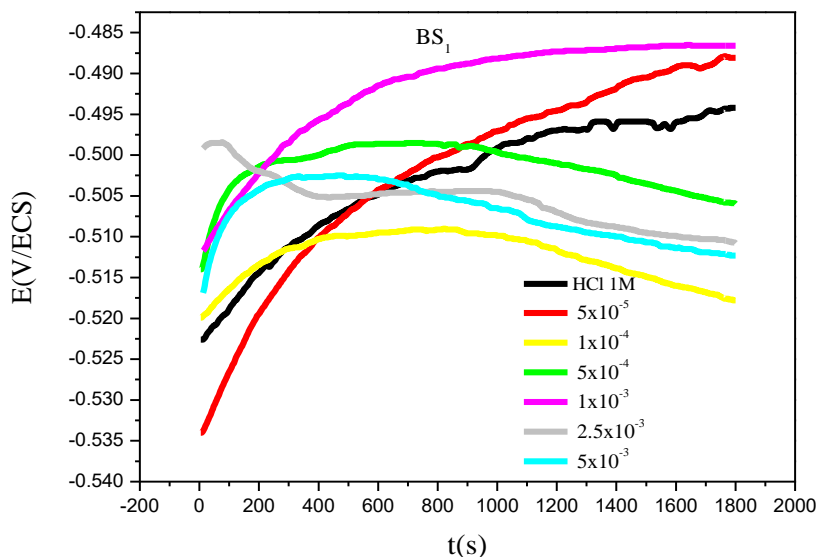


Figure III.11 : Potentiel en circuit ouvert OCP de l'acier XC48 sans et avec l'addition de différentes concentrations du composé BS₁.

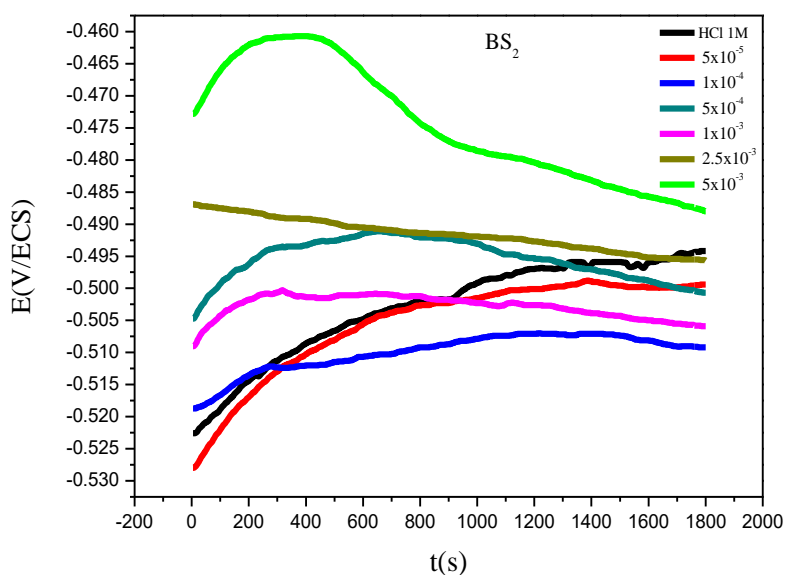


Figure III.12 : Potentiel en circuit ouvert OCP de l'acier XC48 sans et avec l'addition de différentes concentrations du composé BS₂.

Les études OCP pour la dissolution de l'acier XC48 dans HCl 1M ont été réalisées pendant 1800s. Généralement, les courbes OCP en fonction du temps sous forme de droites suggèrent la dissolution des couches d'oxyde métallique sur la surface et l'adsorption des inhibiteurs de corrosion qui interfèrent entre le métal et l'électrolyte [11,12].

Il a été entendu que la période d'exposition de 1800 s est suffisante pour atteindre des conditions d'interface stables et la stabilisation du potentiel libre à une valeur de $-505 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

D'après les figures III.11 et III.12, une valeur relativement stable de l'OCP a été atteinte après environ 800s d'immersion dans tous les cas.

Dans le cas le déplacement est cependant inférieur à 85 mV/SCE nécessaire à la catégorisation précise d'un inhibiteur en tant qu'inhibiteur anodique ou cathodique [13], ce qui confirme que les composés ont agi comme un inhibiteur de corrosion de type mixte.

III.2.1.1.3. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs en milieu HCl 1M sont représentées sur les figures III.13 et III.14.

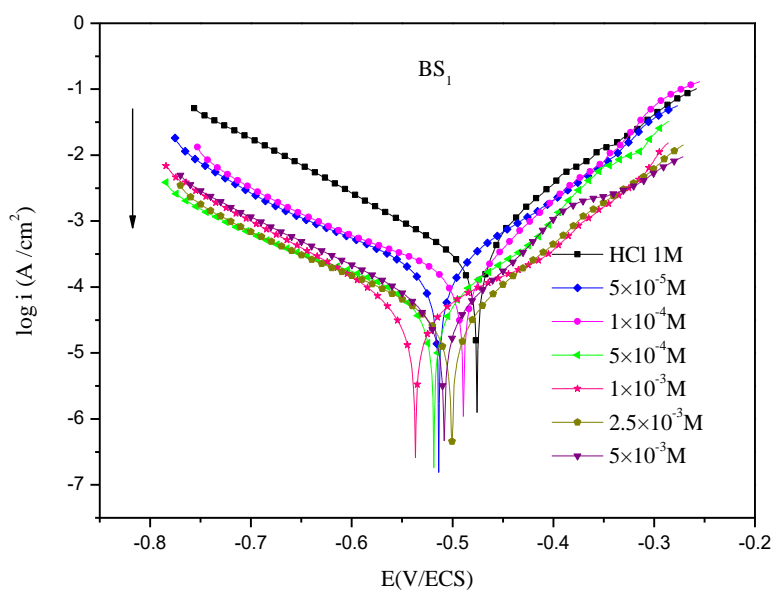


Figure III.13 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteur BS1.

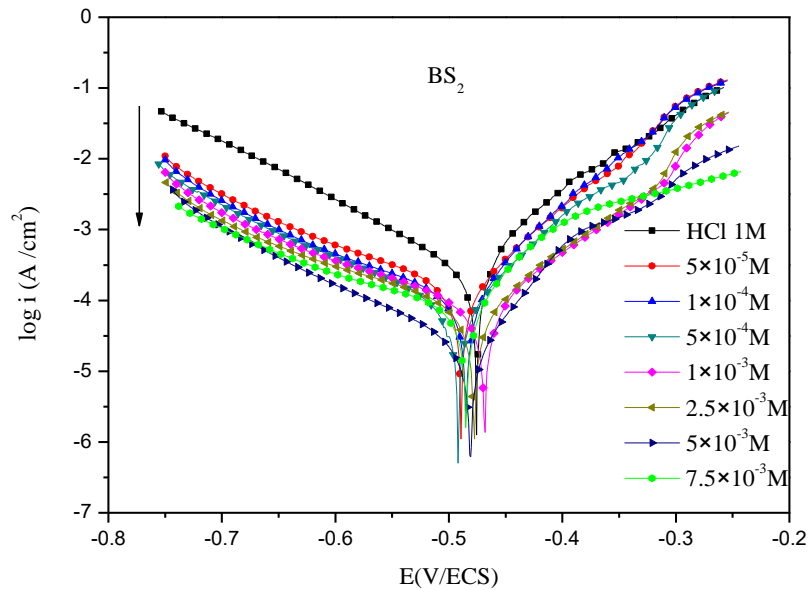
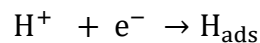


Figure III.14 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteur BS₂.

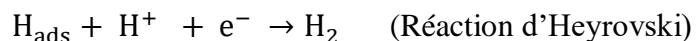
Les courbes de polarisation cathodique des figures (III.13 et III.14) représentent la réaction cathodique du cation d'hydrogène. Cette réaction nécessite deux étapes successives [14], la première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer):



La seconde étape pourrait être soit purement chimique:

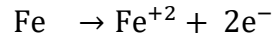


Ou soit électrochimique:



Dans notre cas, les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure [15]. L'addition des inhibiteurs n'affecte pas le mécanisme de réduction du proton H^+ en H_2 par transfert de charge [16].

Dans le domaine anodique, l'addition des inhibiteurs se traduit par une diminution des densités du courant anodique. Ce résultat montre que l'addition des inhibiteurs réduit la dissolution anodique du fer et retarde l'évolution de la décharge des ions H⁺ [17].



De plus, nous constatons d'après les figures III.13 et III. 14, la présence de deux portions linéaires. Dans la région des faibles potentiels de polarisation (faibles surtensions anodiques), la densité du courant anodique augmente avec le potentiel anodique appliqué.

Lorsqu'un potentiel de désorption E_d [18], appelé aussi potentiel de non polarisabilité (potentiel of unpolarizability) E_u par Heusler et Cartledge [19] ou E_1 par Bartos et Hackerman [20], est dépassé la densité de courant anodique croit rapidement et l'acier se dissout dans la région des surtensions élevées. La croissance rapide du courant anodique, après le potentiel E_d , est attribuée à la désorption des molécules de l'inhibiteur adsorbées à la surface du métal [21, 22]. Toutefois même si l'inhibiteur se désorbe sur la surface métallique, il inhibe la corrosion puisque les densités de courant anodique restent inférieures à celles du blanc. Ce qui indique que le mode d'inhibition dépend du potentiel d'électrode [23,24].

les paramètres électrochimiques suivant : densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodiques et anodiques (β_c et β_a) et l'efficacité d'inhibition EI_p (%) pour différentes concentrations des composés BS₁ et BS₂ en milieu HCl 1M déterminés après traitement des courbes de Tafel sont reportés dans le tableau III.3.L'efficacité inhibitrice est définie comme suit [25] :

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

$$EI_p(\%) = \left(\frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (III.4)$$

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

Tableau III.3 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1 M sans et avec addition de différentes concentrations de BS₁ et BS₂ à température ambiante.

| Inhibiteur | C (M) | $-E_{corr}$ (mV/SCE) | $-B_c$ (mV/dec) | B_a (mV/dec) | i_{corr} (mA cm ⁻²) | EI _P (%) | θ |
|-----------------|----------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------------|----------|
| | HCl | 476 | 130.7 | 80.30 | 0.320 | - | - |
| BS ₁ | 5×10 ⁻⁵ | 514 | 148.1 | 97.80 | 0.158 | 50.70 | 0.50 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 489 | 155.3 | 75.10 | 0.138 | 56.94 | 0.56 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 519 | 179.1 | 107.6 | 0.065 | 79.65 | 0.79 |
| | 1×10 ⁻³ | 537 | 122.7 | 163.5 | 0.048 | 83.66 | 0.83 |
| | 2.5×10 ⁻³ | 501 | 146.5 | 86.30 | 0.031 | 90.04 | 0.90 |
| | 5×10 ⁻³ | 508 | 131.4 | 81.30 | 0.041 | 86.95 | 0.86 |
| BS ₂ | 5×10 ⁻⁵ | 489 | 156.4 | 75.8 | 0.138 | 56.94 | 0.56 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 485 | 168.0 | 71.2 | 0.116 | 63.80 | 0.63 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 492 | 147.9 | 78.4 | 0.085 | 73.32 | 0.73 |
| | 1×10 ⁻³ | 469 | 176.9 | 87.8 | 0.078 | 75.44 | 0.75 |
| | 2.5×10 ⁻³ | 478 | 180.9 | 91.0 | 0.075 | 76.74 | 0.76 |
| | 5×10 ⁻³ | 477 | 191.4 | 91.0 | 0.053 | 83.33 | 0.83 |
| | 7.5×10 ⁻³ | 485 | 180.9 | 91.0 | 0.082 | 74.19 | 0.74 |

L'observation du tableau ci-dessus montre qu'après l'ajout des inhibiteurs, la densité de courant (i_{corr}) diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration de ces derniers. Tandis que le pourcentage de l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de leur concentration pour atteindre une valeur maximale de 90.04% à 2.5×10^{-3} M pour BS₁ et 83.33% à 5×10^{-3} M pour BS₂. Cela peut être expliqué par la présence des hétéroatomes tels que N et O qui ont tendance de s'adsorber sur l'acier grâce au mécanisme d'interaction donneur-accepteur pour former une barrière de protection qui empêche le métal de subir la corrosion [26, 27].

Les pentes de Tafel β_c et β_a changent lors de l'addition de ces inhibiteurs, ce qui signifie que les molécules inhibitrices sont adsorbées sur les sites anodiques et cathodiques [28].

L'addition des composés organiques étudiés au milieu corrosif provoque un déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs négatives et positives confirmant le caractère mixte de nos inhibiteurs [29].

Cette technique stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques (ce qui est souvent le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitions devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la spectroscopie d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée.

III.2.1.1.4. Diagrammes d'impédance

De nombreux travaux [31,32] ont montré que les mesures d'impédance électrochimique sont susceptibles de révéler les étapes élémentaires impliquées dans les processus globaux de corrosion et / ou de protection. Des travaux antérieurs menés au laboratoire [33-35] concernant l'étude du mécanisme d'inhibition par des mesures d'impédance électrochimiques, semblent prouver que cette technique 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 figures III.15 et III.16 représentent les diagrammes d'impédance de l'interface acier/solution dans HCl 1M contenant différentes concentrations en BS₁ et BS₂.

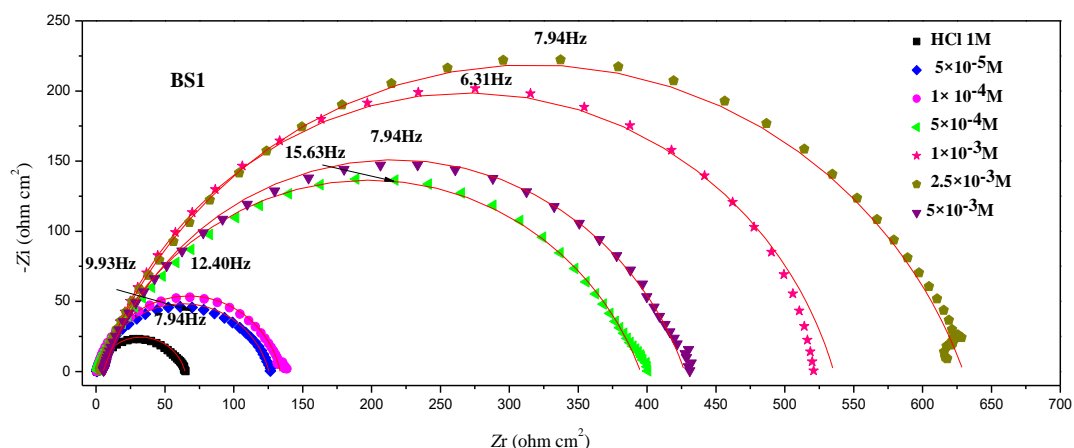


Figure III.15 : Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'inhibiteur BS₁.

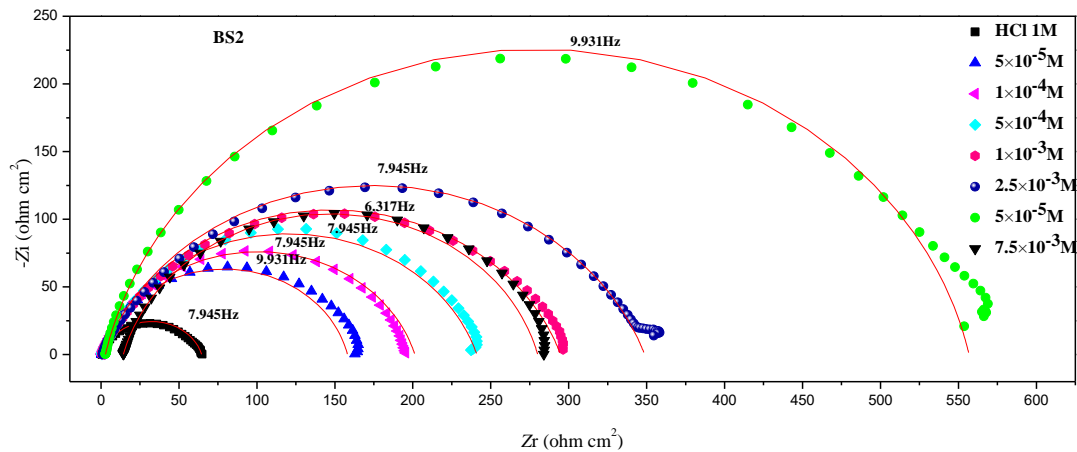


Figure III.16 : Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'inhibiteur BS₂.

Nous remarquons que pour toutes les concentrations, la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à la résistance de transfert de charge (R_{tc}) indiquant généralement que la réaction de dissolution de l'acier XC48 dans le HCl 1M, est contrôlée par un seul processus de transfert de charge qui n'est pas affecté par la présence des molécules d'inhibiteurs [36, 37]

L'impédance de l'électrode en acier XC48 dans le milieu HCl et en présence de BS₁ et BS₂ augmente avec la concentration. Ce fait est dû à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'acier par les molécules inhibitrices et par conséquent implique une élévation du taux d'inhibition [38]. Les courbes de Nyquist ne sont pas des demi-cercles parfaits à cause de l'hétérogénéité de la surface de l'électrode [39, 40]. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité de la surface, des impuretés, des dislocations, des joints de grains, des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur [40]

Les diagrammes de Bode (Figures III.17 et III.18) indiquent l'existence d'un circuit équivalent contenant un seul élément de phase constante dans l'interface métal/ solution.

L'augmentation de l'impédance absolue aux basses fréquences dans les diagrammes de Bode confirme que la protection est meilleure à des concentrations élevées de l'inhibiteur.

L'observation d'un seul pic de phase dans la gamme de fréquence centrale montre l'existence d'une constante unique, liée à la double couche électrique [41].

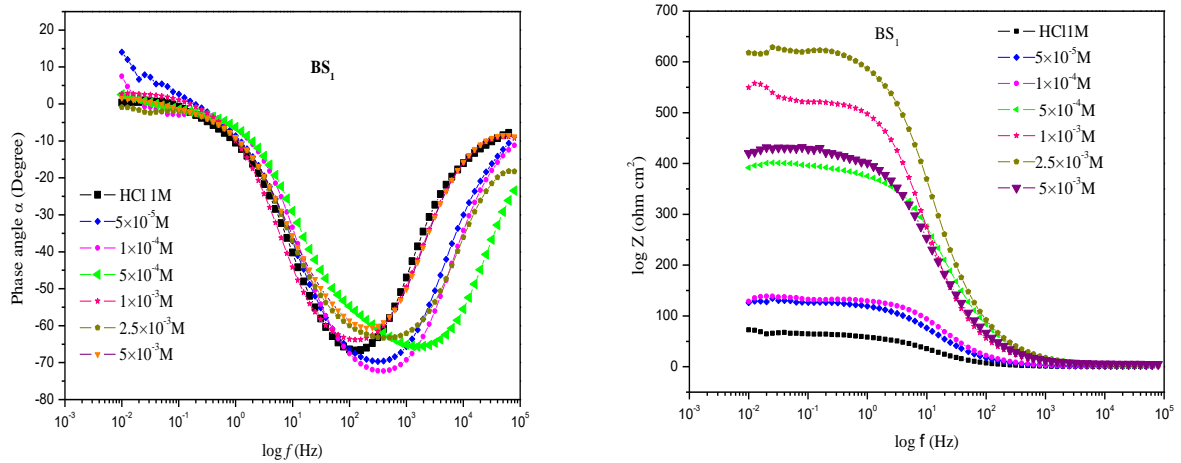


Figure III.17 : Diagrammes de Bode de l'acier XC48 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur SB₁.

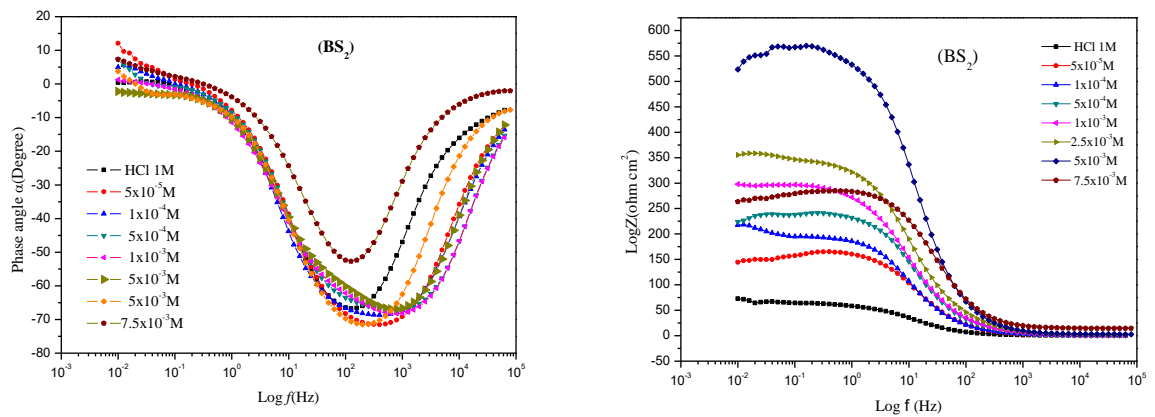


Figure III.18 : Diagrammes de Bode de l'acier XC48 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur SB₂.

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-boucles capacitatives parfaites, nous avons choisi le circuit électrique équivalent représenté sur la figure (III.19). Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_e) d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place du (C_{dc}) pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_{tc}).

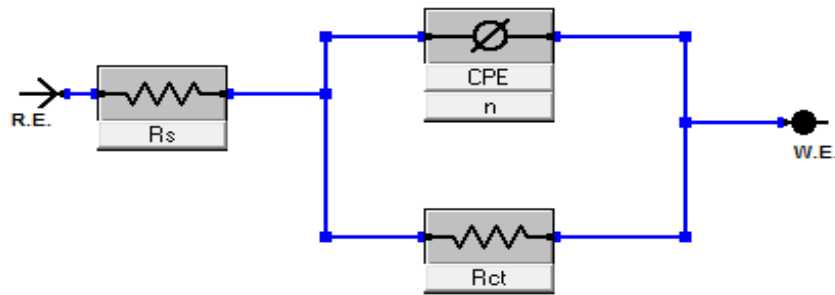


Figure III.19 : Circuit équivalent à l'interface électrochimique acier /HCl 1M + (BS₁ ou BS₂).

Les valeurs de la résistance de transfert de charge liées à la boucle capacitive ont été obtenues directement à partir des diagrammes de Nyquist et la capacité de la double couche (C_{dc}) est déterminée à partir de l'élément constant de phase (CPE) dont l'impédance d'un tel élément est donnée par Z_{CPE} est décrit par des expressions [42] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (\text{III.5})$$

Où :

Q est un coefficient de proportionnalité, n est lié au déphasage et ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$, est la fréquence maximale) n est le paramètre de déviation ($-1 \leq n \leq +1$) qui a un sens d'un décalage de la phase constante (lorsque $n = 0$, l' CPE représente une résistance pure, pour $n = -1$ une inductance et pour $n = +1$ c'est l'impédance d'un véritable condensateur) [43]. Par conséquent, la capacité de la double couche C_{dl} pour un circuit comportant un CPE a été calculée en utilisant l'équation suivante [43]:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{ct}} \quad (\text{III.6})$$

Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation [44, 45] :

$$EI_{SIE}(\%) = \frac{R t(\text{inh}) - R t(0)}{R t(\text{inh})} \times 100 \quad (\text{III.7})$$

Ou $R t(\text{inh})$ et $R t(0)$ sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après et avant addition d'inhibiteur. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice $EI_{SIE}(\%)$ pour différentes concentrations de BS1 et BS2 pour la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont regroupées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Paramètres électrochimique de l'acier XC48 dans HCl 1 M, avant et après addition de différentes concentrations des composés bases de Schiff BS₁ et BS₂ à température ambiante.

| Inhibiteur | C (M) | Rs (Ωcm ²) | Rct (Ω cm ²) | CPE | | C _{dl} (μF cm ⁻²) | EI _{SIE} (%) |
|-----------------|----------------------|---------------------------|-----------------------------|-------|---|---|--------------------------|
| | | | | n | Q (μ S ⁿ Ω ⁻¹ cm ²) | | |
| | HCl | 0.586 | 63.95 | 0.831 | 648 | 313.60 | - |
| BS ₁ | 5×10 ⁻⁵ | 0.498 | 125.0 | 0.839 | 253.0 | 128.28 | 48.84 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 0.133 | 133.1 | 0.866 | 165.1 | 99.480 | 51.95 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 0.891 | 394.3 | 0.770 | 74.27 | 25.830 | 83.78 |
| | 1×10 ⁻³ | 4.360 | 531.3 | 0.817 | 91.41 | 47.470 | 87.96 |
| | 2.5×10 ⁻³ | 0.442 | 627.3 | 0.775 | 69.97 | 31.950 | 89.80 |
| | 5×10 ⁻³ | 5.110 | 422.0 | 0.790 | 92.97 | 47.49 | 84.84 |
| BS ₂ | 5×10 ⁻⁵ | 0.470 | 157.7 | 0.861 | 170.3 | 101.67 | 59.44 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 0.434 | 200.9 | 0.825 | 218.1 | 99.76 | 68.16 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 0.519 | 240.5 | 0.812 | 151.7 | 83.33 | 73.43 |
| | 1×10 ⁻³ | 0.533 | 294.2 | 0.800 | 218.1 | 85.68 | 78.26 |
| | 2.5×10 ⁻³ | 0.962 | 374.7 | 0.874 | 151.7 | 53.48 | 82.90 |
| | 5×10 ⁻³ | 2.789 | 553.9 | 0.870 | 157.8 | 28.94 | 88.46 |
| | 7.5×10 ⁻³ | 14.30 | 265.8 | 0.845 | 61.10 | 30.16 | 75.95 |

D'après les résultats du tableau ci-dessus, nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur:

La valeur de la résistance de transfert de charge R_{tc} augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs ce qui peut être expliqué par une certaine diminution de l'hétérogénéité de la surface, due à l'adsorption des molécules inhibitrices sur cette dernière en formant une barrière protectrice qui isole le métal de l'exposition immédiate au milieu agressif acide [46, 47].

La capacité de la double couche (C_{dl}) en présence des inhibiteurs diminue par rapport à celle de la solution sans inhibiteurs, cette diminution peut être due à la diminution de la constante diélectrique en raison du déplacement des molécules d'eau présentes dans l'électrolyte en faveur des molécules inhibitrices adsorbées à la surface métallique, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion [48] et/ou à l'augmentation de l'épaisseur du dépôt organique due à l'adsorption des molécules inhibitrices d'après la relation d'Helmholtz [49,50].

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon^{\circ} \varepsilon S}{d} \quad (III.8)$$

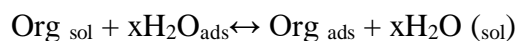
d : L'épaisseur du dépôt

S : Surface de l'électrode

ε° : Permittivité du milieu

ε : Constante diélectrique.

L'adsorption des inhibiteurs organique à l'interface métal-solution peut être présentée comme un processus d'adsorption des substitutions entre les molécules organiques (Org_{sol}) en solution aqueuse et des molécules d'eau (H_2O_{ads}) sur une surface métallique [51].



Org_{sol} et Org_{ads} sont les espèces organiques dans la solution et adsorbées sur la surface métallique respectivement, H_2O_{ads} est la molécule d'eau adsorbée sur la surface métallique et (x) est le nombre de molécules d'eau remplacées par un adsorbat organique.

L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des deux inhibiteurs (bases de Schiff) et atteint une valeur maximale de 89.80% pour BS_1 et de 88.46% pour BS_2 à 2.5×10^{-3} et 5×10^{-3} M respectivement, cette augmentation peut être due à l'adsorption des composés BS_1 et BS_2 sur la surface du métal qui peut se produire directement par des interactions accepteur-donneur entre les doublets libres des hétéroatomes, les électrons (π) des molécules BS_1 et BS_2 et les orbitales (d) vacantes du fer [52-54]. On remarque que l'inhibiteur BS_1 est plus efficace que l'inhibiteur BS_2 .

La variation de l'efficacité inhibitrice calculée par les trois méthodes, à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration des composés BS_1 et BS_2 en milieu HCl 1M est illustrée sur les

figures III. 20 et III. 21. Nous constatons qu'il y a un accord entre les valeurs déterminées par gravimétrie et celles issues des mesures électrochimiques.

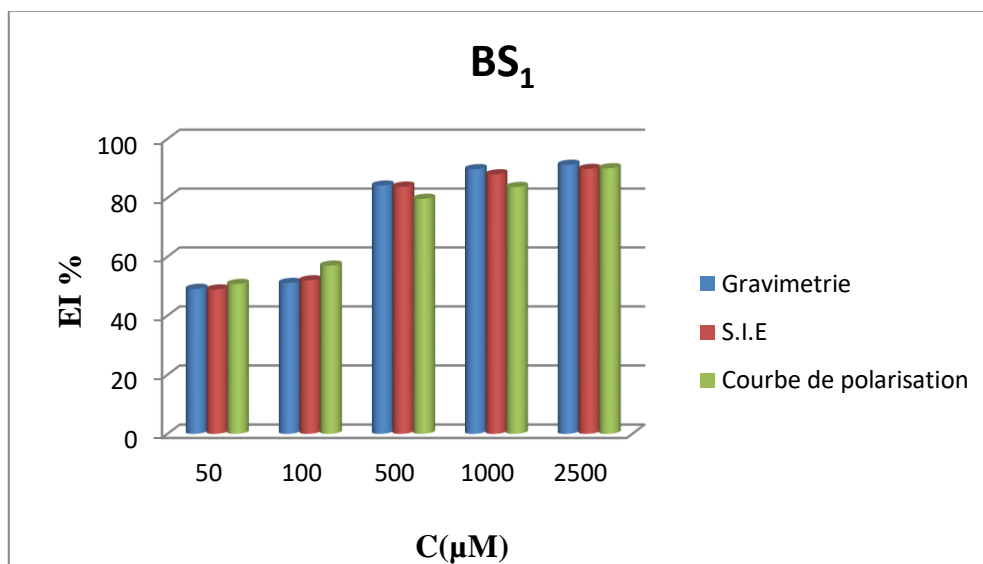


Figure III.20 : Variation de l'efficacité inhibitrice du composé base de Schiff BS₁ en fonction de sa concentration dans HCl 1M obtenue par les trois méthodes d'étude.

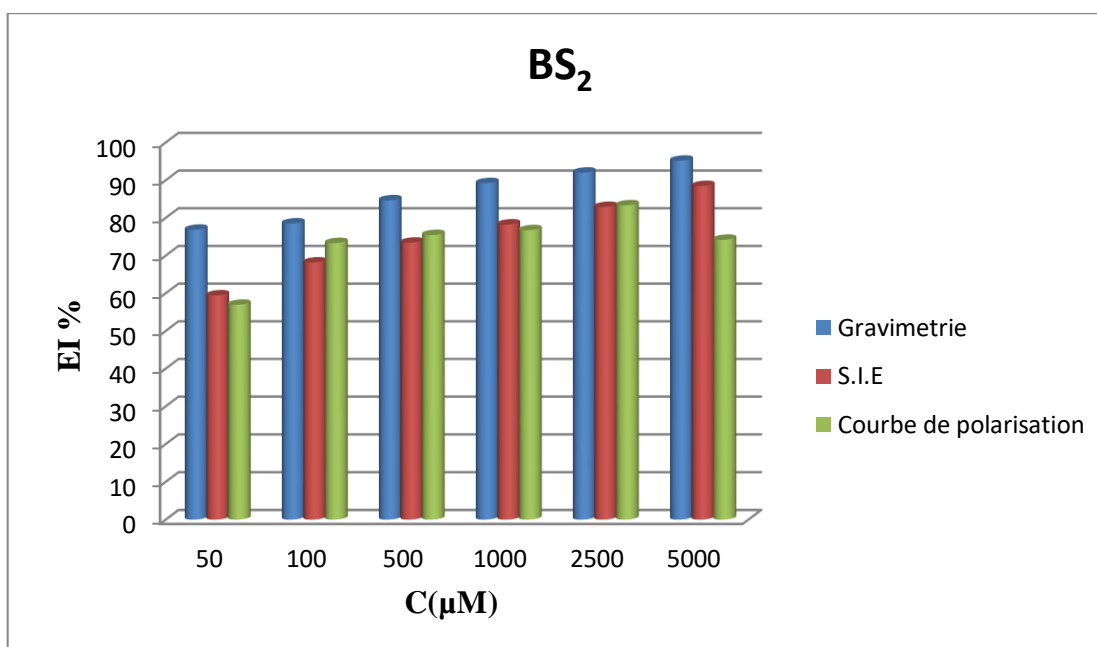


Figure III.21 : Variation de l'efficacité inhibitrice du composé base de Schiff BS₂ en fonction de sa concentration dans HCl 1M obtenue par les trois méthodes d'étude.

III.2.1. 2.Effet du temps

Le temps d'immersion est un paramètre très important dans l'évaluation de la stabilité des inhibiteurs de corrosion. De ce fait, nous avons tracé la courbe de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion par la méthode de perte de poids utile pour les tests de longue durée. L'étude de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion à 25°C dans le milieu agressif HCl 1M en l'absence et en présence d'inhibiteurs est représentée sur la figure III.22.

Le choix de la concentration (2.5×10^{-3} M) pour BS₁ et la concentration de 5×10^{-3} M pour BS₂ à différents temps d'immersion (2h, 6h, 16h, 24h, 48h, 72h, 216h et 480h) est justifié par le fait qu'à cette concentration l'efficacité est maximale. Le Tableau III.5 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (V) de l'acier XC48 dans HCl 1M et l'efficacité inhibitrice EI % à différents temps d'immersion.

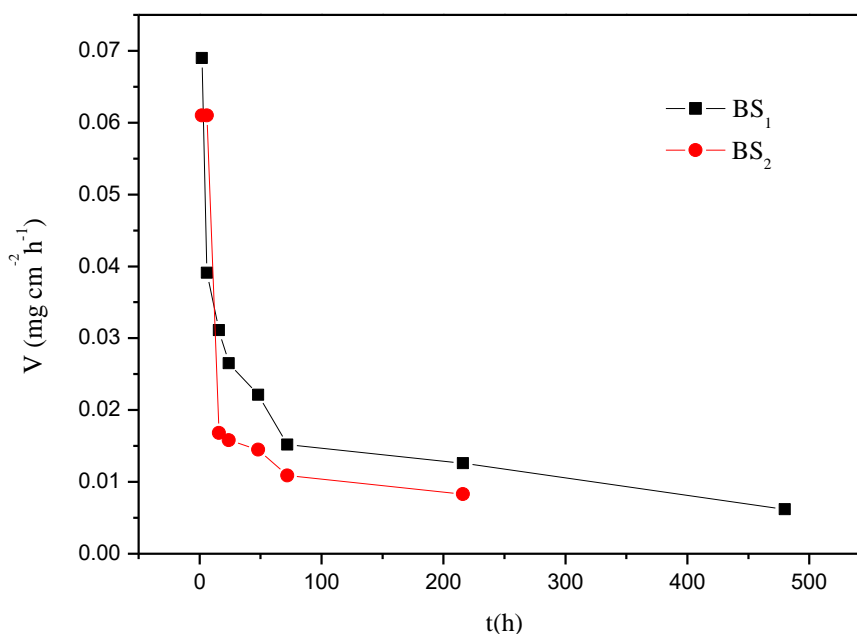


Figure III. 22 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M en fonction du temps d'immersion en absence et en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂.

Tableau III. 5 : Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à 2.5×10^{-3} et 5×10^{-3} M respectivement de l'acier XC48 dans HCl 1M à température ambiante.

| Inhibiteur | Temps d'immersion (h) | V (mg cm ⁻² h ⁻¹) | EI _V (%) |
|-----------------|-----------------------|--|---------------------|
| HCl | 2 | 0.1333 | - |
| | 6 | 0.1617 | - |
| | 16 | 0.1922 | - |
| | 24 | 0.3012 | - |
| | 48 | 0.3252 | - |
| | 72 | 0.4118 | - |
| | 216 | 0.4406 | - |
| | 480 | 0.2634 | - |
| BS ₁ | 2 | 0.0690 | 48.23 |
| | 6 | 0.0391 | 75.81 |
| | 16 | 0.0311 | 83.81 |
| | 24 | 0.0265 | 91.20 |
| | 48 | 0.0221 | 93.20 |
| | 72 | 0.0152 | 96.55 |
| | 216 | 0.0126 | 97.12 |
| | 480 | 0.0062 | 97.63 |
| BS ₂ | 2 | 0.0610 | 54.20 |
| | 6 | 0.0168 | 75.81 |
| | 16 | 0.0158 | 86.33 |
| | 24 | 0.0145 | 95.18 |
| | 48 | 0.0109 | 96.63 |
| | 72 | 0.0083 | 97.97 |
| | 216 | 0.0134 | 97.01 |

La constatation des résultats de ce tableau, nous permet de remarquer qu'en absence de l'inhibiteur, la vitesse de corrosion de l'acier V (mg cm⁻² h⁻¹) dans HCl 1M augmente avec le temps d'immersion c'est-à dire qu'il y a une dissolution continue du métal en milieu acide. Par contre, en présence de l'inhibiteur, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du temps d'immersion. Ce comportement est vraisemblablement dû au déplacement des molécules d'eau (molécules du solvant) par l'adsorption des molécules organiques de l'inhibiteur sur la surface métallique [55], ainsi que la formation d'une couche stable et persistante sur la surface d'acier [56, 57].

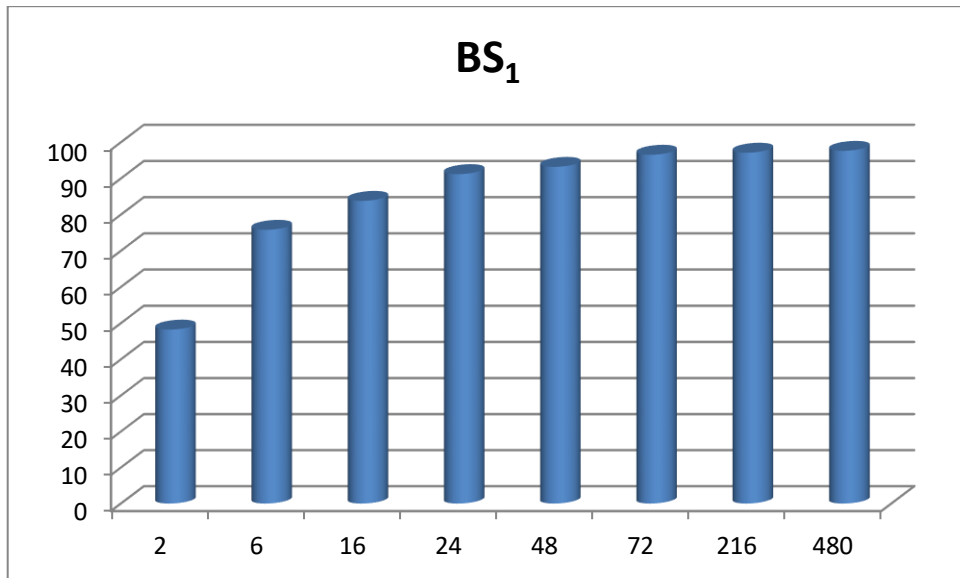


Figure III. 23 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'inhibiteur BS₁ dans HCl 1M.

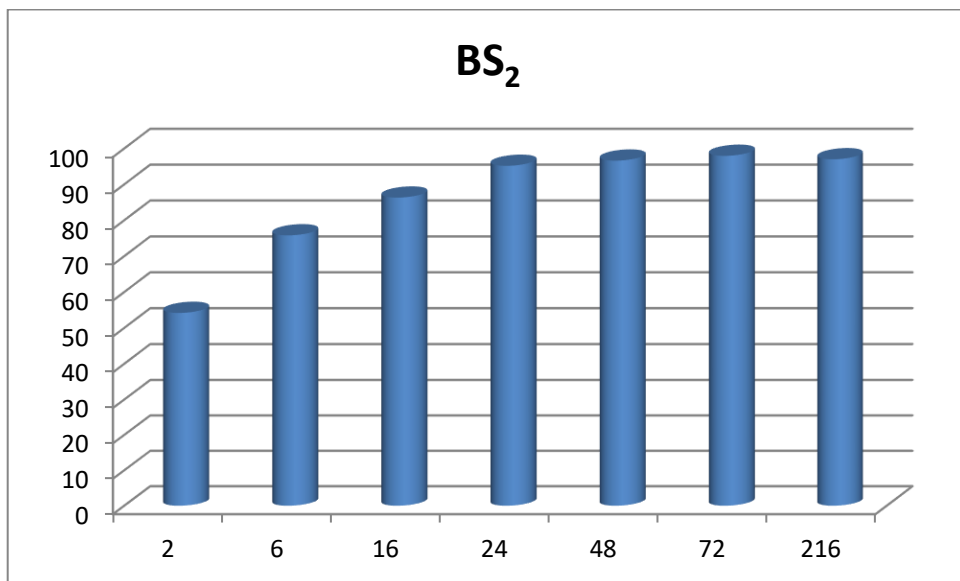


Figure III. 24 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'inhibiteur BS₂ dans HCl 1M.

III.2.1.3. Effet de la température

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif et à des températures d'utilisation données est très importante pour son application. En général, l'effet de la température sur la réaction acide-métal inhibée est très complexe, car de nombreux changements se produisent à la surface du métal, comme une gravure, une désorption rapide d'inhibiteurs et l'inhibiteur lui-même peut subir une décomposition ou un réarrangement [58,59]. Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir d'inhibition de nos inhibiteurs organiques étudiés (BS₁ et BS₂), nous avons effectué une étude à l'aide des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiodynamique, dans une gamme de températures comprise entre 25 et 55°C après 30 minutes d'immersion dans HCl 1 M.

Les figures III.25, III.26 et III.27 représentent l'effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M et en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à des concentrations optimales de 2.5×10^{-3} et 5×10^{-3} M respectivement. Pour les autres concentrations d'inhibiteurs, les courbes de polarisations ont la même allure.

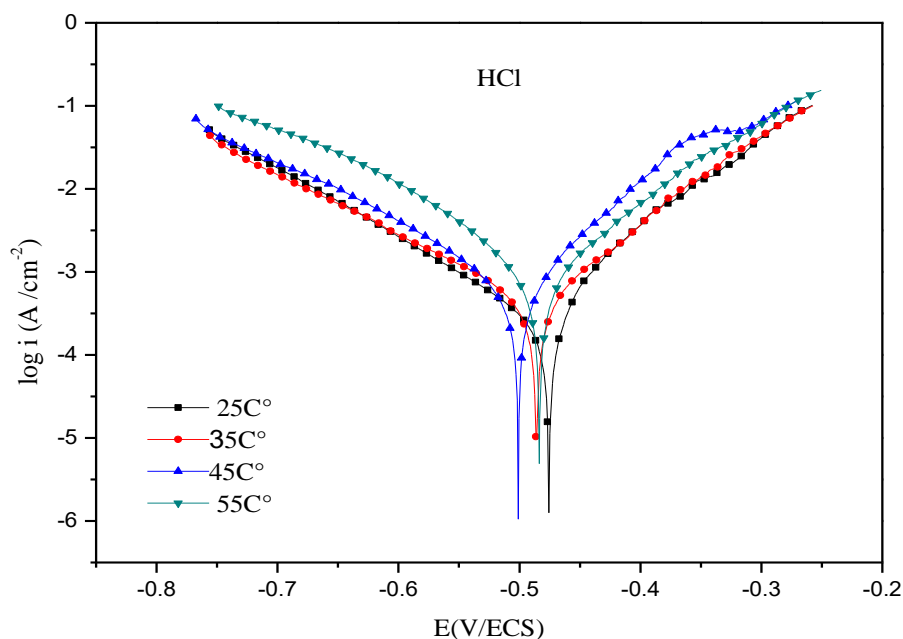


Figure III.25 : Courbes de polarisation obtenus pour l'acier XC48 dans la solution HCl 1M en à différentes températures.

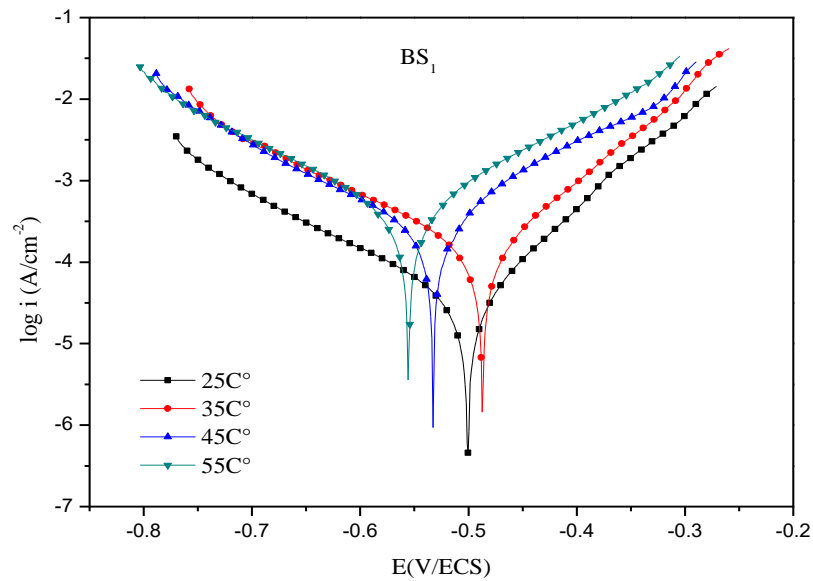


Figure III.26 : Coubes de polarisation obtenus pour l'acier XC48 dans la solution HCl 1M en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur BS₁ à différentes températures.

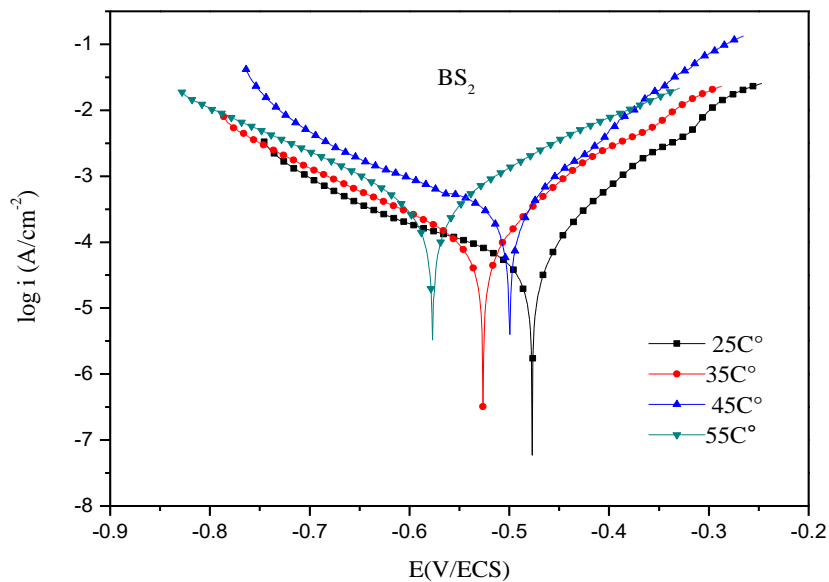


Figure III.27 : Coubes de polarisation obtenus pour l'acier XC48 dans la solution HCl 1M en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur BS₂ à différentes températures.

Aucun changement n'a été défini pour les courbes de polarisation en absence et en présence d'inhibiteurs BS₁ et BS₂, dans HCl 1M pour toute la gamme de température, indiquant que la réduction des ions H⁺ à la surface de l'acier et la dissolution du métal se font selon le même mécanisme.

Les valeurs des efficacités inhibitrices ainsi que celles des paramètres électrochimiques associées à la corrosion de l'acier dans HCl 1M avant et après addition des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à différentes concentrations et à différentes températures sont rapportées dans les tableaux III.6 et III.7.

Tableau III.6 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M avant et après addition de l'inhibiteur BS₁ à différentes températures.

| T(°C) | C (M) | $-E_{corr}$ (mV/SCE) | $-B_c$ (mV/dec) | B_a (mV/dec) | i_{corr} (mAcm ⁻²) | El _P (%) | θ |
|----------------------|----------------------|--------------------------|--------------------|-------------------|-------------------------------------|------------------------|----------|
| 25 | HCl | 476 | 130.7 | 80.30 | 0.3205 | - | - |
| | 5×10 ⁻⁵ | 514. | 148.1 | 97.80 | 0.158 | 50.70 | 0.50 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 489 | 155.3 | 75.10 | 0.138 | 56.94 | 0.56 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 519 | 179.1 | 107.6 | 0.0652 | 79.65 | 0.79 |
| | 1×10 ⁻³ | 537 | 122.7 | 163.5 | 0.0486 | 83.66 | 0.83 |
| | 2.5×10 ⁻³ | 501 | 146.5 | 86.30 | 0.0319 | 90.04 | 0.90 |
| | 35 | HCl | 486 | 146.0 | 95.10 | 0.5100 | - |
| 5×10 ⁻⁵ | | 476 | 138.5 | 81.10 | 0.2647 | 48.09 | 0.48 |
| 1× 10 ⁻⁴ | | 469 | 146.0 | 77.40 | 0.2552 | 49.96 | 0.49 |
| 5×10 ⁻⁴ | | 472 | 163.0 | 73.40 | 0.2119 | 58.70 | 0.58 |
| 1×10 ⁻³ | | 465 | 173.4 | 93.60 | 0.1705 | 66.66 | 0.66 |
| 2.5×10 ⁻³ | | 487 | 156.3 | 97.80 | 0.1368 | 73.17 | 0.73 |
| 45 | | HCl | 501 | 143.1 | 93.10 | 0.8473 | - |
| | 5×10 ⁻⁵ | 486 | 143.2 | 78.80 | 0.5110 | 39.69 | 0.39 |
| | 1× 10 ⁻⁴ | 501 | 147.5 | 109.4 | 0.4768 | 43.27 | 0.43 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 548 | 140.6 | 178.1 | 0.4605 | 45.64 | 0.45 |
| | 1×10 ⁻³ | 495 | 166.5 | 115.1 | 0.4184 | 50.93 | 0.50 |
| | 2.5×10 ⁻³ | 533 | 208.0 | 131.9 | 0.3484 | 59.30 | 0.59 |
| | 55 | HCl | 484 | 114.5 | 100.6 | 1.047 | - |
| 5×10 ⁻⁵ | | 512 | 153.1 | 119.6 | 0.7157 | 31.30 | 0.31 |
| 1× 10 ⁻⁴ | | 534 | 153.9 | 116.3 | 0.6684 | 36.18 | 0.36 |
| 5×10 ⁻⁴ | | 564 | 165.4 | 155.4 | 0.6105 | 41.70 | 0.41 |
| 1×10 ⁻³ | | 530 | 171.7 | 132.4 | 0.5366 | 48.76 | 0.48 |
| 2.5×10 ⁻³ | | 556 | 169.1 | 147.4 | 0.4742 | 54.72 | 0.54 |

Tableau III.7 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M avant et après addition de l'inhibiteur BS₂ à différentes températures.

| Températures (°C) | C (M) | $-E_{corr}$ (mV/SCE) | $-B_c$ (mV/dec) | B_a (mV/dec) | i_{corr} (mAcm ⁻²) | EI _P (%) | θ |
|----------------------|----------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|-------------------------------------|---------------------|----------|
| 25 | Blanc | 476 | 130.7 | 80,3 | 0,3205 | - | - |
| | 5×10 ⁻⁵ | 489 | 156.4 | 75.8 | 0.138 | 56.94 | 0.56 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 485 | 168 | 71.2 | 0.116 | 63.80 | 0.63 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 492 | 147.9 | 78.4 | 0,085 | 73.32 | 0.73 |
| | 1×10 ⁻³ | 469 | 176.9 | 87.8 | 0,078 | 75.44 | 0.75 |
| | 2.5×10 ⁻³ | 478 | 180.9 | 91 | 0.0754 | 76.47 | 0.76 |
| | 5×10 ⁻³ | 477 | 191.4 | 76.9 | 0.0534 | 83.33 | 0.83 |
| 35 | Blanc | 486 | 146 | 95.1 | 0.5100 | - | - |
| | 5×10 ⁻⁵ | 486 | 168.9 | 83.3 | 0.258 | 44.11 | 0.56 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 523 | 162.7 | 76.7 | 0.242 | 52.54 | 0.52 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 533 | 162.9 | 88.8 | 0.220 | 56.86 | 0.56 |
| | 1×10 ⁻³ | 524 | 238.6 | 90.4 | 0.193 | 62.15 | 0.62 |
| | 2.5×10 ⁻³ | 535 | 183.4 | 105.8 | 0.170 | 66.66 | 0.66 |
| | 5×10 ⁻³ | 526 | 159.6 | 98.5 | 0.114 | 77.64 | 0.77 |
| 45 | Blanc | 501 | 143.1 | 93.1 | 0.8473 | - | - |
| | 5×10 ⁻⁵ | 510 | 144.6 | 68.8 | 0.577 | 31.90 | 0.31 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 505 | 145.5 | 90.3 | 0.437 | 48.42 | 0.48 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 494 | 153.4 | 89.8 | 0.380 | 55.15 | 0.55 |
| | 1×10 ⁻³ | 500 | 196.2 | 85.4 | 0.339 | 59.99 | 0.59 |
| | 2.5×10 ⁻³ | 528 | 146.7 | 123 | 0.309 | 63.53 | 0.63 |
| | 5×10 ⁻³ | 575 | 152.1 | 135.5 | 0.292 | 65.53 | 0.65 |
| 55 | Blanc | 484 | 114.5 | 100.6 | 1.0473 | - | - |
| | 5×10 ⁻⁵ | 554 | 127.9 | 72.9 | 0.908 | 12.69 | 0.12 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 559 | 148.6 | 77.4 | 0.797 | 23.89 | 0.23 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 563 | 143.2 | 86.3 | 0.620 | 40.80 | 0.40 |
| | 1×10 ⁻³ | 586 | 131.9 | 115.5 | 0.586 | 44.04 | 0.44 |
| | 2.5×10 ⁻³ | 576 | 165.9 | 131.14 | 0.508 | 51.49 | 0.51 |
| | 5×10 ⁻³ | 577 | 157.3 | 139.7 | 0.406 | 61.23 | 0.61 |

D'après les tableaux III.6 et III.7, on remarque que :

La densité du courant de corrosion diminue avec l'augmentation des concentrations des inhibiteurs grâce à l'adsorption de ces derniers sur la surface de l'acier et augmente avec l'augmentation de la température

Le potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) est modifié par l'accroissement de la température de 25 à 55°C.

La diminution de l'efficacité inhibitrice EI % avec l'augmentation de la température est due à la désorption des molécules inhibitrices initialement adsorbées, entraînant l'exposition d'une plus grande surface métallique au milieu corrosif [60]. 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 [61]. Ces interactions sont très sensibles à l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente. L'élévation de la température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur des composés étudiés [62, 63].

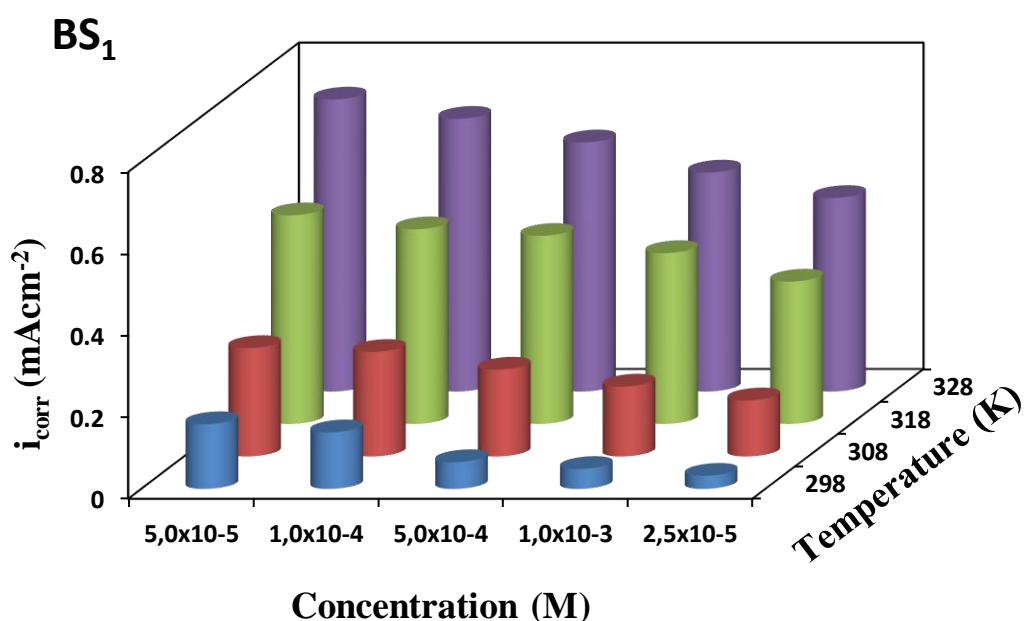


Figure III.28 : Variation de la densité de courant de corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur BS1 à différentes températures.

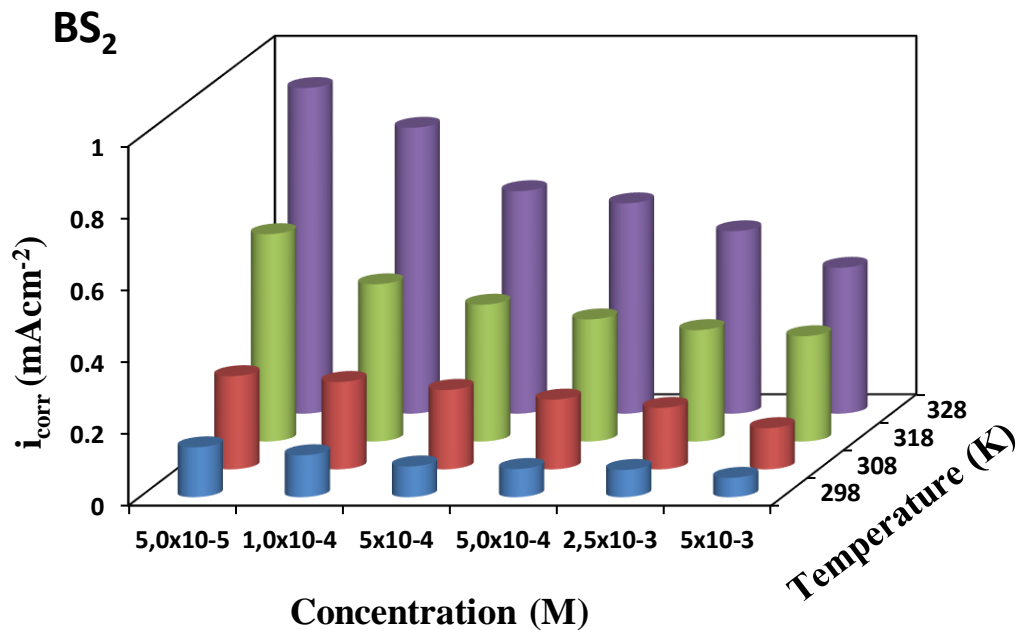


Figure III.29 : Variation de la densité de courant de corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1 M en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur BS2 à différentes températures.

III.2.1.3.1. Les paramètres d'activation

Les paramètres d'activation jouent un rôle important pour la compréhension des mécanismes d'inhibition des inhibiteurs. Ces paramètres 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 [64]:

$$i_{corr} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{III.9})$$

Où

i_{corr} : est la densité du courant de corrosion,

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

E_a : Energie d'activation,

R : Constante des gaz parfaits,

T : température.

Les figures III.30 et III.31 illustrent la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation

($\ln i_{\text{corr}} = f(1/T)$) est une droite pour les différentes concentrations en absence et en présence de BS₁ et BS₂. Les énergies d'activation données dans le tableau III.8 sont calculées à partir de la relation d'Arrhenius.

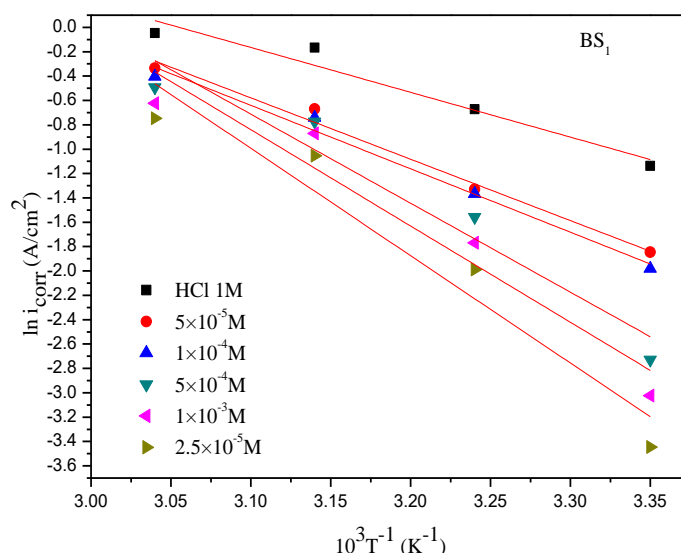


Figure III.30 : Diagramme d'Arrhenius de la densité de courant de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur BS₁.

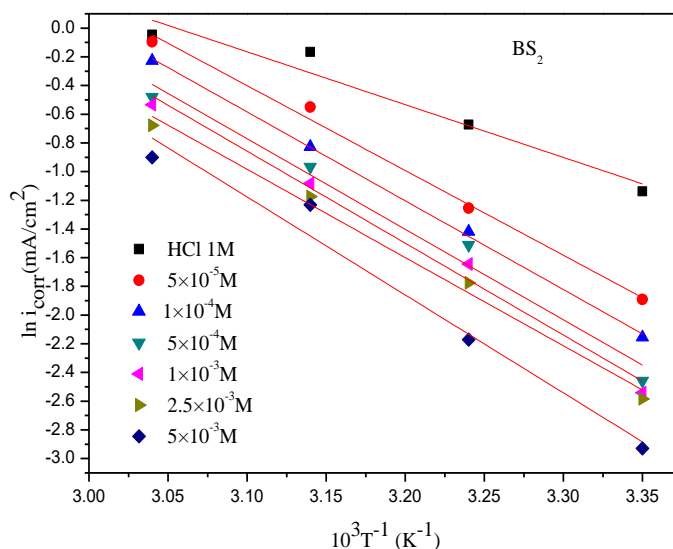


Figure III.31 : Diagramme d'Arrhenius de la densité de courant de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur BS₂.

Tableau III.8: Paramètres d'activation du processus de corrosion de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et présence de différentes concentrations des inhibiteurs BS₁ et BS₂.

| Inhibiteur | C(M) | E_a (kJ/mol) | ΔH_a° (kJ/mol) | ΔS_a° (J/mol) |
|-----------------|----------------------|--------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | HCl | 32.80 | 36.677 | -131.871 |
| BS ₁ | 5×10^{-5} | 41.88 | 39.300 | -128.399 |
| | 1×10^{-4} | 43.29 | 40.696 | -124.585 |
| | 5×10^{-4} | 60.75 | 58.178 | -70.9920 |
| | 1×10^{-3} | 65.70 | 63.072 | -56.8960 |
| | 2.5×10^{-3} | 73.26 | 70.277 | -35.9510 |
| | | 5×10^{-5} | 49.130 | 48.768 |
| BS ₂ | 1×10^{-4} | 51.448 | 48.871 | -98.781 |
| | 5×10^{-4} | 52.470 | 49.958 | -96.953 |
| | 1×10^{-3} | 53.300 | 50.691 | -95.407 |
| | 2.5×10^{-3} | 51.127 | 48.524 | -103.169 |
| | 5×10^{-3} | 56.758 | 46.762 | -111.612 |

D'après les résultats obtenus :

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence d'inhibiteur (E_{ai}) ou en absence (E_a), permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température.

En 1965, Radovici [65] propose un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue que:

- Les inhibiteurs pour les quels (E_{ai}) $>$ (E_a) 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.
- 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). Gomma [66] rappelle que les inhibiteurs de cette catégorie sont les plus efficaces. Putilova et coll. [67] considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de nature de l'adsorption: à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.

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

La comparaison des énergies d'activation obtenues en présence et en absence de nos inhibiteurs montre clairement que le type d'adsorption est selon Radovici. Les critères de type d'adsorption obtenus à partir du changement de l'énergie d'activation ne peuvent pas être considérés comme décisifs en raison de l'adsorption compétitive avec les molécules d'eau, dont l'élimination de la surface nécessite également une certaine énergie d'activation [70].

D'autre part, les valeurs élevées de l'énergie d'activation (E_a) du processus de corrosion peuvent aussi être attribuées à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche [68,69].

L'enthalpie et l'entropie d'activation ont été calculées en utilisant la forme alternative de l'équation d'Arrhenius suivante [71]:

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (\text{III.10})$$

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

La variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) est une droite (Figure III.32 et Figure III.33), avec une pente de $\left(\frac{-\Delta H_a^\circ}{R}\right)$ et une ordonnée à l'origine égale à $[\ln(R/Nh) + \Delta S_a^\circ/R]$. Les valeurs des enthalpies ΔS_a° et des entropies (ΔH_a°) sont données dans le tableau III.8.

Les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° en présence d'inhibiteurs augmentent par rapport au blanc, ce qui signifie que la barrière énergétique de la réaction de corrosion en présence d'inhibiteurs augmente.

Les signes positifs des enthalpies reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal.

Les valeurs de ΔS_a° sont plus positives en présence de l'inhibiteur étudié par rapport à la solution d'acide libre. L'augmentation des valeurs de ΔS_a° explique que la diminution du désordre est due aux molécules d'inhibiteurs orientées en surface et commandées par l'adsorption à travers les sites actifs [71].

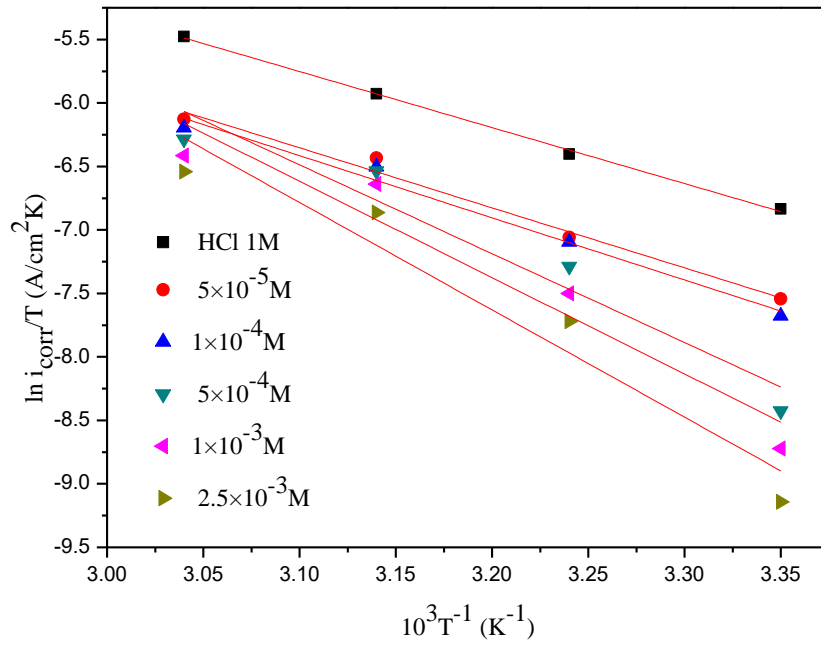


Figure III.32 : Variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour BS₁

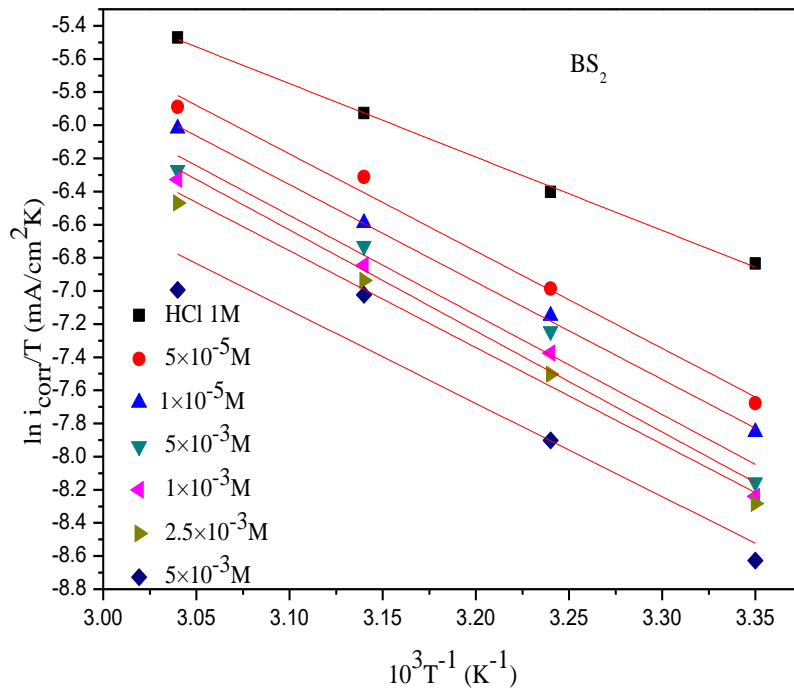


Figure III.33 : Variation de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour BS₂.

III.2.1.3.2. Isothermes d'adsorption

La relation à une température donnée, entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Pour identifier le type d'adsorption correspondant à la présente étude, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin, Frumkin, El-Awady, Flory-Huggins et Freundlich. Les figures III.34, III.35 et III.36, III.37, III.38 et III.39, représentent les isothermes d'adsorption tracées à 25 °C à partir des valeurs de (θ) obtenues à partir des courbes de polarisation. Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes [72-74] :

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1+bC_{inh}} \quad (\text{Isotherme de Langmuir}) \quad (\text{III.11})$$

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme de Temkin}) \quad (\text{III.12})$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Isotherme de Frumkin}) \quad (\text{III.13})$$

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = y \log K_{ads} + y \log C_{inh} \quad \text{El-Awady} \quad (\text{III.14})$$

$$\log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = \log x K_{ads} + x \log(1 - \theta) \quad \text{Flory-Huggins} \quad (\text{III.15})$$

$$\log \theta = \log K_{ads} + z \log C_{inh} \quad \text{Freundlich} \quad (\text{III.16})$$

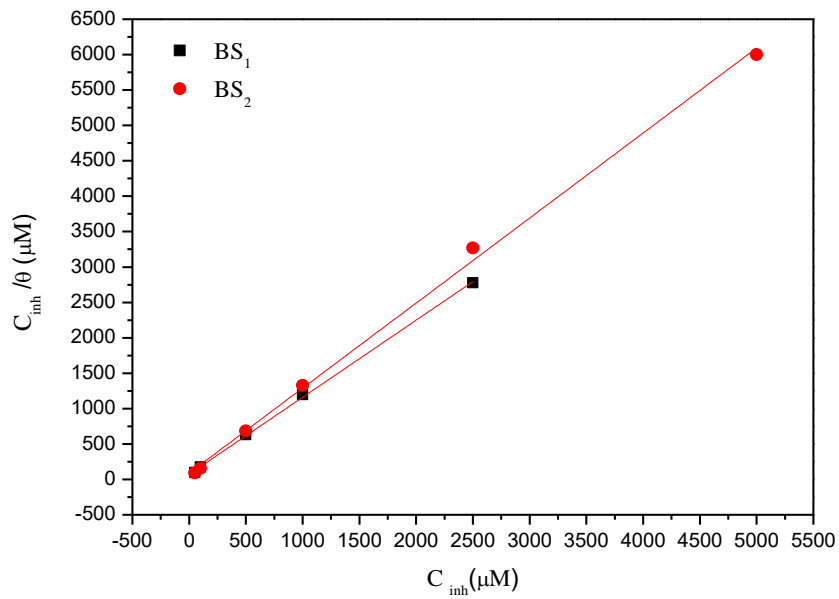


Figure III.34 : Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à différentes concentrations à 25 C°.

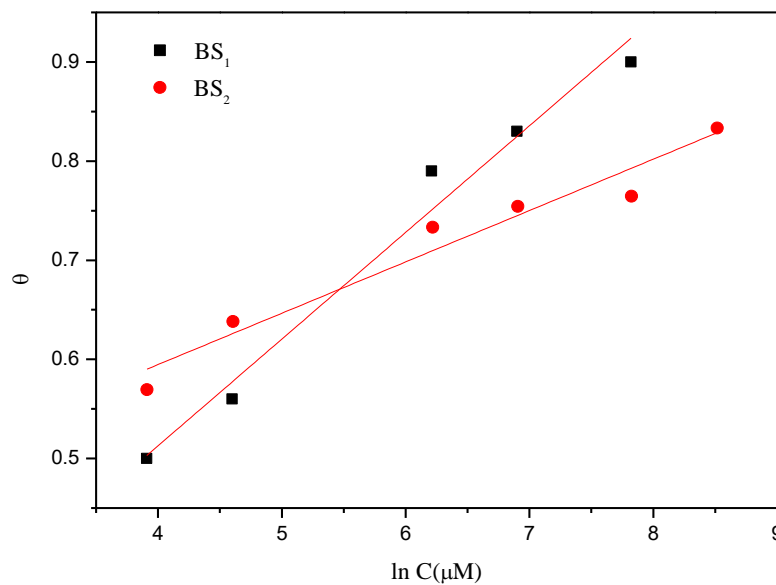


Figure III.35 : Isothermes d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à différentes concentrations à 25 C°.

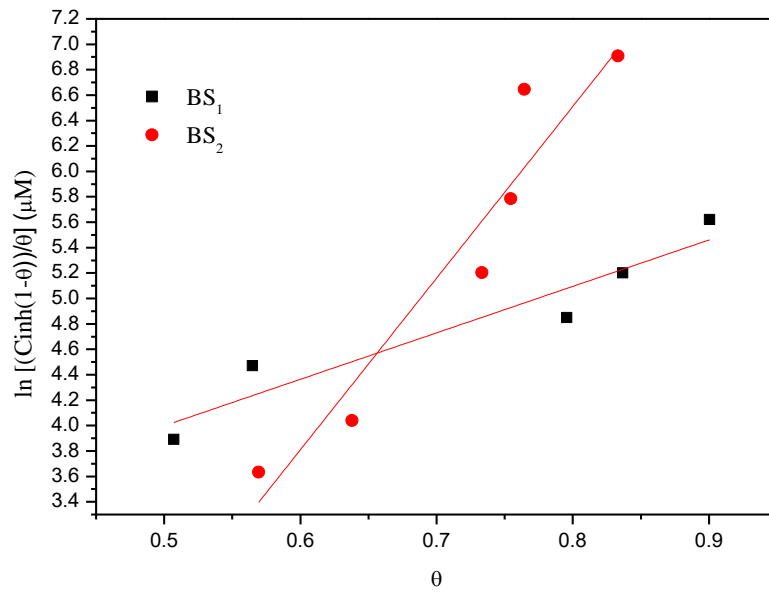


Figure III.36 : Isothermes d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence des inhibiteurs BS_1 et BS_2 à différentes concentrations à 25 C°.

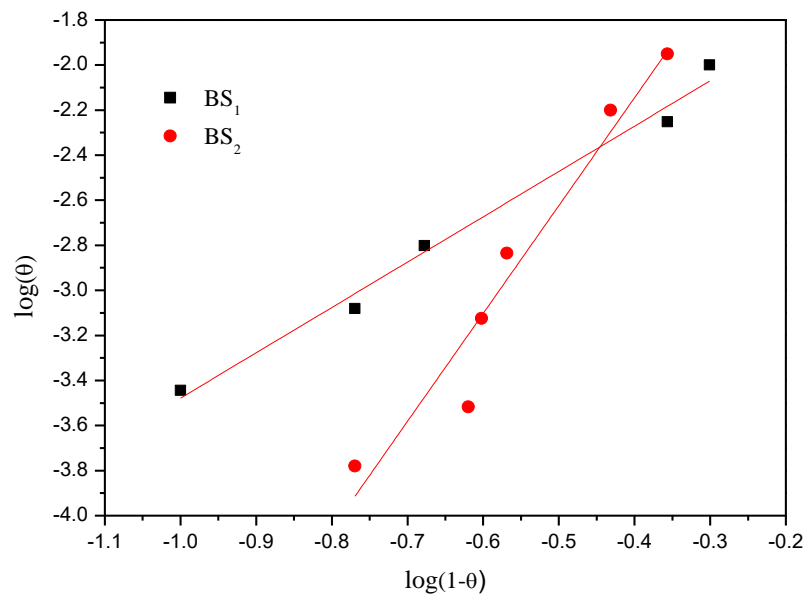


Figure III.37 : Isothermes d'adsorption de Flory Huggins de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs BS_1 et BS_2 à différentes concentrations à 25 C°.

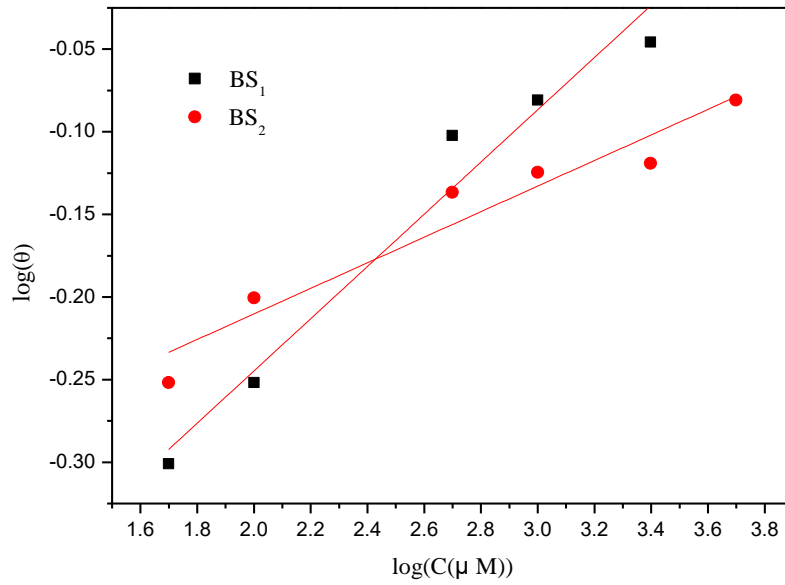


Figure III.38 : Isothermes d'adsorption de Freundlich de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à différentes concentrations à 25 C°.

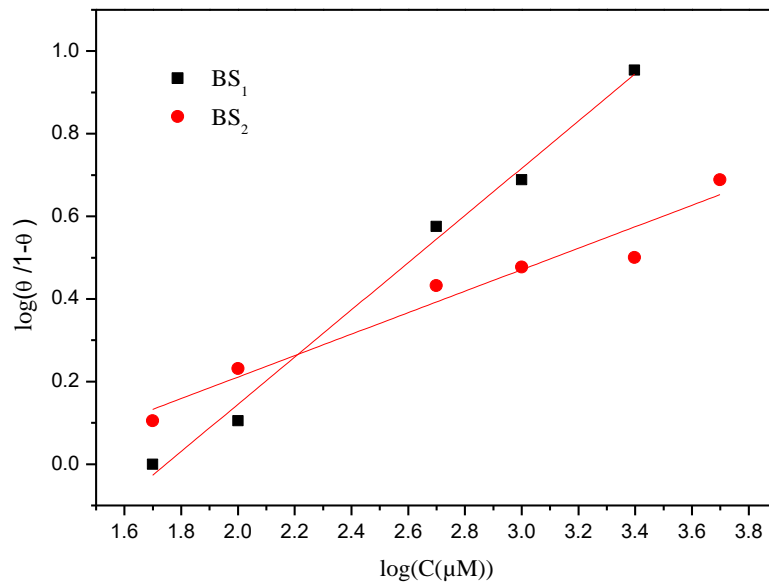


Figure III.39 : Isothermes d'adsorption de El-Alwady de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à différentes concentrations à 25 C°.

Tableau III.9 : Valeurs du coefficient R^2 des modèles d'adsorption l'acier dans HCl en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à différentes concentrations à 25 C°.

| R^2 | Modèle d'adsorption | | | | | |
|-----------------|---------------------|--------|---------|----------|---------------|------------|
| | Langmuir | Temkin | Frumkin | El-Awady | Flory-Huggins | Freundlich |
| BS ₁ | 0.9993 | 0.9734 | 0.8883 | 0.9913 | 0.9845 | 0.9564 |
| BS ₂ | 0.9977 | 0.9440 | 0.9034 | 0.9449 | 0.9308 | 0.9264 |

L'analyse de ces figures montre que la figure III.34 présente une meilleure linéarité pour les deux composés avec des coefficients de corrélation (R^2) proches de 1 (0,999) ce qui indique que l'adsorption des inhibiteurs totaux sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce même comportement est obtenu pour toutes les températures étudiées. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique.

L'utilisation des isothermes d'adsorption de Langmuir (figures III.40 et III.41) permet de déterminer les paramètres thermodynamiques des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à différentes températures (25-55 C°) dans HCl 1M.

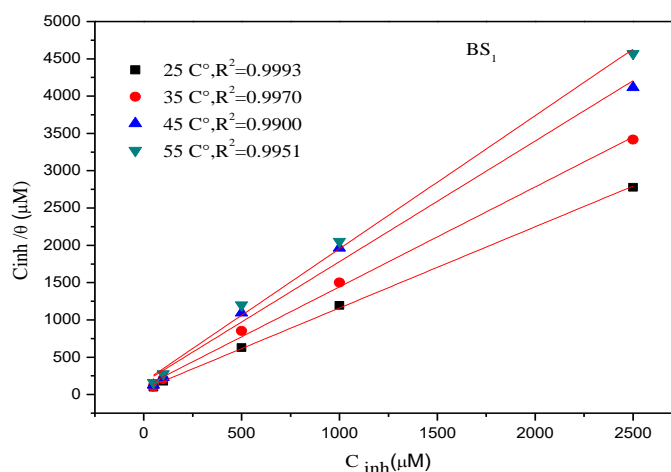


Figure III. 40: Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur BS₁ à différentes températures.

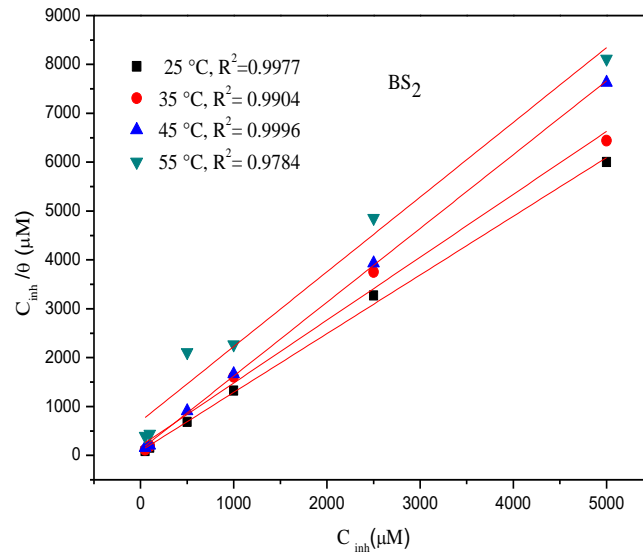


Figure III. 41 : Isothermes d’adsorption de Langmuir de l’acier XC48 dans HCl 1M en présence de l’inhibiteur BS₂ à différentes températures.

La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation suivante [75]:

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_{ads}}{RT}\right) \quad (III.17)$$

R : Constante des gaz parfaits

T : Température

55,5 : Concentration de l'eau en solution (mole. l⁻¹).

La variation de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) en fonction de la température (Figures III.42 et III.43) permettent 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 [76]:

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T\Delta S^\circ_{ads} \quad (III.18)$$

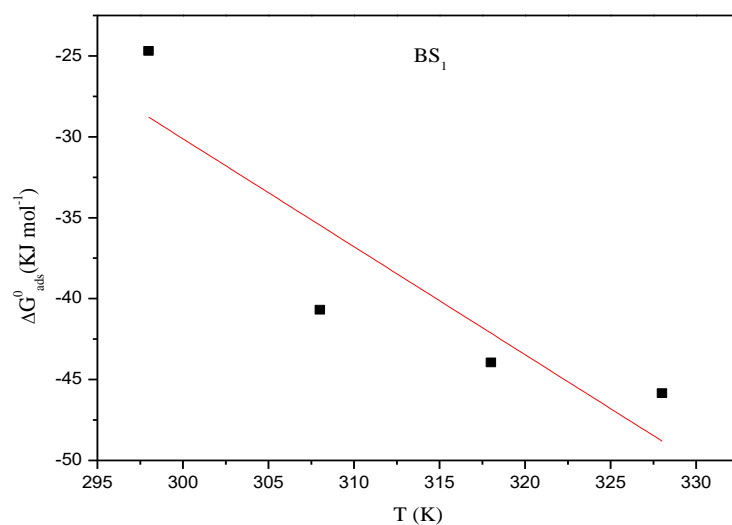


Figure III.42 : Variation de ΔG_{ads}° en fonction de la température de l'inhibiteur BS₁.

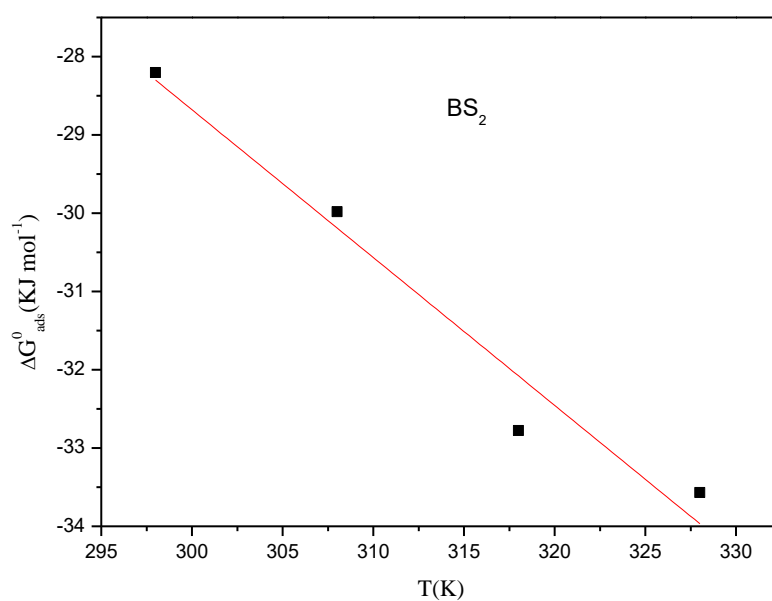


Figure III.43 : Variation de ΔG_{ads}° en fonction de la température de l'inhibiteur BS₂

Tableau III.10 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs BS₁ et BS₂ sur l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M à différentes températures.

| Inhibiteur | T (°C) | $10^5 \times K_{ads}$ (M ⁻¹) | $-\Delta G_{ads}^\circ$ (kJ/mol) | $-\Delta H_{ads}^\circ$ (kJ/mol) | ΔS_{ads}° (J/mol.K) |
|-----------------|-----------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| BS ₁ | 25 | 0.0033 | 24.34 | 173 | 677 |
| | 35 | 1.4446 | 40.68 | | |
| | 45 | 3.0058 | 43.94 | | |
| | 55 | 3.6448 | 45.85 | | |
| BS ₂ | 25 | 0.01593 | 28.20 | 27.99 | 0.1889 |
| | 35 | 0.02202 | 29.98 | | |
| | 45 | 0.04389 | 32.77 | | |
| | 55 | 0.04024 | 33.57 | | |

L'examen du tableau III.11 montre que :

- Les valeurs des coefficients d'adsorption K_{ads} sont assez élevées, confirmant une forte adsorption des inhibiteurs à la surface de l'acier [77,78]
- Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° impliquent que l'interaction des molécules inhibitrices avec la surface métallique est spontanée [79].

Généralement, les valeurs absolues de ΔG_{ads}° , voisines de 20 kJ/mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption)[80].

Les résultats montrent que les valeurs de ΔG_{ads}° diminuent avec l'augmentation de la température indiquant que l'adsorption des inhibiteurs est plus spontanée lorsque la température augmente et les valeurs de ΔG_{ads}° dans les limites de -20 kJ mol⁻¹ et -40 kJ mol⁻¹ signifient que l'adsorption des molécules inhibitrices est de type mixte, c'est-à-dire qu'il y a une contribution spontanée de la physisorption et de la chimisorption sur la surface en acier doux dans une solution de HCl [81]. En première étape, l'adsorption physique permet de rapprocher les molécules de l'inhibiteur au niveau de la surface métallique pour remplacer les molécules d'eau, et en deuxième étape, l'adsorption chimique permet de former une liaison covalente entre l'orbitale "d" de l'acier et le doublet libre d'électrons des atomes de l'azote (N) et d'oxygène (O) de l'inhibiteur (formation d'un complexe) [82,83].

Les valeurs de ΔH_{ads}° sont négatives, indiquant que ces inhibiteurs sont physisorbés et chimisorbés sur la surface métallique [84]. La valeur élevée et positive de l'entropie

standard ΔS_{ads}° en présence des inhibiteurs, traduit une augmentation du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées [85]. 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 [86].

III. 2.1. 4. Analyse de la surface

III.2.1. 4.1. Etude de la surface du métal par microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin de confirmer la présence de la couche protectrice, nous avons étudié la morphologie par microscopie électronique à balayage (M.E.B.) de l'état de surface de l'acier XC48 avant et après immersion dans le milieu corrosif en absence et en présence des inhibiteurs.

Nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 72 h d'immersion à température ambiante dans HCl 1M seul (figure III.44) que cette dernière est fortement endommagée par l'apparition d'amas gris et de quelques piqûres. Ceci montre clairement que l'acier subit une corrosion quasi généralisée sur toute la surface en absence de l'inhibiteur.

Par contre, en présence de BS₁ ou BS₂, nous constatons sur les deux images de la surface de l'acier immergé après 72 h en milieu HCl 1M en présence de (2.5×10^{-3} M) pour BS₁ et de (5×10^{-3} M) pour BS₂ (figures III.44) que la surface est recouverte d'un produit cristallisé en forme de plaquette traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier.

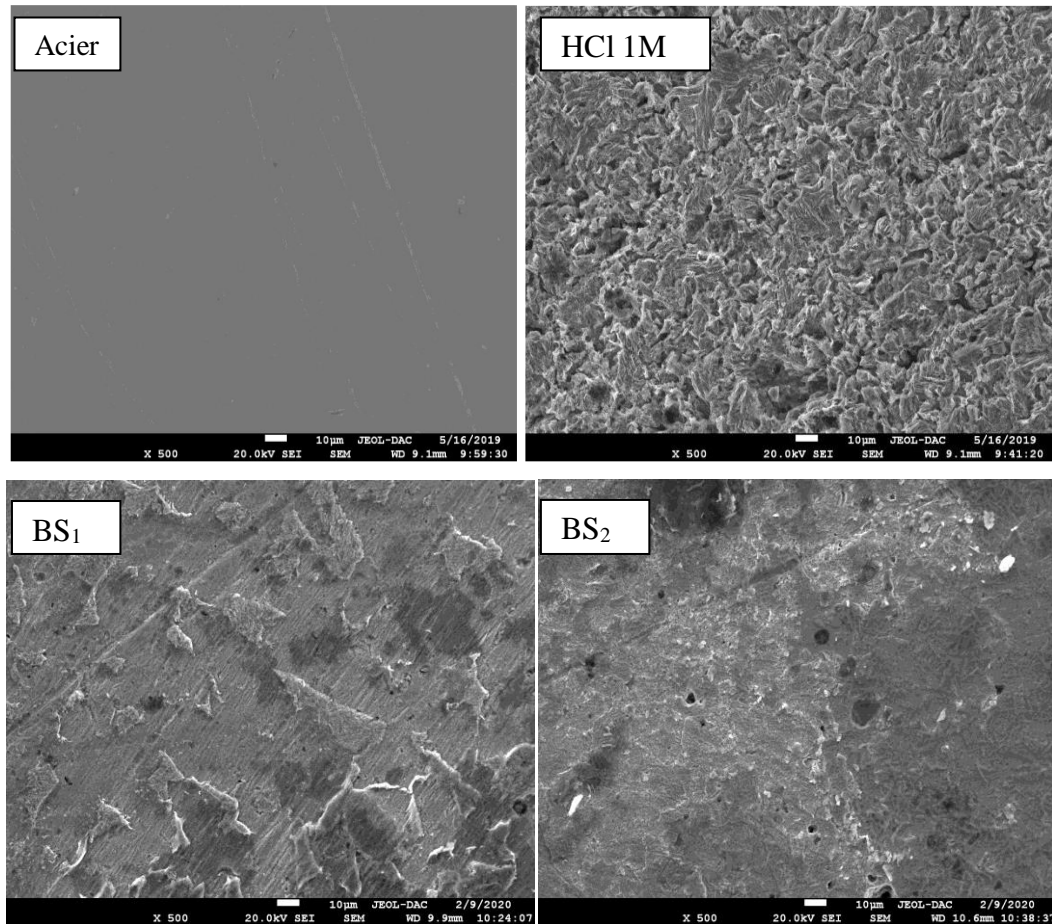


Figure .III. 44: Micrographie (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 72 h d'immersion dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs BS1 et BS2 à concentration optimales.

III. 2.1.4.2. Microscopie à force atomique AFM

La microscopie à force atomique (AFM) est devenue un choix récent pour étudier la morphologie de surface à nano et micro-niveau et est une technique puissante pour étudier l'efficacité des inhibiteurs contre la corrosion sur l'interface métal / solution. La rugosité de surface est l'un des paramètres topographiques les plus importants qui peut être tiré à partir de l'analyse des informations obtenues par AFM [87-90].

La surface de l'acier poli semble plutôt uniforme avec seulement de minuscules rayures, la figure. III.45(A). Les images 2D et 3D de la figure. III.45 (B) montrent clairement que la surface de l'acier XC48 révèle une rugosité de surface importante en raison de l'attaque acide sur la surface d'acier. D'autre part, les images 2D et 3D de la figure. III.45 (C) montrent que la présence de BS1 réduit la corrosion du métal et la surface devient plus lisse.

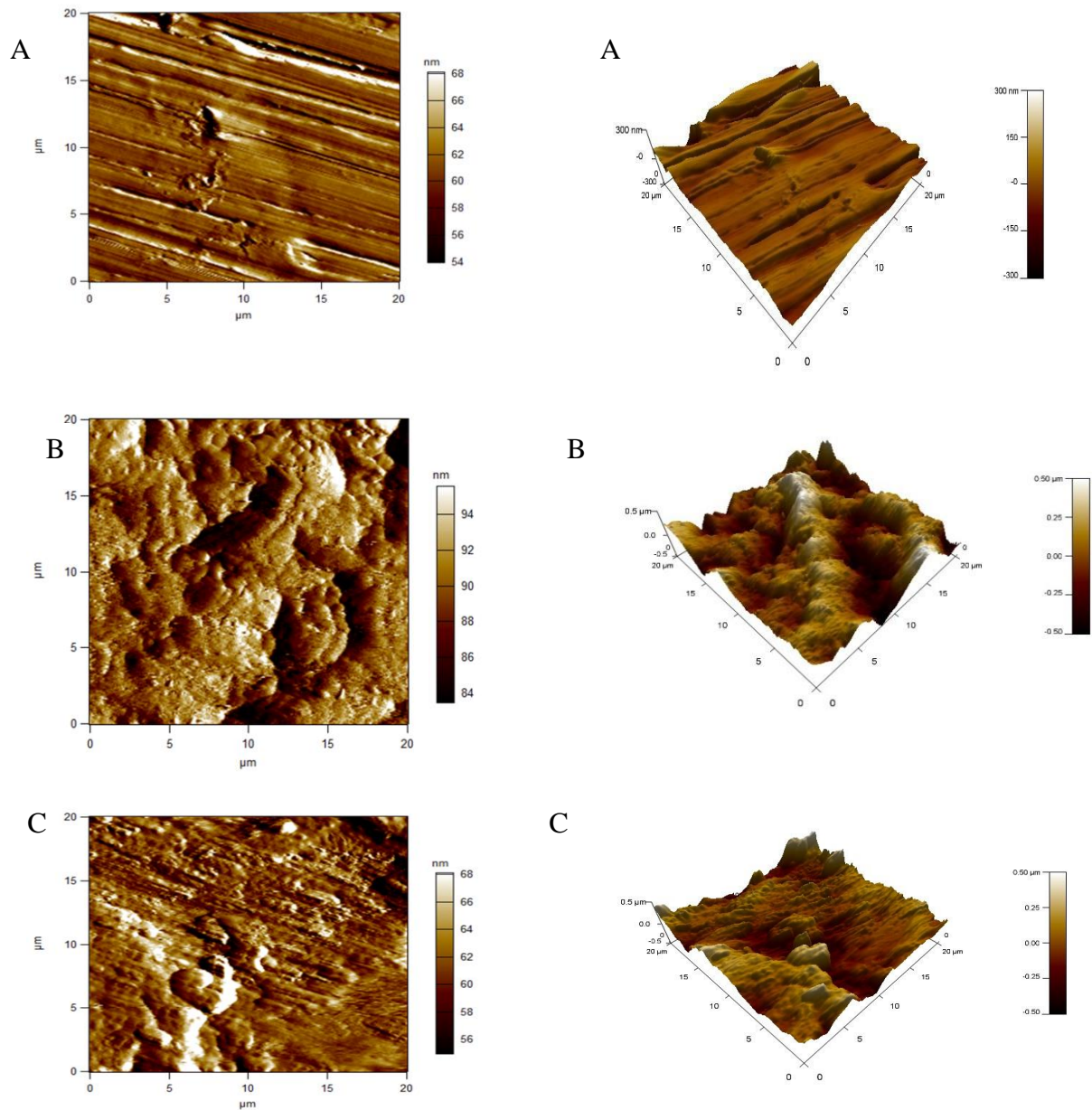


Figure III.45 : Image AFM illustrées en 2D (gauche) et 3D (droite) de la surface de l'acier XC48 : (A) Acier XC48 avant l'immersion dans HCl 1M, (B) Après 72 h d'immersion dans HCl 1M, (C) Après 72 h d'immersion dans: 2.5×10^{-3} M BS1 + HCl 1M.

Tableau III.11 : Données AFM de rugosités des surfaces de l'acier X48 en milieu HCl 1M en absence et en présence de BS₁ à 25 °C.

| Données AFM | Acier XC48 avant l'immersion dans HCl 1M | Après 72h d'immersion dans HCl 1M | Après 72 h d'immersion dans: 2.5×10^{-3} M BS ₁ + HCl 1M |
|---------------|--|-----------------------------------|--|
| Rugosité (nm) | 41.088 | 168.062 | 118.687 |

Les résultats présentés dans le tableau III.13 montrent que la valeur de la rugosité calculée pour l'acier XC48 dans HCl 1M en absence de l'inhibiteur (168.062nm) est très supérieure à celle de l'acier XC48 poli avant l'immersion (41.088nm), ceci confirme l'attaque de la surface de l'acier par le milieu électrolytique. Cependant, en présence de l'inhibiteur dans la solution, la rugosité a été réduite à 118.687nm indiquant que les molécules de l'inhibiteur étudié sont adsorbées sur la surface de l'acier XC48 et réduisent la vitesse de corrosion du métal.

III.1.10. Spectroscopie UV- visible

Afin de confirmer la possibilité de la formation d'un complexe (inhibiteur-Fe), les spectres d'absorption UV- visible obtenus à partir d'une solution de HCl 1M contenant 2.5×10^{-3} M de BS₁ et 5×10^{-3} M de BS₂ avant et après 3 jours d'immersion de l'acier à température ambiante sont représentés sur la figure.III.47. Des travaux antérieurs [91,92] ont signalé que le déplacement de la longueur d'onde avec variation de l'absorbance indique la formation d'un complexe entre les deux espèces en solution.

Les spectre d'absorption de la solution contenant 2.5×10^{-3} M pour BS₁ et 5×10^{-3} M pour BS₂ avant l'immersion de l'acier (courbes noire) montre des bandes d'adsorption de longueur d'onde $\lambda = 267$ et 272 nm pour BS₁ et BS₂ respectivement dues à la transition $\pi - \pi^*$ du cycle aromatique du composé [93] et des bandes à environ $\lambda = 360$ et 344 nm qui sont attribuées à une transition électronique n- π^* des groupes imines C=N [94-96].

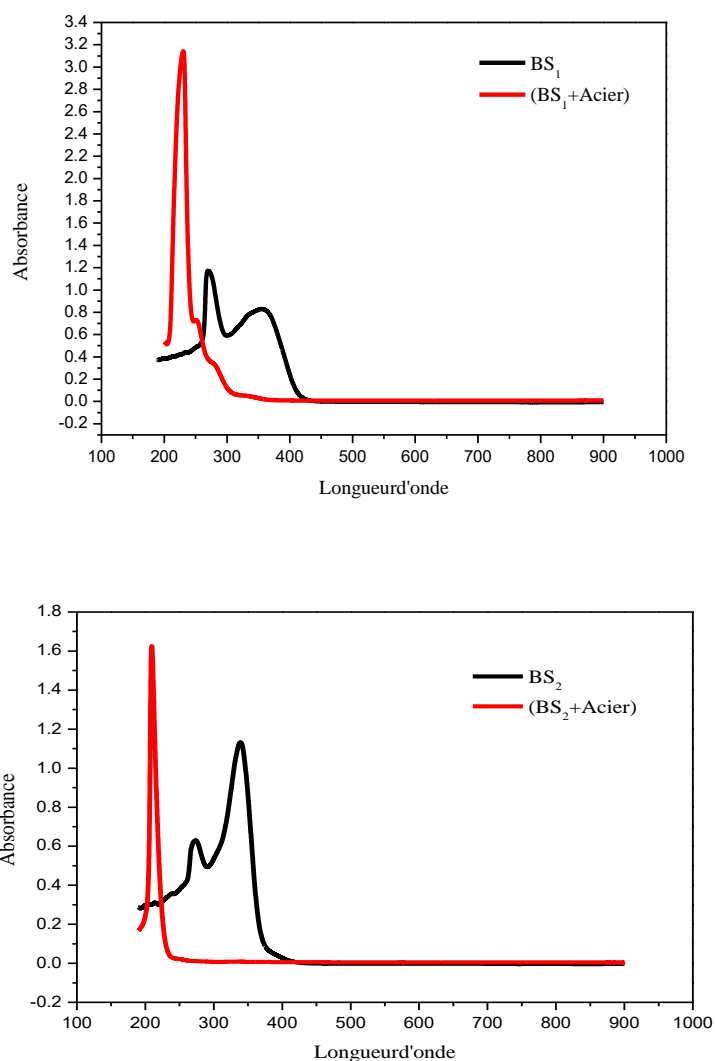


Figure III. 46: Les spectres UV-visible de la solution 1 M de HCl en présence de 2.5×10^{-3} M Pour BS₁ et 5×10^{-3} M pour BS₂ avant immersion (noire) et après 3 jours d'immersion dans l'acier (rouge).

Après 3 jours d'immersion de l'acier (courbes rouge), on constate un déplacement de la bande 269 nm située à 229 nm pour BS₁ et 272 nm située à 208 nm pour BS₂, confirmant la formation d'un nouveau produit. Ce produit est probablement le complexe [Fe – inhibiteur (BS)]. Par conséquent, on peut conclure que les liaisons (C = C) et (C = N) sont des sites appropriés pour faire des complexes avec des ions métalliques sur la surface du fer [97-99].

III.2.2. Etude théorique

Dans ces dernières années, la théorie de la fonction de la densité DFT est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de la structure électronique et la prédiction

des propriétés physicochimiques des atomes, des molécules et même des solides [100]. La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [101,102].

Les calculs de chimie quantique et les résultats ont été réalisés en utilisant le programme GAUSSIAN 09W [103] et le logiciel GaussView 5.0.8 [104]. La structure géométrique de la molécule étudiée est obtenue par une optimisation globale caractérisée par un calcul des fréquences de vibration en utilisant la méthode DFT (Théorie de la fonctionnelle de densité) au niveau B3LYP (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G (d,p)[105,106].

Les paramètres de chimie quantique à savoir le gap énergétique (ΔE_{gap}), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) ont été calculés à partir de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}) et de l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}) en utilisant les équations suivantes [107–110]:

➤ **L'écart énergétique**

L'écart entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO dans la molécule de l'inhibiteur est un autre paramètre important, en effet les basses valeurs de l'écart énergétique (*gap* ΔE) sont signe d'une bonne efficacité inhibitrice, il est calculé par la formule suivante :

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{III.19})$$

➤ **Le potentiel d'ionisation I**

Les énergies d'ionisation des atomes ou des ions donnent des indications directes sur l'arrangement des électrons autour du noyau. C'est l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation, pris à l'état gazeux. le potentiel d'ionisation (I) d'une molécule diamagnétique correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec changement de signe, il est calculé par la formule suivante :

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (\text{III. 20})$$

➤ **L'affinité électronique (A)**

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. L'affinité électronique (A) est l'énergie de l'orbitale LUMO avec changement de signe, elle est calculée par la formule suivante :

$$A = -E_{LUMO} \quad (III.21)$$

➤ **La dureté et la mollesse**

La dureté absolue (η) 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 la formule suivante.

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (III.22)$$

mollesse (σ) est l'inverse de la dureté.

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (III.23)$$

➤ **L'électronégativité (χ)**

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

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

➤ **Fraction d'électrons transférés (ΔN)**

La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{[2(\eta_{Fe} - \eta_{inh})]} \quad (III.25)$$

χ_{Fe} et χ_{inh} : sont les électronégativités absolues du fer et de la molécule d'inhibiteur respectivement. η_{Fe} et η_{inh} : sont les duretés globales du fer et de la molécule d'inhibiteur respectivement. Utilisant une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\chi_{Fe} = 7.0$ eV et une dureté globale à $\eta_{Fe} = 0$ pour le calcul de la fraction des électrons transférés.

III.2.2.1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Le chimiste japonais Kenichi Fukui a été le premier à mettre en évidence le rôle des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les mécanismes réactionnels en chimie [111]. Les structures moléculaires optimisées ainsi que la répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs BS₁ et BS₂ étudiés sont représentées dans la figure. III. 47. et figure.III.48.

L'énergie de l'HOMO est souvent associée à l'aptitude de la molécule à céder ses électrons à des orbitales vacantes appropriées [111]. Ainsi, les valeurs élevées de l'énergie de l'HOMO de l'inhibiteur indiquent sa tendance à donner des électrons à un accepteur disposant d'une O.M vide ou vacante. L'augmentation des valeurs d'HOMO facilite l'adsorption et donc l'inhibition en influençant le processus de transfert à travers la couche adsorbée. Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO, qui est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule a été rapportée. La littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal [112,113].

Par contre, les valeurs de la LUMO renseignent sur le caractère accepteur d'électrons de la molécule. La diminution de la valeur de la LUMO est un indicateur de la capacité de la molécule à accepter des électrons provenant de la surface métallique [114]. Et comme il est bien établi dans la littérature qu'un bon inhibiteur de la corrosion est souvent celui qui non seulement cède ses électrons, mais celui capable aussi d'accepter les électrons de la surface métallique; plus l' E_{LUMO} est basse, plus l'efficacité inhibitrice est élevée.

On peut voir que la densité électronique de l'emplacement de la HOMO et de la LUMO a été distribuée presque sur l'ensemble de la molécule, grâce à la présence des atomes d'oxygène ,d'azote et de carbone comprenant plusieurs électrons dans la structure chimique des bases de schiff . Ainsi, l'orbitale (d) inoccupée de l'atome du fer peut accepter des électrons de la molécule de l'inhibiteur pour former une bonde de coordination. Aussi la molécule de l'inhibiteur peut accepter des électrons de l'atome du fer avec ses orbitales anti-liantes pour former une bonde de liaison en retour.

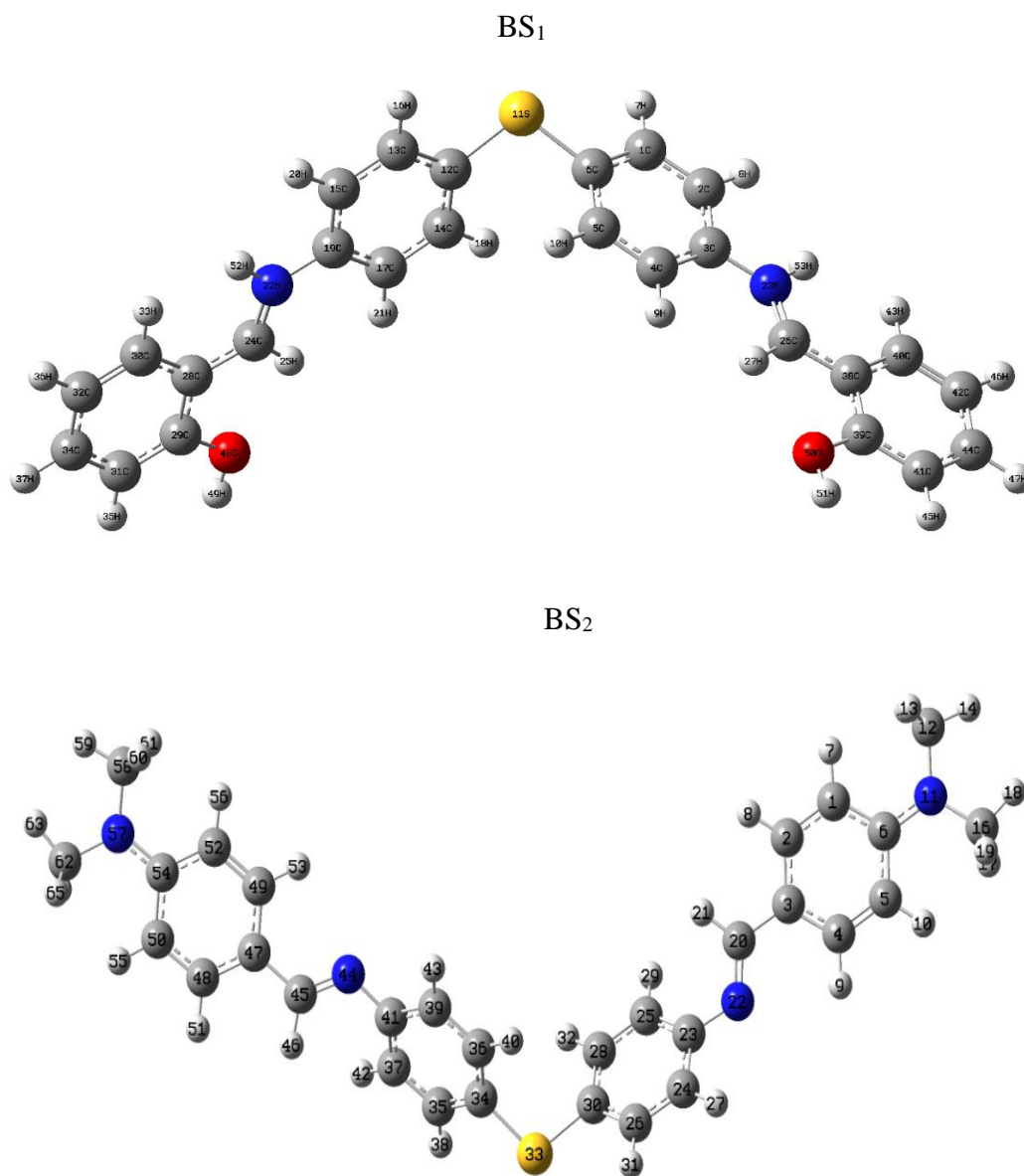


Figure III.47: Structures optimisées des bases de Schiff BS₁ et BS₂.

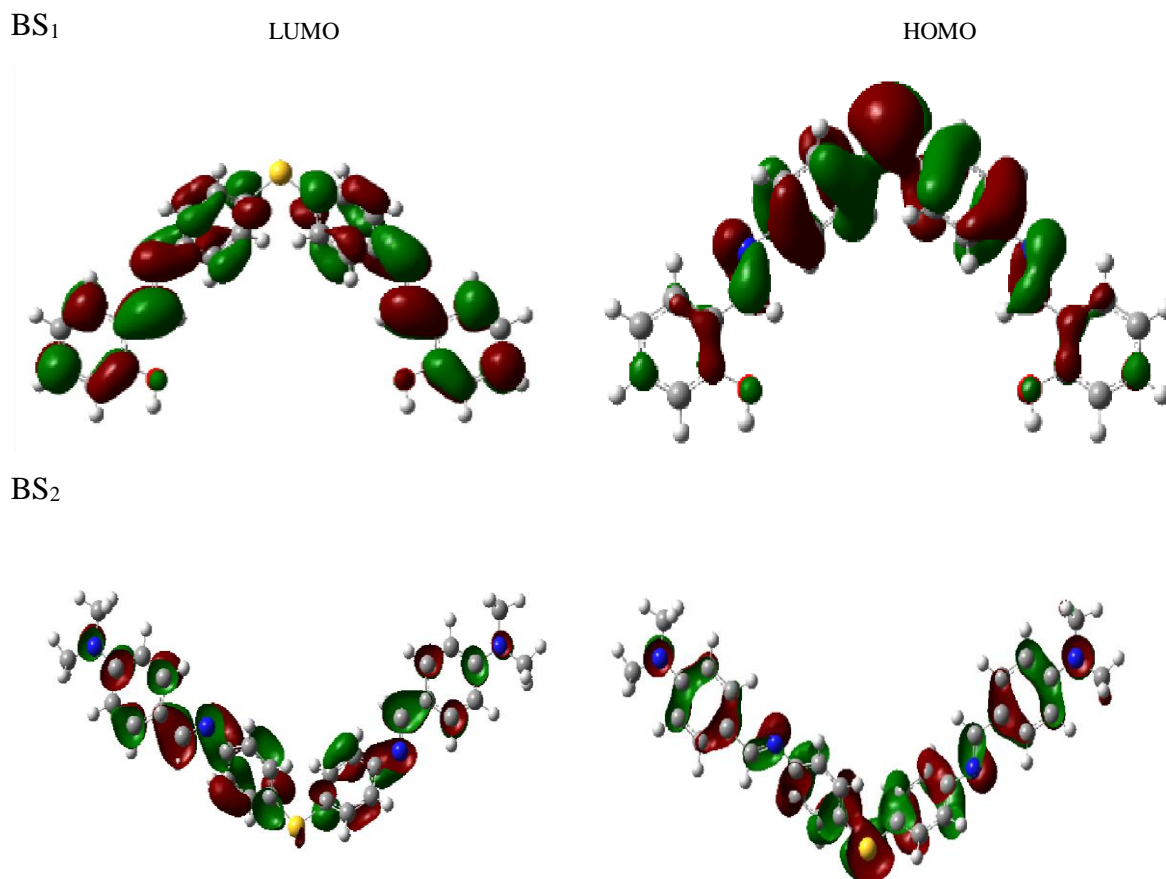


Figure.III.48 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires des bases de Schiff BS1 et BS2 neutres calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p) .

III.2.2.2. Calcul des charges atomiques de Mulliken

L'utilisation de l'analyse de Mulliken pour estimer les centres d'adsorption d'inhibiteurs a été largement rapportée et il est principalement utilisé pour le calcul de la répartition de charge sur l'ensemble du squelette de la molécule [115]. Il y a un accord général par plusieurs auteurs que l'hétéroatome chargé plus négativement a plus de capacité à s'adsorber sur la surface métallique par une réaction de type donneur-accepteur pour former une liaison de coordination [116].

Les charges de Mulliken des atomes ont été calculées et schématisée par la figure III.49. L'examen de ces résultats montre que les hétéroatomes d'azote, d'oxygène et certains atomes de carbone ont des charges négatives avec une densité électronique élevée. Les régions des plus hautes densités électroniques sont généralement des sites par les quels les électrophiles peuvent attaquer [117]. En effet ces atomes se comportent donc comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface de fer. D'un autre côté, quelques

atomes de carbone portent des charges positives, et sont des sites par les quels les nucléophiles peuvent attaquer.

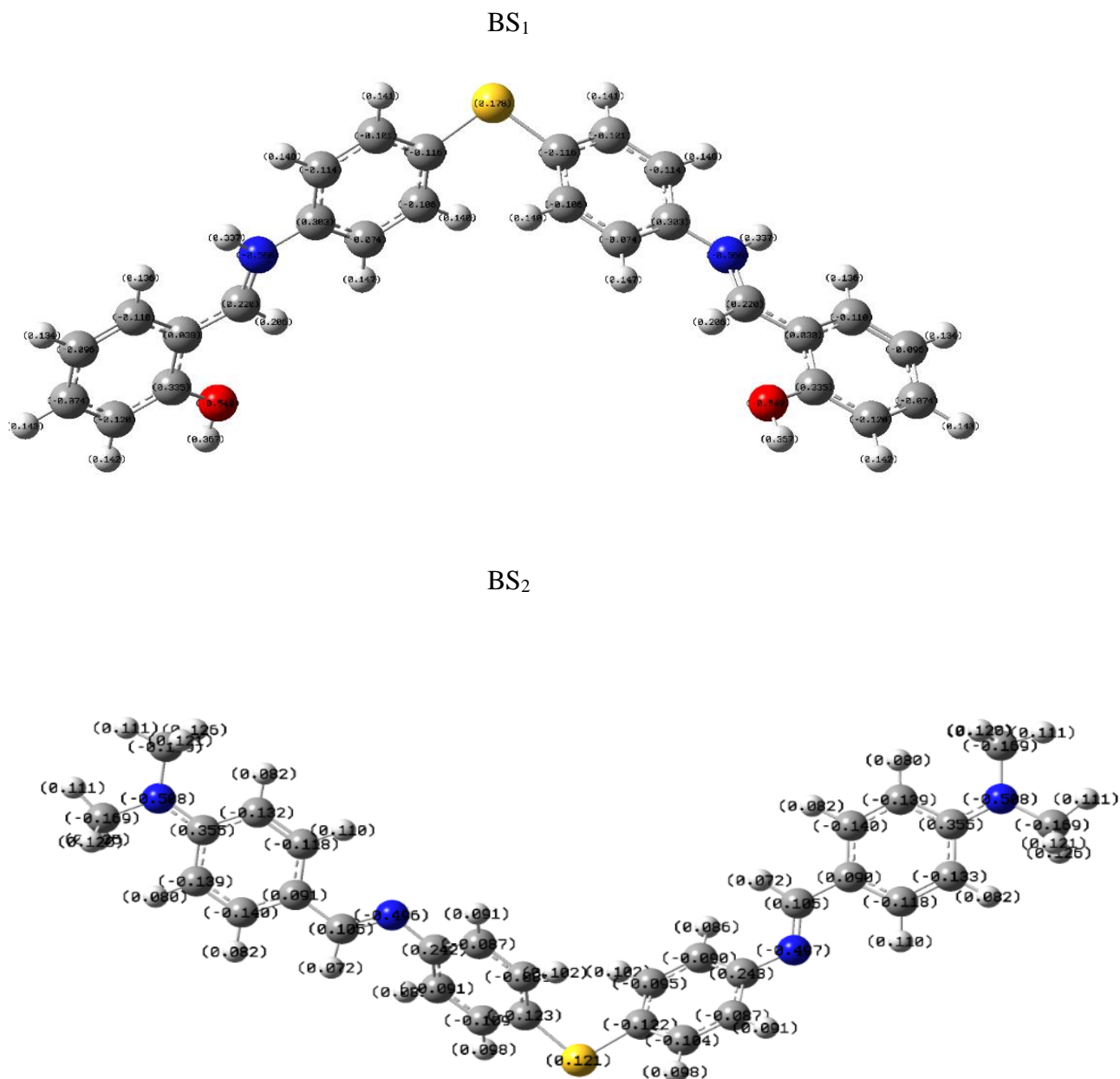


Figure III.49 : La distribution des charges Mulliken des bases de Schiff BS₁et BS₂, calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p).

III.2.2.3. Comparaison entre la forme neutre et la forme protonée des molécules inhibitrices

En solution acide, les composés contenant des atomes d'azote, peuvent exister sous forme protonée. Ces espèces protonées peuvent s'adsorber sur les sites cathodiques de la surface d'acier en diminuant le dégagement d'hydrogène. Elles sont aussi capables de s'adsorber sur un des sites anodiques en présence des groupements électro donneurs comme les hétéroatomes (N, S et O). Pour cela, nous avons supposé une protonation au niveau d'un site d'azote. Les paramètres quantiques obtenus par la forme protonée et neutre figurant dans le tableau III.12.

Tableau III.12: Paramètres quantiques calculés des composés base des schiff BS1 et BS2.

| Paramètres | BS1 | | BS2 | |
|------------------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| | Forme neutre | Forme protonée | Forme neutre | Forme protonée |
| E_{HOMO} (eV) | -5.1225 | -7.0430 | -4.8468 | -8.7672 |
| E_{LUMO} (eV) | -1.6320 | -5.9191 | -1.2224 | -7.0185 |
| ΔE_{GAP} (eV) | 3.4905 | 1.1239 | 6.0692 | 2.7487 |
| μ (Drbye) | 7.5625 | 8 | 6.86 | 7.93 |
| I (eV) | 5.1225 | 7.0430 | 4.8468 | 8.7672 |
| A (eV) | 1.6320 | 5.9191 | 1.2224 | 7.0185 |
| χ (eV) | 3.3772 | 6.5170 | 3.0346 | 7.8928 |
| η (eV) | 1.7245 | 0.5619 | 1.8122 | 0.8743 |
| σ (eV) ⁻¹ | 0.5730 | 1.7796 | 0.5518 | 1.1437 |
| ΔN (eV) | 1.0379 | 0.8595 | 1.0940 | 0.5113 |

Généralement, une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptant d'électrons et possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas, et par conséquent un pouvoir inhibiteur important [120, 121]. Ces inhibiteurs ont donc des pouvoirs donneurs d'électrons similaires.

La différence, $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (le gap) est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante. Lorsque E diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente [122, 123].

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 [124]. De plus, pour le moment dipolaire (μ), une valeur plus élevée favorisera le renforcement de l'inhibition de la corrosion. La valeur élevée de (μ) augmente probablement l'adsorption entre le composé chimique et la surface métallique [125].

Le paramètre χ d'électronégativité est lié au potentiel chimique, et la valeur élevée de χ indique une meilleure performance inhibitrice [126].

La valeur mollesse σ une plus élevée et la dureté η plus faible, par conséquent cet inhibiteur a une plus grande aptitude à s'adsorber à la surface métallique se qui augmente donc son efficacité inhibitrice EI(%).

Selon l'étude de Lukovits [127], si la valeur de $\Delta N < 3,6$ l'efficacité inhibitrice est jugée bonne. Dans notre cas, le taux de transfert de charges il est inférieur à la valeur limite fixée par Lukovits ; on peut conclure que les bases de schiff présente une efficacité inhibitrice contre la corrosion du l'acier doux.

Nous avons effectivement noté un changement des paramètres quantiques des deux molécules protonées comparées aux molécules neutres résumés en une augmentation des moments dipolaires μ , des mollesses σ , accompagnés d'une diminution des valeurs écarts énergétiques ΔE_{GAP} et des fractions des électrons transférés ΔN . Un tel changement notable confirme que la forme protonée des inhibiteurs étudiés est la plus dominante en adsorption sur la surface métallique.

Nous avons remarqué également que la faible valeur de ΔE , de la fraction d'électrons transférés et les valeurs élevées du moment dipolaire, de la mollesse de la molécule BS₁ confirment encore sa grande réactivité par rapport à BS₂.

Références

- [1] Y.P. Cai, C.Y. SU, A.W.Xu, B.S. Kang, Y.X. Tong, H.Q. Liu, S. Jie, *Polyhedron*. 20 (2001)657-662.
- [2] F. Averseng, P.G. Lacroix, I. Malfant, N. Périssé, C. lepetit, *Inorg. Chem.* 40(2001) 3797-3804.
- [3] P.E. Aranha, J.M. Souza, S. Romera, L.A. Ramos, M.P. dos Santos, E.R. Dockal, E.T Cavalheiro, *Thermochim. Acta.* 453(2007)9–13.
- [4] S.H. Rahaman, H. Chowdhury, D. Bose, R. Ghoh, C.H. Hung, B.K. Ghosh, *Polyhedron*. 24(2005)1755-1763.
- [5] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, *Corros.Sci.* 94(2015)21-37.
- [6] H. Debab, T. Douadi, D. Daoud, S. Issaadi, S. Chafaa, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13(2018) 6958-6977.
- [7] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 52(2010)3042–3051.
- [8] R.S. Chaudhary, S. Sharma, *Indian J. Chem. Technol.* 6(1999)202-206.
- [9] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, N.W. Odozi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 923.
- [10] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Curr. Appl. Phys.* 11(2011)382-392.
- [11] O. Dagdag, Z. Safi, H. Erramli, N. Wazzan, L. Guo, C. Verma, A. El Harfi, *Mater. Today Commun.* 22 (2020)100800.
- [12] C. Verma, I.B. Obot, I. Bahadur, E.S.M. Sherif, E.E. Ebenso, *Appl. Surf. Sci.* 457(2018) 134-149.
- [13] C. Verma, M.A. Quraishi, I.B. Obot, E.E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* 287(2019)110972.
- [14] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M. Troquet, *Mater. Tech.* 76(1988) 35-38.
- [15] I. Ichchou, L. Larabi, H. Rouabhi, Y. Harek, A. Fellah, *J. Mol. Struct.* 1198(2019) 126898
- [16] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhliifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 90(2015)572-584.
- [17] M.A. Hegazy, *Corros. Sci.* 51(2009)2610-2618.
- [18] A.B. Da Silva, E. D'Elia, *Corros. Sci.* 52 (2010) 788-793.
- [19] N. Soltani, M. Behpour, *Corros. Sci.* 52(2010)1351-1361.
- [20] F. Bentiss, M. Bouaniss, B. Mernari, *J. Applied Electrochem.* 32 (2002) 717-728.
- [21] K.E. Heusler, G.H. Cartledge, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 732-740.
- [22] M. Bartos, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3428-3433.

- [23] J. Wang, C.N. Cao, J.J. Chen, M.D. Zhang, G.D. Ye, H.C. Lin, J.Chin. Soc.Corros. Prot. 15(1995)241-246.
- [24] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hsieh, Corros. Sci. 41(1999)829-852.
- [25] R.E. Morsi, E.A. Khamis, A. M. Al-Sabagh, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 60(2016)573-581.
- [26] A. Zeino, I. Abdulazeez, M. Khaled, M.W. Jawich, I.B. Obot, J. Mol.Liq. 250(2018)50-62.
- [27] S. Mouzali, D. Haffar, L. Bouzidi, Z. Bouanane, Int. J. Electrochem. Sci. 12(2017)11042 -11063.
- [28] Z. Sanaei, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakehb, B. Ramezanzadeh, J.Ind.Eng.Chem. 69(2019)18-31.
- [29] Y. Yea, D. Yang, H. Chena, S. Guoa, Q. Yanga, L. Chena, H. Zhao, L. Wang, J. Hazard. Mater. 381(2020)121019.
- [30] C. Blanc, M.E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet, V. Vivier, S. Wu, Electrochim. Acta. 55(2010)6313-6321.
- [31] R.D. Armstrong, R.E. Firman, H.R. Thirk, Disc. Faraday Soc. 56(1973)244-263.
- [32] R. D. Armstrong, M. F. Bell, A.A. Metcalfe, J. Electroanal. Chem.77(1977)287-298.
- [32] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, Corros. Sci.42 (2000)703-719.
- [33] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Corros. Sci.79(2014)50-58.
- [34] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa,Corros.Sci. 88(2014)234-245.
- [35] S.Issaadi, T .Douadi, S Chafaa, Appl. Surf. Sci. 316(2014)582-589.
- [36] H.M.A. El-Lateef, Appl. Surf. Sci. 501(2020)144237.
- [37] M. Hegazy, A. Badawi, S. Abd El Rehim, W. Kamel, Corros. Sci. 69(2013)110-122.
- [38] F. Abdollahi, M.M. Foroughi, M. Shahidi Zandi, M .Kazemipour, Prog. Color Colorants Coat. 13(2020)155-165.
- [39] M. Muralisankar, R. Sreedharan, S. Sujith, N.S.P. Bhuvanesh, A. Sreekanth, J. Alloys Compd.695(2017)171-182.
- [40] G. Vengatesh, G. Karthik, M. Sundaravadivelu, Egypt. J. Pet. 26(2017)705-719.
- [41] F. Nada, A. Atta, M. Fekry, M. Hamdi, M. Hassaneen, Int. J. Hydrogen Energy. 36(2011)6462-6471.

- [42] V. Torres, V. Rayol, M. Magalhães, G. Viana, L. Aguiar, S. Machado, H. Orofino, E. D'Elia, *Corros. Sci.* 79(2014)108-118.
- [43] K. Zakaria, N.A. Negm, E.A. Khamis, E.A. Badr, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 61(2016)316-326.
- [44] V.P. Singh, P. Singh, A.K. Singh, *Inorg. Chim. Acta.* 379(2011)56-63.
- [45] H. Bentrach, Y. Rahali, A. Chala, *Corros. Sci.* 82(2014)426-431.
- [46] T.K. Chaitra, K.N. Mohana, H.C. Tandon, *Arab J. Basic Appl. Sci.* 25(2018)45-55.
- [47] D.K. Singh, E.E. Ebenso, M.K. Singh, D. Behera, G. Udayabhanu, R.P. John, *J. Mol. Liq.* 250(2018)88-99.
- [48] E. Altunbaş Şahin, F. Tezcan, R. Solmaz, G. Kardaş, *J. Adhes. Sci. Technol.* 34(2020)135-152.
- [49] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corros. Sci.* 53(2011)1529-1536.
- [50] S. Deng, X. Li, *Corros. Sci.* 55(2012)407-415.
- [51] E. Naderi, A.H. Jafari, M. Ehteshamzadeh, M.G. Hoseini, *Mater. Chem. Phys.* 115(2009)852-858.
- [52] V. Rajeswari, D. Kesavan, M. Gopiraman, P. Viswanathamurth, *Carbohydr. Polym.* 95(2013)288-294.
- [53] D. Schweinsberg, G. George, A. Nanayakkara, D. Steiner, *Corros. Sci.* 28 (1988) 33-42.
- [54] S. Muralidharan, M.A. Quraishi, S. Iyer, *Corros. Sci.* 37(1995)1739-1750.
- [55] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. Iyer Venkatakrishna, *J. Electrochem. Soc.* 142(1995)1478-1483.
- [56] G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris, *Corros. Sci.* 76(2013)206-218.
- [57] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, *Measurement.* 94(2016) 837-846.
- [58] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33-58.
- [59] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y. Chen, *Corros. Sci.* 78(2014)260-268.
- [61] N. Guan, L. Xueming, L. Fei, *Mater. Chem. Phys.* 86(2004)59-68.
- [62] I. Obot, N. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.* 52(2010)198-204.
- [63] A. Ishtiaque, P. Rajendra, M.A. Quraish, *Corros. Sci.* 52(2010)1472-1481.
- [64] M.K. Bagga, R. Gadi, O.S. Yadav, R. Kumar, R. Chopra, G. Singh, *J. Environ. Chem. Eng* 4(2016)4699-4707.
- [65] O. Radovici. In : *Proceedings of the 2nd European Symposium of Corrosion Inhibitors.* Ann. Univ. Ferrara Italie .(1965)178.

- [66] G.K. Gomma, Mater. Chem. Phys. 55(1998)131-138.
- [67] L.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barranik, Metallic Corrosion Inhibitors. New-York Pergamon Press.(1960)196.
- [68] L. Vracar, D.M. Drazic, Corros. Sci. 44(2002)1669-1680.
- [69] X. Li, S. Deng, H. Fu, Corros. Sci. 53(2011)302-309.
- [70] R. Solmaz, G. Kardas, M. Culha, B. Yazıcı, M. Erbil, Electrochim. Acta. 53(2008) 5941-5952.
- [71] R. Kumar, O.S. Yadav, G. Singh, J. Mol. Liq.237(2017)413-427.
- [72] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Rmdani, Corros. Sci. 42(2000)929-940.
- [73] N. Sheejav, S. Subhashini, Chem. Sci. Trans. 3(2014)129-140.
- [74] M. El-Kashlan, Am .J .Appl .Sci. 5(2008)350-351.
- [75] S. Ghareba, S. Omanovic, Electrochim. Acta. 56(2011)3890-3898.
- [76] A.A. Abd-Elaal, S.M. Shaban, S.M .Tawfik, J. Basic Appl. Sci. 24(2017)54-65.
- [77] A. Doner, E.A. Sahin, G. Kardas, O. Serindag, Corros.Sci. 66(2013)278-284.
- [78] N.D. Gowraraju, S. Jagadeesan, K. Ayyasamy, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, S. Chitra, J. Mol. Liq. 232(2017)9-19.
- [79] N.A. Negm, M.F. Zaki, Colloids Surf A:Physicochem Eng Aspects. 322(2008)97-102.
- [80] M. Murmu, S.K. Saha, N.C. Murmu, P. Banerjee, Corros. Sci. 146(2019)134-151.
- [81] I. Benmahammed, T. Douadi, S.Issaadi, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, J. Dispersion Sci. Technol.(2019)1-20.
- [82] D.K. Yadav, D.S. Chauhan, I. Ahamad, M.A. Quraishi,RSC.Adv. 3(2013)632-646.
- [83] S.F. Mertens, C. Xhoffer, B.C. De cooman, E. Temmerman, J.Corros. Sci. Eng. 53(1997)381-388.
- [84] X.H. Li, S.D. Deng, H. Fu, T.H. Li, Electrochim. Acta. 54(2009)4089-4098.
- [85] M.A. Hegazya, M. Abdallah, M.K. Awad, M. Rezk, Corros. Sci. 81(2014)54-64.
- [86] G. Gece, Corros. Sci. 50(2008)2981-2992.
- [87] B. Zhang, C. He, X. Chen, Z. Tian, F. Li, Corros. Sci. 90(2015)585-596.
- [88] E. Barrera, M.P. Palomar, N. Batina, I.Gonzalez, J. Electro. Chem. Soc. 147(2000) 1787.
- [89] N.M. Martyak, R. Seefeldt, Electrochim. Acta. 49(2004) 4303-4311.
- [90] J.R. Smith, S. Breakspear, S.A. Campbell, Trans. Inst. Met. Finish. 81(2003)26-29.

- [91] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, N. Al Himidi, H. Hannache, Mater. Chem. Phys. 105(2007)1-5.
- [92] J. Anaconda, T. Martell, I. Sanchez, J. Chin. Chem. Soc. 50(2005)375-378.
- [93] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B.Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, J.Taiwan Inst. Chem. Eng.100(2019)239-261.
- [94] S. Đlhan, H. Temel, M. Sekerci, Synt. React. Inorg. Met-Org. Chem. 32(2002)1625-1634.
- [95] L.O. Olasunkanmi, M.F. Sebona, E.E. Ebenso, J. Mol. Struc. 1149 (2017) 549-559.
- [96] H. Temel, B. Ziyadanoğullari, H. Alp, I. Aydin, F. Aydin, S. Ilhan, Russ. J. Coord. Chem. 32(2006)282-286.
- [97] L.O. Olasunkanmi, M.F. Sebona, E.E. Ebenso, J. Mol. Struc. 1149(2017)549-559.
- [98] A. Pandey, C. Verma, B. Singh, E.E. Ebenso, J. Mol. Struc.1155(2018)110-122.
- [99] S. Alaa, Spectrochim. Acta.58 (2002) 1831-1837.
- [100] H. El Sayed, A. ElNemr, S.A. Esawy, S. Ragab, Electrochim.Acta. 51(2006)3957-3968.
- [101] J.M. Costa, J.M. Luch, Corros. Sci. 24(1984)929-933.
- [102] Y. Xiao-Ci, Z. Hong, L. Ming-DAO, R. hong-Xuang, Y. Lu-An, Corros.Sci. 42(2000) 645-653.
- [103] H.M.A. El-Lateef, K.A. Soliman, A.H. Tantawy, J. Mol. Liq. 232(2017)478-498.
- [104] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 5. Shawnee Mission, KS: Semichem Inc.2009.
- [105] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98(1993)5648-5652.
- [106] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys.Rev. 37(1988)785-789.
- [107] N.O. Obi-Egbedi, K.E. Essien, I.B. Obot, E.E. Ebenso, Int. J. Electrochem.Sc. 6(2011)913-930.
- [108] M. Snehalatha, C. Ravikumar, I. Hubert Joe, N. Sekar, V.S. Jayakumar, Spectrochim. Acta 72(2009)654-662.
- [109] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, Corros. Sci. 61(2012)1-9.
- [110] T.A.F. Kandemirli, E.E. Ebenso, I.Love, H. Alemu, Corros.Sci. 51(2009)35-47.
- [111] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, J. Chem. Phys. 20(1952)722-725.
- [112] M. Talebian, K. Raeissi, M. Atapour, B.M. Fernández-Pérez, Z. Salarvand, S. Meghdadi, M. Amirnasr, R.M. Souto, Appl.Surf. Sci. 447(2018)852-865.

- [113] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al- Noaimi, R.A. Rikkouh, S. Chafaa, *J. Electroanal. Chem.* 801(2017)425-438.
- [115] H. Ma, S. Chen, Z. Liu, Y. Sun, *J. Mol. Struct. Theochem.* 774(2006)19-22.
- [114] Q.H. Zhang, B.S. Hou, N. Xu, W. Xiong, H. F. Liu, G.A. Zhang, *J. Mol. Liq.* 285(2019)223-236.
- [115] D.K. Yadav, B. Maiti, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010)3586-3598.
- [116] K.F. Khaled, *Electrochimica. Acta.* 53(2008)3484-3492.
- [117] A.Y. Musa, A. H. Kadhum, A.B. Mohamad, A.B. Rahoma, H. Mesmari, *J. Mol. Struct.* 969(2010)233-237.
- [118] H.M. Abd El-Lateef, *Corros. Sci.* 92(2015) 104-117.
- [119] A. Zarrouk, H. Zarrok, Y. Ramli, M. Bouachrine, B. Hammouti, A. Sahibed-dine, F. Bentiss, *J. Mol. Liq.* 222(2016)239-252.
- [120] J. Hong, K. Zhen-Peng, L. Yan, *Corros. Sci.* 50(2008)865-871.
- [121] G. Gao, C. Liang, *Electrochim. Acta.* 52(2007)4554-4559.
- [122] D. Zhang, L. Gao, G. Zhou, *Corros. Sci.* 46(2004)3031-3040.
- [123] Y. Feng, S. Chen, Q. Guo, Y. Zhang, *J. Electroanal. Chem.* 602(2007)115-122.
- [124] F. Bentiss, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee, *Corros. Sci.* 44 (2002)2271-2289.
- [125] M. ElBelghitia, Y. Karzazi, A. Dafali, B. Hammouti, F. Bentiss, I.B. Obot, I. Bahadur, E.E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* 218(2016)281-293.
- [126] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A.T. Benjelloun, M. Ebn Touhami, *Corros. Sci.* 68(2013)223-230.
- [127] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, *Corros. Sci.* 57(2001)3-8.

Chapitre IV

*L'effet synergétique des
halogénures et l'effet de
l'hydrodynamique sur
l'inhibition de la corrosion
de l'acier en milieu acide
par BS1 et BS2*

IV.1. L'effet synergétique des halogénures sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide par les composés bases de Schiff

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs ou par addition des halogénures dans le milieu corrosif. Cet effet est nommé l'effet de synergie. L'utilisation des halogénures a été reconnue pour la première fois par Walpert [1] en 1930. De nombreux auteurs ont ensuite étudié ce phénomène [2-10].

IV.1.1. Influence de la concentration de BS₂ dans H₂SO₄ 0.5M

a. Les courbes de polarisation

L'étude de l'action inhibitrice du composé base de Schiff BS₂ sur la corrosion de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5M a été réalisée à l'aide des courbes de polarisation (Figure IV.1). L'ajout de BS₂ au milieu corrosif induit une diminution des courants partiels cathodiques et anodiques.

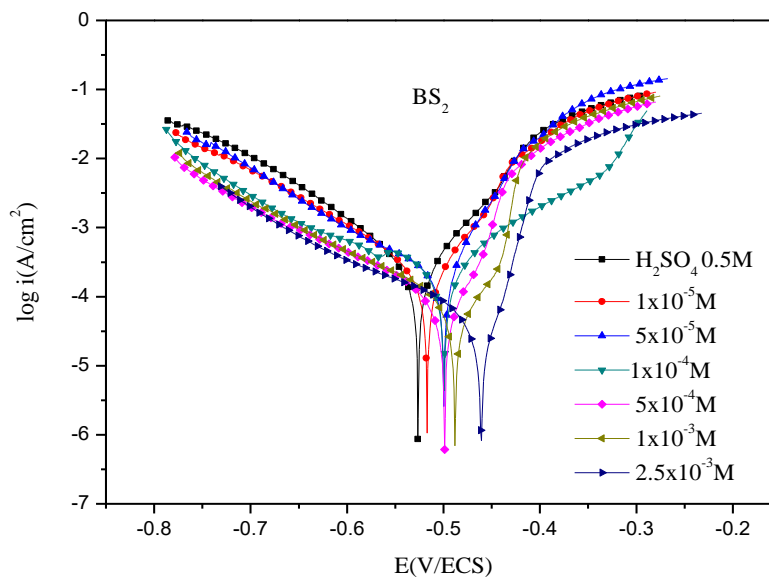


Figure IV.1 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5M sans et avec addition de différentes concentrations de BS₂.

Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5M sans et avec addition de BS₂, à différentes concentrations sont donnés dans le tableau IV.1.

Chapitre IV L'effet synergétique des halogénures et l'effet de l'hydrodynamique sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par BS1 et BS2

Tableau IV.1 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de BS₂ pour la corrosion de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5M température ambiante.

| Inhibiteur | C (M) | $-E_{corr}$ (mV/SCE) | $-B_c$ (mV/dec) | B_a (mV/dec) | i_{corr} (mA cm ⁻²) | EI _P (%) | θ |
|-----------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------------|----------|
| | H ₂ SO ₄ | 527 | 126.4 | 92.7 | 0.393 | - | - |
| BS ₂ | 1×10 ⁻⁵ | 517 | 135.1 | 74.7 | 0.227 | 28.78 | 0.28 |
| | 5×10 ⁻⁵ | 500 | 143.1 | 63.3 | 0.250 | 36.38 | 0.36 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 516 | 130.8 | 63.7 | 0.235 | 40.20 | 0.40 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 499 | 141.4 | 49.7 | 0.080 | 79.32 | 0.79 |
| | 1×10 ⁻³ | 488 | 140.6 | 71.6 | 0.078 | 80.44 | 0.80 |
| | 2.5×10 ⁻³ | 461 | 167.0 | 72.1 | 0.058 | 85.74 | 0.85 |

Les paramètres électrochimiques du tableau IV.1 montre clairement que l'ajout de l'inhibiteur BS₂ réduit la dissolution anodique du fer et ralenti l'évolution de la décharge des protons H⁺. Cela peut être expliqué par une formation d'une couche adsorbée sur la surface du métal [11]. La densité de courant (i_{corr}) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice (EI_P) augmente avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 85.74 % pour une concentration de 2.5×10⁻³ M. L'addition de BS₂ modifie légèrement les valeurs de E_{corr} et les densités de courant cathodique et anodique diminuent en fonction de la concentration, ces résultats indiquent que cet inhibiteur agit comme un inhibiteur mixte [12, 13].

b. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance (Figure IV.2) de XC48 en milieu H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations de BS₂ sont tracés dans les mêmes conditions que précédemment (chapitre 3). Les résultats issus de cette étude sont rassemblés dans le tableau IV.2.

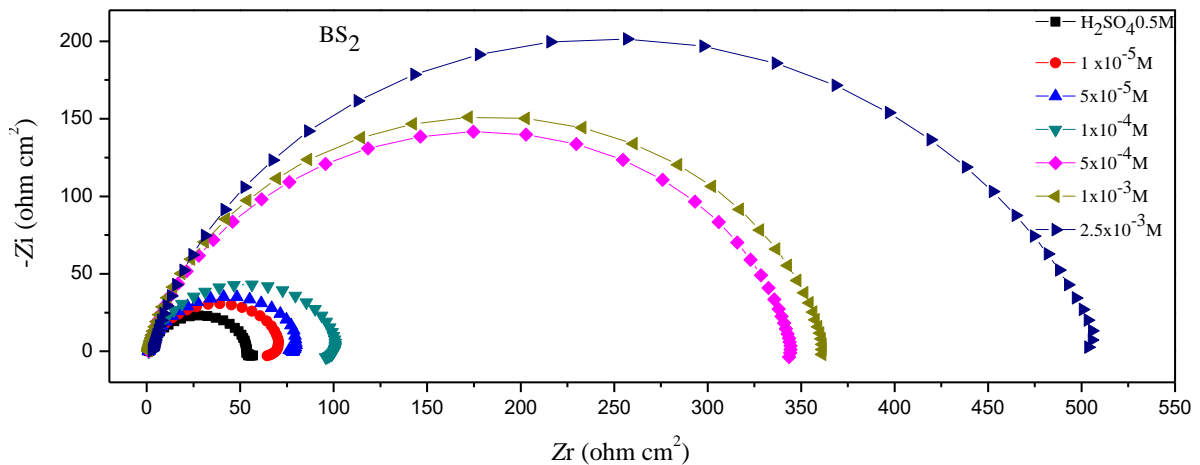


Figure IV.2 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur BS₂.

D'après cette figure, les diagrammes de Nyquist obtenus sont sous forme d'une boucle capacitive unique, ce qui suggère que la corrosion de l'acier XC48 en milieu H₂SO₄ 0.5M avec et sans inhibiteur est contrôlée par le processus de transfert de charge [14]. En présence de BS₂ le diamètre des demi-cercles est plus grand que celui observé dans la solution à blanc (H₂SO₄ 0.5M) et augmente avec la concentration en inhibiteur, qui peut être liée à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'acier XC48 par les molécules inhibitrices.

Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5M, avant et après addition de différentes concentrations de BS₂ à température ambiante.

| Inhibiteur | C (M) | R _s (Ωcm ²) | R _{tc} (Ω cm ²) | CPE | | C _{dl} (μF cm ⁻²) | EI _{SIE} (%) |
|-----------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------|--|--|-----------------------|
| | | | | n | Q (μS ⁿ Ω ⁻¹ cm ²) | | |
| | H ₂ SO ₄ | 1.282 | 54.17 | 0.872 | 431.7 | 237.06 | - |
| BS ₂ | 1×10 ⁻⁵ | 0.789 | 68.69 | 0.876 | 243.9 | 220.5 | 21.44 |
| | 5×10 ⁻⁵ | 0.994 | 80.96 | 0.834 | 443.0 | 217.79 | 33.09 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 1.123 | 97.44 | 0.893 | 143.9 | 104.75 | 44.40 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 1.193 | 338.7 | 0.878 | 60.61 | 37.91 | 84.00 |
| | 1×10 ⁻³ | 0.904 | 355.5 | 0.887 | 73.50 | 45.10 | 84.76 |
| | 2.5×10 ⁻³ | 2.724 | 506.0 | 0.882 | 83.42 | 49.87 | 85.29 |

On constate à partir du tableau ci-dessus que, les valeurs de C_{dl} diminuent tandis que les valeurs de R_{tc} et l'efficacité inhibitrice augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur BS₂. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de 85.29 % à 2.5×10^{-3} M. Ce comportement confirme encore que ce composé présente une performance inhibitrice efficace pour l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5 M.

Afin d'améliorer le pouvoir inhibiteur de BS₁ et BS₂ à faibles concentrations en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M respectivement, nous avons mené une étude de l'effet de synergie des ions halogénures (Cl⁻, Br⁻, I⁻) avec les deux molécules organiques testées BS₁ et BS₂. Le tableau IV.3 rassemble les paramètres électrochimiques des composés BS₁ et BS₂ en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M avant l'ajout des halogénures.

Tableau IV.3 : Les paramètres électrochimiques des composés bases de Schiff BS₁ et BS₂ en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M respectivement.

| Inhibiteur | C (M) | R _{tc} (Ω cm ²) | EI _{SIE} (%) | i _{corr} (mA cm ⁻²) | EI _P (%) |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|--|---------------------|
| | HCl | 63.64 | - | 0.393 | - |
| BS ₁ | 1×10 ⁻⁵ | 91.9 | 30.75 | 0.230 | 28.12 |
| | 5×10 ⁻⁵ | 125.0 | 48.84 | 0.158 | 50.70 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 133.1 | 51.95 | 0.138 | 56.94 |
| BS ₂ | H ₂ SO ₄ | 54.17 | - | 0.393 | - |
| | 1×10 ⁻⁵ | 68.69 | 21.44 | 0.227 | 28.78 |
| | 5×10 ⁻⁵ | 80.62 | 33.09 | 0.250 | 36.38 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 97.44 | 44.40 | 0.235 | 40.20 |

IV.1.2. Etude de l'effet synergique

IV.1.2.1. L'effet de la concentration des halogénures

La plupart des travaux publiés sur la synergie entre les ions halogénures et les inhibiteurs organiques ont conclu que parmi tous les ions halogénures qui améliorent l'adsorption des composés organiques d'une manière synergique, l'ion iodure s'est classé en première place [15-17]. Selon Jeyaprabha et al [18], la plus grande influence de l'ion iodure par rapport aux autres ions halogénures peut être attribuée à son grand rayon ionique, à son degré d'hydrophobie élevé et à sa faible électronégativité.

a. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude de l'action inhibitrice des composés bases de Schiff, en présence de différents halogénures de potassium tels que KBr, KCl et KI, sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M pour BS₁ et H₂SO₄ pour BS₂ a été effectuée à température ambiante, par spectroscopie d'impédance. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de diagrammes de Nyquist (Figures IV.3 et IV.4).

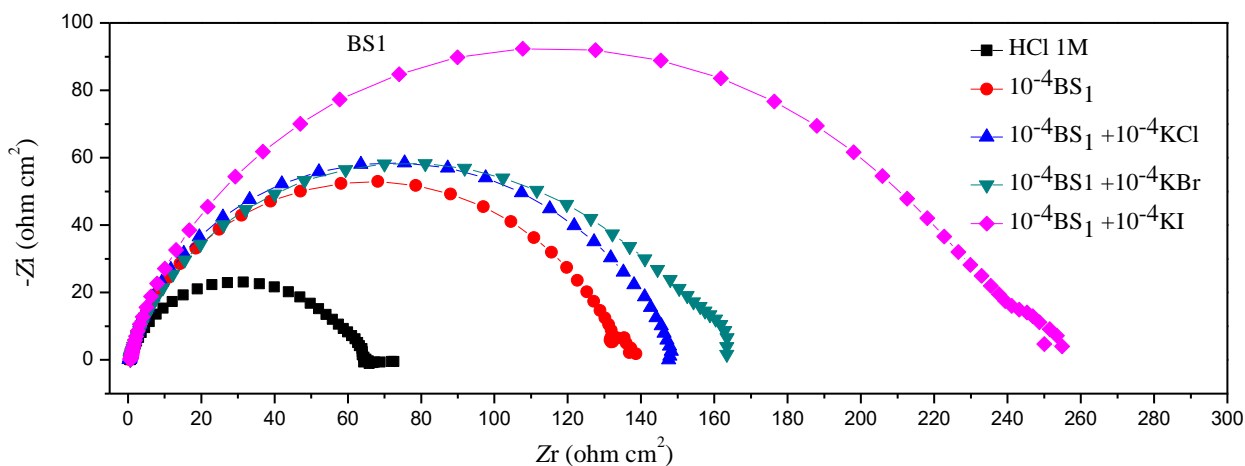


Figure IV.3 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes combinaisons : BS₁+ halogénure de potassium.

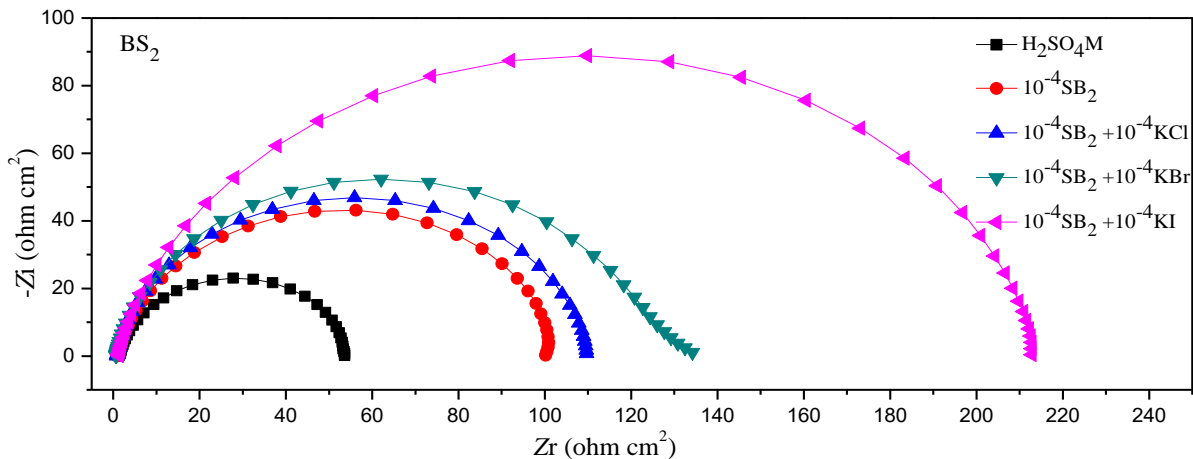


Figure IV.4 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5M sans et avec addition de différentes combinaisons : BS₂ + halogénure de potassium.

Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu, HCl 1M pour BS₁ et H₂SO₄ 0.5M pour BS₂ sans et avec addition de différentes combinaisons : (inhibiteur) + halogénure de potassium sont donnés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Les paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M pour BS₁ et H₂SO₄ 0.5M pour BS₂ sans et avec addition de différentes combinaisons : BS₁ ou BS₂ + halogénure de potassium.

| C (M) | R_s (Ωcm^2) | R_{tc} ($\Omega\text{ cm}^2$) | CPE | | C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | EI _{SIE} (%) |
|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------|---|---------------------------------------|--------------------------|
| | | | n | Q ($\mu\text{ S}^n \Omega^{-1}\text{ cm}^{-2}$) | | |
| HCl | 0.586 | 63.94 | 0.831 | 647.9 | 313.65 | - |
| BS ₁ (10 ⁻⁴) | 0.487 | 133.1 | 0.866 | 165.1 | 96.80 | 51.96 |
| BS ₁ +KCl | 0.375 | 146.8 | 0.859 | 349.1 | 216.52 | 56.64 |
| BS ₁ +KBr | 0.157 | 162.5 | 0.844 | 181.8 | 102.06 | 59.64 |
| BS ₁ +KI | 0.146 | 375.9 | 0.859 | 349.1 | 67.10 | 73.14 |
| H ₂ SO ₄ | 1.282 | 54.17 | 0.872 | 431.7 | 237.06 | - |
| BS ₂ (10 ⁻⁴) | 1.123 | 97.44 | 0.893 | 143.9 | 104.75 | 44.40 |
| BS ₂ +KCl | 0.851 | 108 | 0.906 | 171.5 | 118.90 | 49.84 |
| BS ₂ +KBr | 0.633 | 133.2 | 0.889 | 317.6 | 189.45 | 59.33 |
| BS ₂ +KI | 1.218 | 205.6 | 0.890 | 90.40 | 62.45 | 73.65 |

L'analyse de ces résultats montre que l'addition de 10⁻⁴ M (KBr, KCl et KI) provoque une augmentation notable des valeurs de R_{tc} et de l'efficacité inhibitrice. Ces résultats révèlent l'existence d'une synergie entre nos deux inhibiteurs et les ions halogénures [19-21]. Le meilleur effet synergique entre les ions halogénures et les inhibiteurs a été trouvé pour l'ion iodure (EI% = 73.14) pour BS₁ et (EI% = 73.65) pour BS₂.

IV.1.2. 2. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide par les ions iodures

IV.1.2.2.1. L'effet de la concentration de KI

a. Polarisation potentiodynamique

Les Figures IV.5 et IV.6 représentent l'évolution de l'action inhibitrice de différentes concentration de KI, sur la corrosion de l'acier XC48 en milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M à température ambiante. Les paramètres électrochimiques déterminés à partir des courbes de polarisation potentiodynamique sont regroupés dans le tableau IV.5.

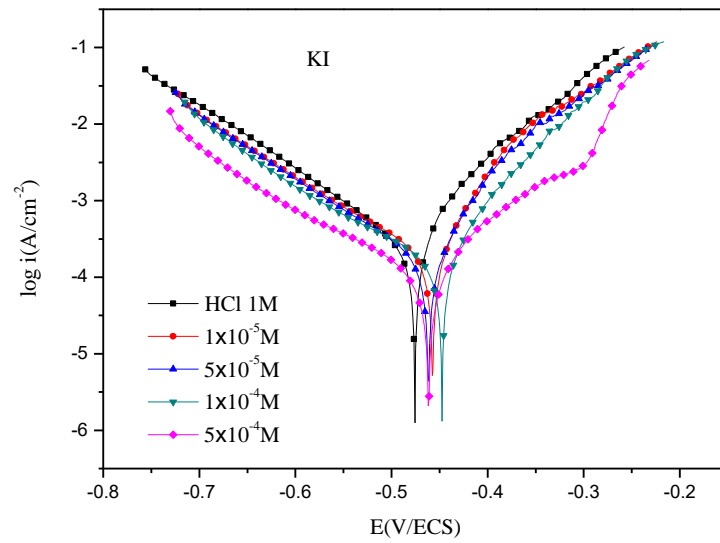


Figure IV.5 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de KI.

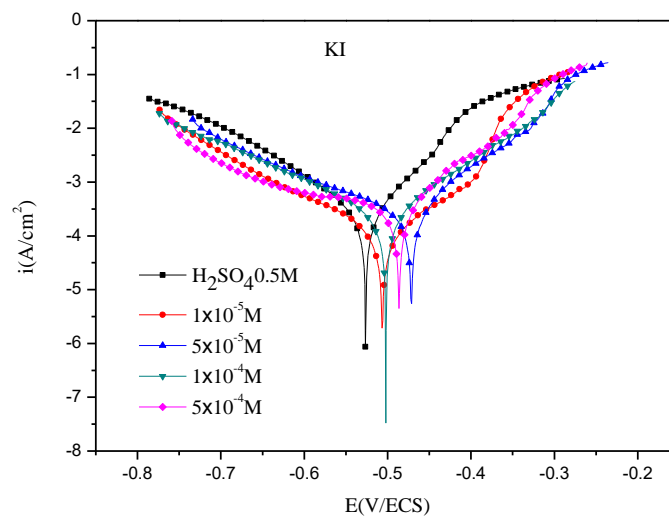


Figure IV.6 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5M sans et avec addition de différentes concentrations de KI.

Tableau IV.5 : Les paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M sans et avec addition de différentes concentrations de KI.

| | C (M) | $-E_{corr}$ (mV/SCE) | $-B_c$ (mV/dec) | B_a (mV/dec) | i_{corr} (mA cm ⁻²) | El _P (%) | θ |
|----|--------------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------------|----------|
| KI | HCl | 476 | 130.7 | 80.3 | 0.320 | - | - |
| | 1×10 ⁻⁵ | 565 | 150.8 | 87.0 | 0.211 | 34.06 | 0.34 |
| | 5×10 ⁻⁵ | 462 | 133.1 | 66.9 | 0.189 | 40.46 | 0.40 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 448 | 148.3 | 69.5 | 0.164 | 48.82 | 0.48 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 461 | 139.7 | 62.7 | 0.106 | 66.92 | 0.66 |
| KI | H ₂ SO ₄ | 527 | 126.4 | 92.70 | 0.393 | - | - |
| | 1×10 ⁻⁵ | 486 | 286.1 | 84.17 | 0.306 | 22.20 | 0.22 |
| | 5×10 ⁻⁵ | 472 | 171.2 | 83.50 | 0.258 | 34.35 | 0.34 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 502 | 152.0 | 100.2 | 0.210 | 46.56 | 0.46 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 506 | 125.9 | 103.3 | 0.109 | 72.26 | 0.72 |

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer que:

Les droites de Tafel cathodiques (B_c) sont parallèles, indiquant que l'addition de KI ne modifie pas la réduction des protons solvatés à la surface de l'acier XC48, qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge [22]. Aussi, les valeurs approximativement constantes des coefficients de droites de Tafel anodiques (B_a) indique que le KI ne change pas le mécanisme de dissolution de l'acier [23]. Les valeurs de la densité de courant diminue tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de KI .

b. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les figures VI.7 et VI.8 rassemblent les diagrammes de SIE de l'acier XC48 en milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M à température ambiante avant et après addition de différentes concentrations de KI. Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par SIE sont regroupées dans le tableau VI.6.

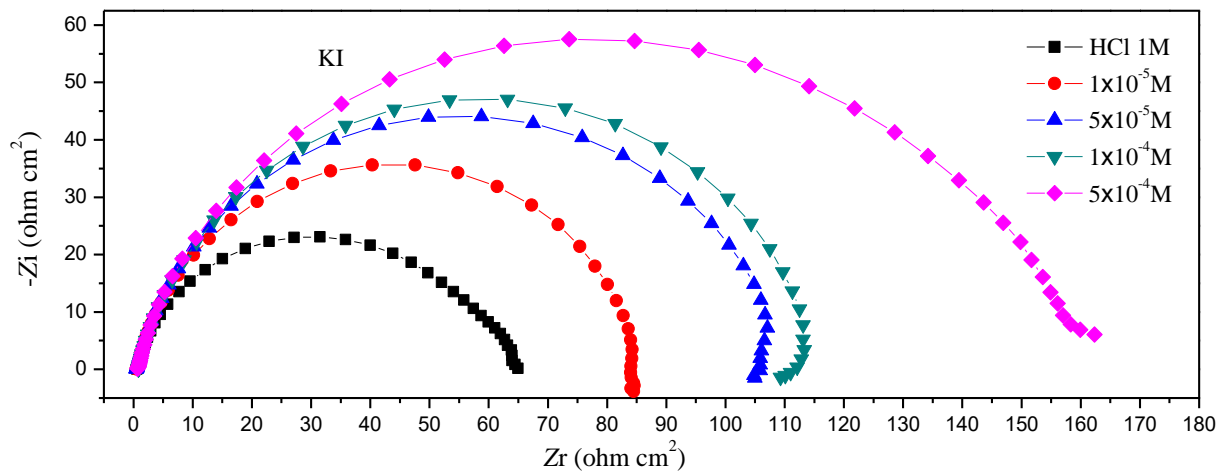


Figure IV.7 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations de KI.

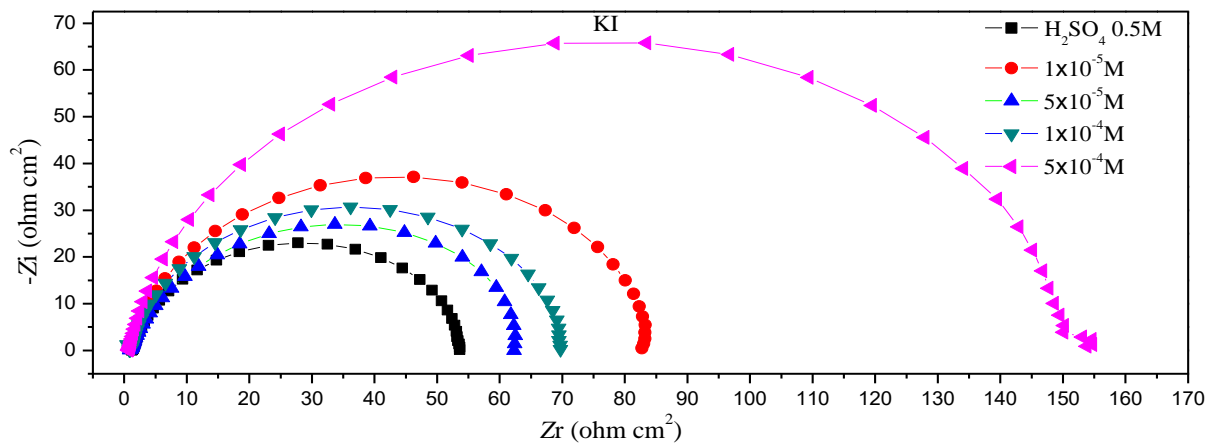


Figure IV.8 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5M à différentes concentrations de KI.

Tableau IV.6 : Paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5M et HCl 1M, avant et après addition de différentes concentrations de KI à température ambiante.

| KI | C (M) | R_s (Ωcm^2) | R_{tc} (Ωcm^2) | CPE | | C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | EI _{SIE} (%) |
|----|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------|--|---------------------------------------|--------------------------|
| | | | | n | Q ($\mu\text{S}^n \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$) | | |
| | HCl | 0.586 | 63.94 | 0.831 | 647.5 | 313.65 | - |
| | 1×10 ⁻⁵ | 0.530 | 86.25 | 0.857 | 375.3 | 185.9 | 26.21 |
| | 5×10 ⁻⁵ | 0.485 | 109.7 | 0.860 | 354.9 | 229.7 | 41.71 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 0.847 | 112.9 | 0.869 | 388.8 | 67.31 | 43.36 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 0.670 | 162.5 | 0.828 | 335.3 | 155.12 | 60.68 |
| | H ₂ SO ₄ | 1.282 | 54.14 | 0.872 | 431.7 | 237.0 | - |
| | 1×10 ⁻⁵ | 0.953 | 63.15 | 0.873 | 485.2 | 253.9 | 14.22 |
| | 5×10 ⁻⁵ | 0.906 | 71.55 | 0.867 | 413.4 | 220.9 | 24.29 |
| | 1×10 ⁻⁴ | 1.089 | 84.97 | 0.886 | 353.7 | 236.0 | 36.24 |
| | 5×10 ⁻⁴ | 0.733 | 155.5 | 0.894 | 352.3 | 259.9 | 65.16 |

L'analyse de ces résultats révèle que:

Les diamètres des demi-boucles capacitatives augmentent avec l'augmentation de la concentration de KI.

La forme des boucles capacitatives montre que le processus de corrosion est contrôlé par le transfert de charge.

Les valeurs de R_{tc} et l'efficacité inhibitrice augmentent avec l'accroissement de la concentration de KI.

Ces résultats montrent que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice est attribuée à l'adsorption de KI à la surface de l'acier XC48.

IV. 1.2.2.2. Effet de synergie du mélange des composés : bases de Schiff et KI

a. Polarisation potentiodynamique

Les figures VI.9 et VI.10 rassemblent les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier XC48 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M à température ambiante avant et après addition de différentes concentrations de différents rapports d'un mélange de BS₁ ou de BS₂ et de KI. Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par polarisation pour les

différents rapports de mélange pour la corrosion de l'acier XC48 en milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M sont regroupées dans le tableau VI.7.

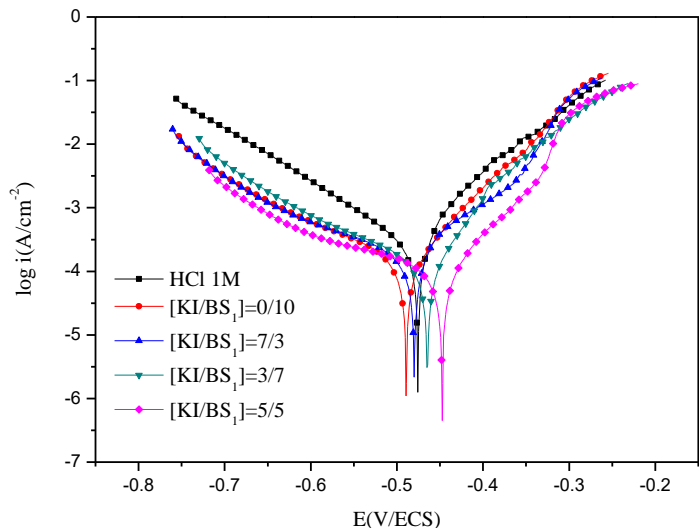


Figure IV.9 : Polarisation potentiodynamique de l'acier XC48 dans HCl 1M avec addition de BS₁ et KI à différents rapports.

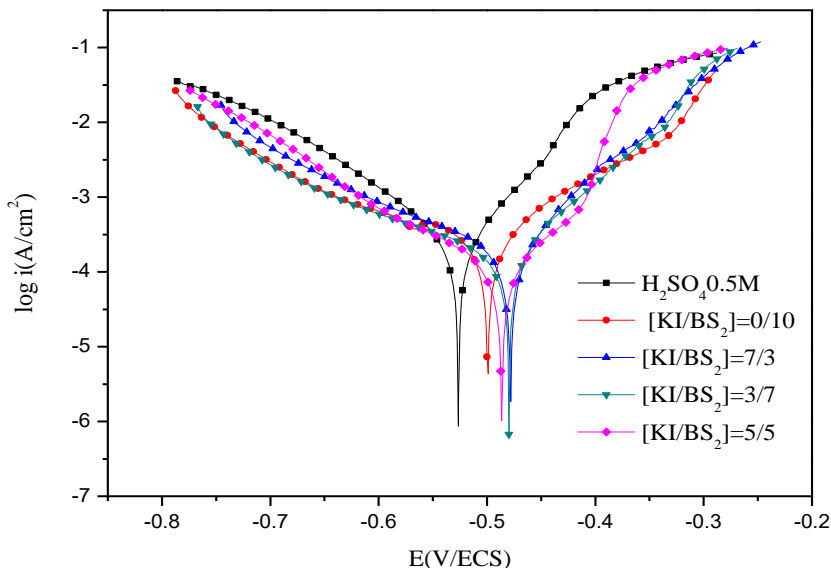


Figure IV.10 : Polarisation potentiodynamique de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5M avec addition de BS₂ et KI à différents rapports.

Chapitre IV L'effet synergétique des halogénures et l'effet de l'hydrodynamique sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par BS1 et BS2

Tableau IV.7 : Paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M avec addition des inhibiteurs (BS₁, BS₂) et KI à différents rapports.

| Ratio [KI]/[BS] | $-E_{corr}$ (mV/SCE) | $-B_c$ (mV/dec) | B_a (mV/dec) | i_{corr} (mA cm ⁻²) | EI _P (%) | θ |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------------|----------|
| HCl | 476 | 130.7 | 80.3 | 0.320 | - | - |
| 10/0 | 448 | 148.0 | 69.5 | 0.164 | 48.82 | 0.48 |
| 0/10 | 489 | 155.3 | 75.1 | 0.138 | 56.94 | 0.56 |
| 3/7 | 480 | 159.3 | 78.3 | 0.124 | 61.31 | 0.61 |
| 7/3 | 468 | 152.0 | 62.9 | 0.118 | 63.18 | 0.63 |
| 5/5 | 476 | 189.8 | 80.3 | 0.072 | 77.53 | 0.77 |
| H ₂ SO ₄ | 527 | 126.4 | 92.7 | 0.393 | - | - |
| 10/0 | 502 | 152.1 | 100.2 | 0.210 | 46.56 | 0.46 |
| 0/10 | 516 | 130.8 | 63.7 | 0.235 | 40.20 | 0.40 |
| 3/7 | 480 | 170.5 | 74.3 | 0.138 | 64.88 | 0.64 |
| 7/3 | 478 | 165.9 | 78.8 | 0.191 | 51.39 | 0.51 |
| 5/5 | 487 | 107.9 | 56.8 | 0.072 | 83.00 | 0.83 |

b. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les figures VI.11 et VI.12 rassemblent les diagrammes de SIE de l'acier XC48 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M à température ambiante avant et après addition de différents rapports d'un mélange de BS₁ ou de BS₂ et de KI. Les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus par SIE pour les différents rapports de mélange pour la corrosion de l'acier XC48 en milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M sont regroupées dans le tableau VI.8.

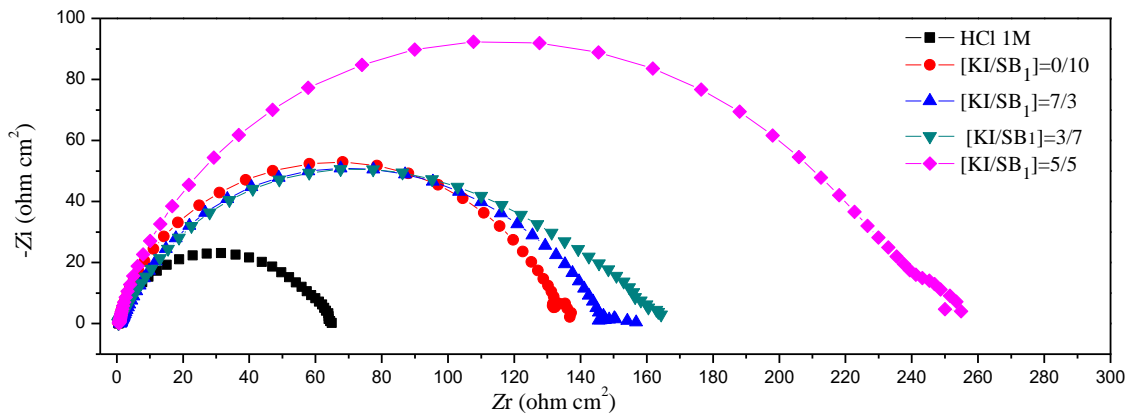


Figure. IV.11. Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M avec addition de BS1 et KI à différentes rapports.

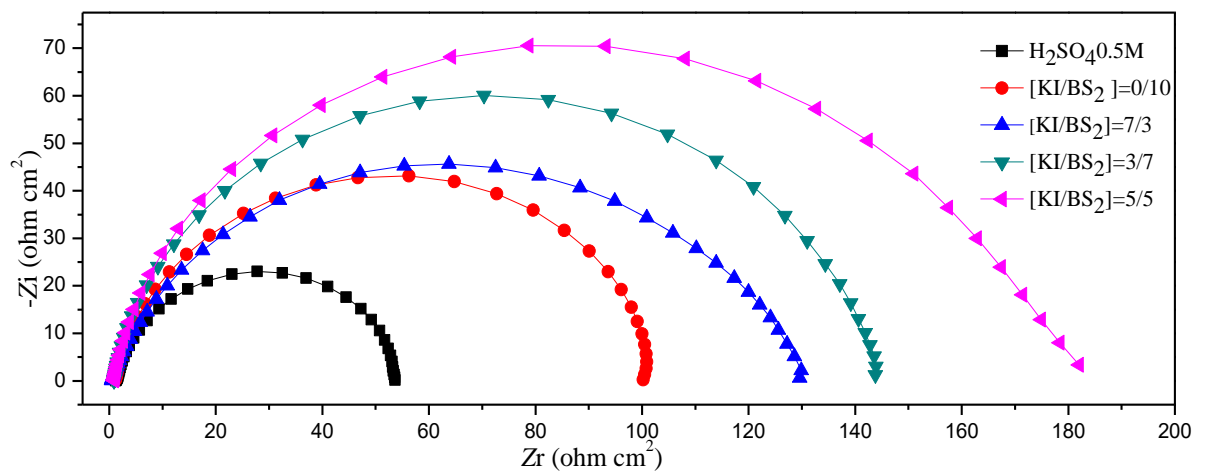


Figure IV.12 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5M avec addition de BS₂ et KI à différents rapports.

Chapitre IV L'effet synergétique des halogénures et l'effet de l'hydrodynamique sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par BS1 et BS2

Tableau IV.8 : Paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M avec addition des inhibiteurs (BS₁, BS₂) et KI à différents rapports.

| Rapports [KI]/[BS] | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$) | CPE | | C_{dl} (μFcm^{-2}) | EI _{EIS} (%) |
|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------|---|--------------------------------------|--------------------------|
| | | | n | Q ($\mu \text{ S}^n \Omega^1 \text{ cm}^2$) | | |
| HCl | 0.586 | 63.94 | 0.831 | 647.5 | 313.65 | - |
| 10/0 | 0.847 | 112.9 | 0.869 | 338.8 | 67.31 | 43.36 |
| 0/10 | 0.478 | 133.1 | 0.866 | 165.1 | 96.48 | 51.91 |
| 3/7 | 0.440 | 157.7 | 0.743 | 627.5 | 201.62 | 59.45 |
| 7/3 | 1.060 | 147.3 | 0.772 | 468.7 | 171.13 | 56.59 |
| 5/5 | 0.621 | 238.2 | 0.869 | 388.8 | 67.31 | 73.14 |
| H ₂ SO ₄ | 1.282 | 54.17 | 0.872 | 431.7 | - | - |
| 10/0 | 1.089 | 84.87 | 0.886 | 353.7 | 236.0 | 36.24 |
| 0/10 | 1.123 | 97.44 | 0.893 | 143.9 | 104.7 | 44.40 |
| 3/7 | 0.910 | 144.1 | 0.906 | 167.7 | 110.6 | 67.65 |
| 7/3 | 0.434 | 130.0 | 0.803 | 337.9 | 142.6 | 58.33 |
| 5/5 | 1.218 | 205.6 | 0.890 | 431.7 | 62.24 | 73.65 |

L'addition de BS₁ ou BS₂ combiné avec l'iodure au milieu corrosif se traduit par une augmentation de la taille de la boucle capacitive et une diminution du courant de corrosion (i_{corr}), indiquant qu'il existe un effet synergique. Cet effet s'explique par le fait que de l'ajout de KI stabilise l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier. Cependant, des quantités excessives de KI peuvent entraîner l'occupation des sites actifs limités disponibles pour l'adsorption des molécules des inhibiteurs, qui sont nécessaires pour couvrir la surface de l'électrode afin d'assurer la protection de l'acier contre la corrosion acide. De plus, la valeur EI % la plus élevée a été calculée à [KI] / [inhibiteur] = 5/5 (Figure IV.7 et IV.8), suggérant que le rapport optimal est obtenu avec des concentrations molaires égales des inhibiteurs et KI.

IV.1.2.2.3. L'effet de l'addition du mélange ([KI] / [inhibiteur] = 5/5) à différentes concentrations

a. Polarisation potentiodynamique

L'effet de l'ajout du mélange ([KI] / [inhibiteur] = 5/5), à différentes concentrations, dans HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M pour BS₁ et BS₂ respectivement a été réalisé. Les valeurs associées aux paramètres électrochimiques, déterminées à partir des polarisations potentiodynamiques (Figures IV.13 et IV.14) et des efficacités inhibitrices sont données dans le tableau IV.9.

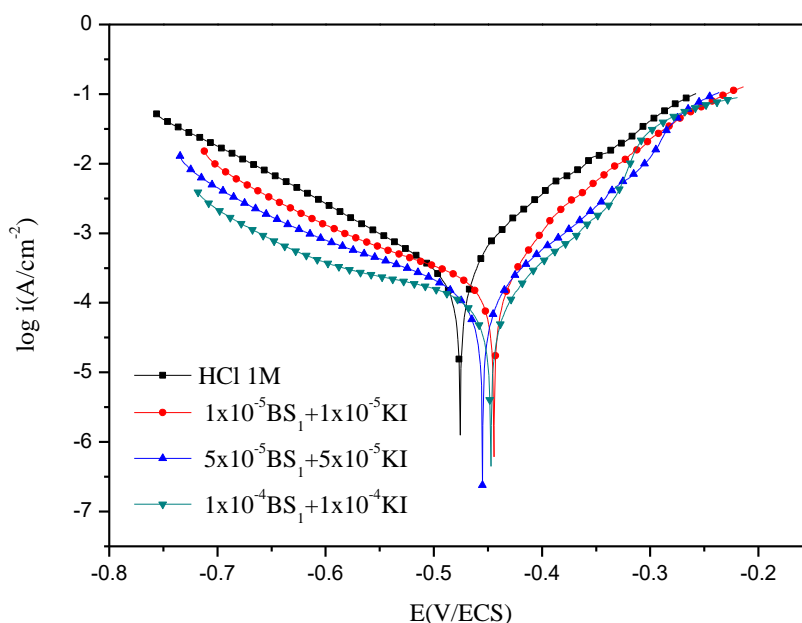


Figure IV.13 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M avec addition de différentes concentrations du rapport [KI] / [BS₁]=5/5.

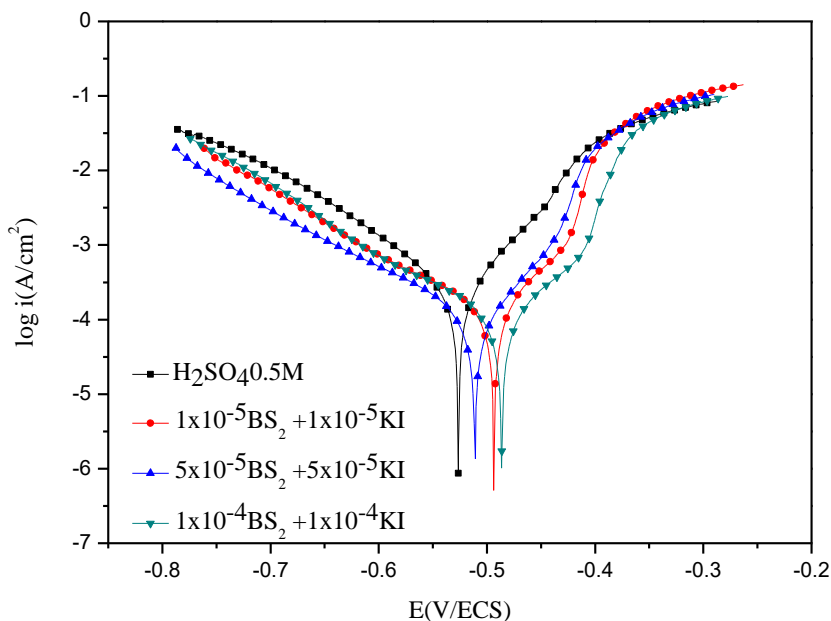


Figure IV.14 : Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5M avec addition de différentes concentrations du rapport [KI] / [BS₂]=5/5.

Tableau IV.9 : Paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs BS₁, BS₂ pour un rapport [KI]/[inhibiteur]=5/5.

| C (M) [KI]=[BS] | i_{corr} (mA cm ⁻²) | EI (%) | θ |
|---|--------------------------------------|-----------|----------|
| HCl | 0.320 | - | - |
| 1x10 ⁻⁵ BS ₁ +1x10 ⁻⁵ KI | 0.162 | 49.36 | 0.49 |
| 5x10 ⁻⁵ BS ₁ +5x10 ⁻⁵ KI | 0.108 | 66.30 | 0.66 |
| 1x10 ⁻⁴ BS ₁ +1x10 ⁻⁴ KI | 0.072 | 77.53 | 0.77 |
| H ₂ SO ₄ | 0.393 | - | - |
| 1x10 ⁻⁵ BS ₂ +1x10 ⁻⁵ KI | 0.137 | 66.92 | 0.66 |
| 5x10 ⁻⁵ BS ₂ +5x10 ⁻⁵ KI | 0.087 | 77.86 | 0.77 |
| 1x10 ⁻⁴ BS ₂ +1x10 ⁻⁴ KI | 0.066 | 83.00 | 0.83 |

b. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les figures (VI.15 et VI.16) rassemblent les diagrammes de SIE de l'acier XC48 en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M à température ambiante avant et après addition de différentes concentrations de KI. Les données spectroscopiques pour les différentes concentrations de KI obtenues par SIE pour la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl et H₂SO₄ sont regroupées dans le tableau. VI.10.

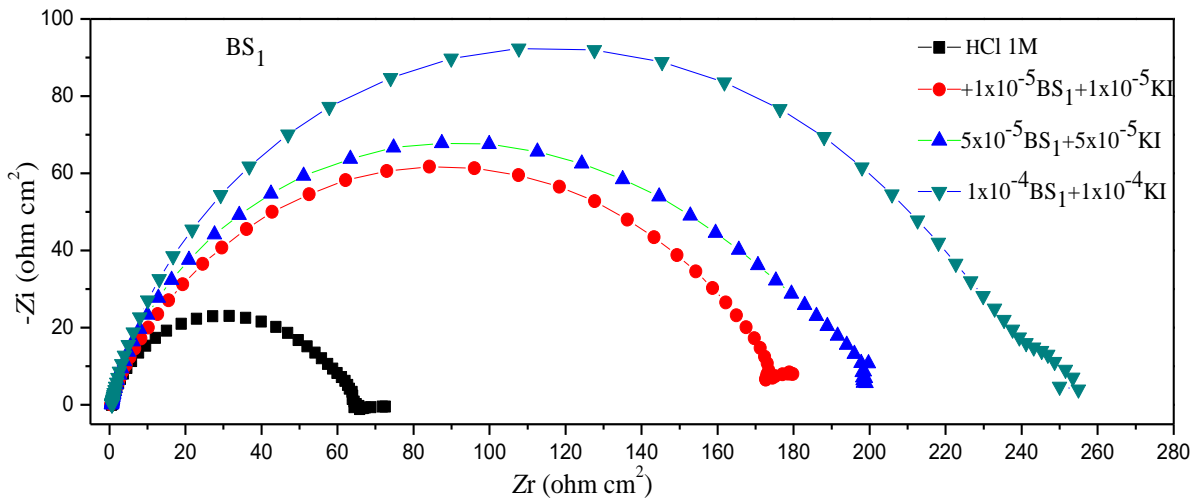


Figure IV.15 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M avec addition de différentes concentrations du rapport $[KI]/[BS_1]=5/5$.

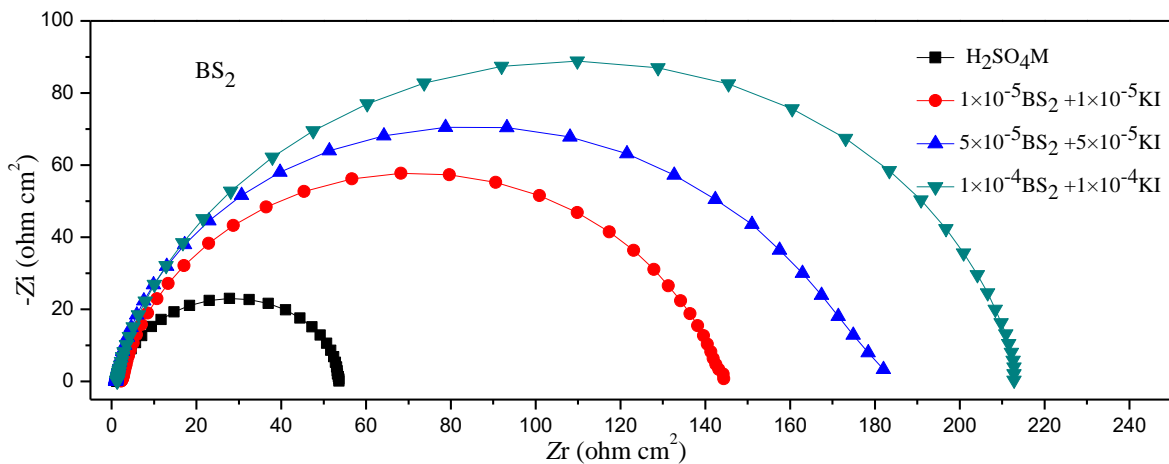


Figure IV.16 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC48 dans H₂SO₄ 0.5M avec addition de différentes concentrations du rapport $[KI]/[BS_2]=5/5$.

Tableau IV.10 : Paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans HCl 1M et H₂SO₄ 0.5M avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs BS₁, BS₂ pour un rapport [KI]/[inhibiteur]=5/5.

| C (M) [KI] = [BS] | R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$) | EI (%) |
|---|---------------------------------------|-----------|
| HCl | 63.64 | - |
| $1 \times 10^{-5} \text{BS}_1 + 1 \times 10^{-5} \text{KI}$ | 173.9 | 63.64 |
| $5 \times 10^{-5} \text{BS}_1 + 5 \times 10^{-5} \text{KI}$ | 191.9 | 66.68 |
| $1 \times 10^{-4} \text{BS}_1 + 1 \times 10^{-4} \text{KI}$ | 238.2 | 73.14 |
| H ₂ SO ₄ | 54.17 | - |
| $1 \times 10^{-5} \text{BS}_2 + 1 \times 10^{-5} \text{KI}$ | 142.9 | 62.09 |
| $5 \times 10^{-5} \text{BS}_2 + 5 \times 10^{-5} \text{KI}$ | 180.6 | 70.00 |
| $1 \times 10^{-4} \text{BS}_2 + 1 \times 10^{-4} \text{KI}$ | 205.6 | 73.65 |

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que :

Les densités de courant (i_{corr}) diminuent en augmentant la concentration de l'ensemble [inhibiteur + KI].

L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration du mélange (inhibiteur+ KI) et elle est notablement améliorée par la présence de KI.

L'adsorption des ions iodures peut entrer en compétition avec les molécules des inhibiteurs (BS₁, BS₂) adsorbées sur la surface métallique, en les stabilisant via une interaction électrostatique de sorte que les capacités d'inhibition de BS₁ ou BS₂ soient améliorées par l'utilisation combinée de l'inhibiteur et KI [24,25].

IV.1.2.2.4. Isotherme d'adsorption

Les résultats des polarisations potentiodynamiques peuvent être analysés en terme d'adsorption des inhibiteurs bases de Schiff (BS₁, BS₂), KI et du mélange ((BS₁, BS₂) + KI). Pour cela il faut envisager l'isotherme d'adsorption convenable.

Les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) ont été calculées selon l'équation:

$$\theta = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr(inh)}}}{i_{\text{corr}}} \quad (\text{IV.1})$$

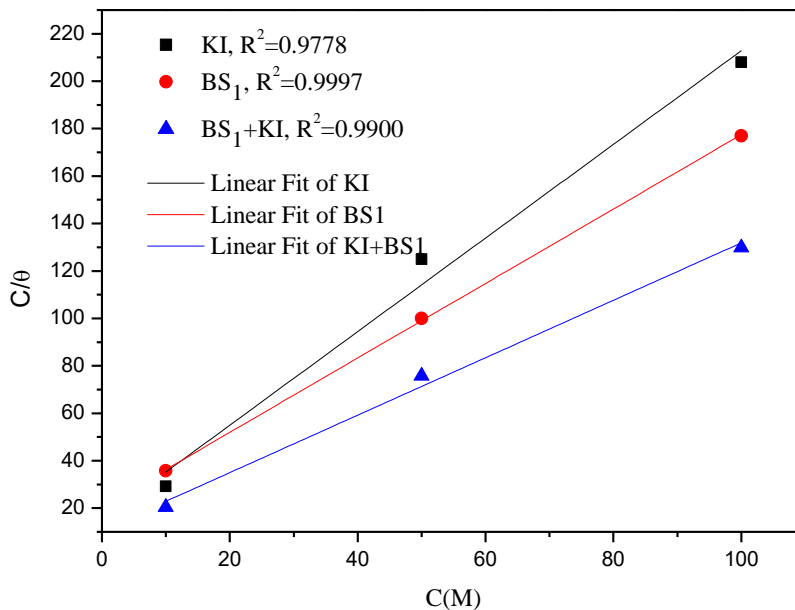


Figure IV.17 : Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de BS1, KI et du mélange BS1+KI.

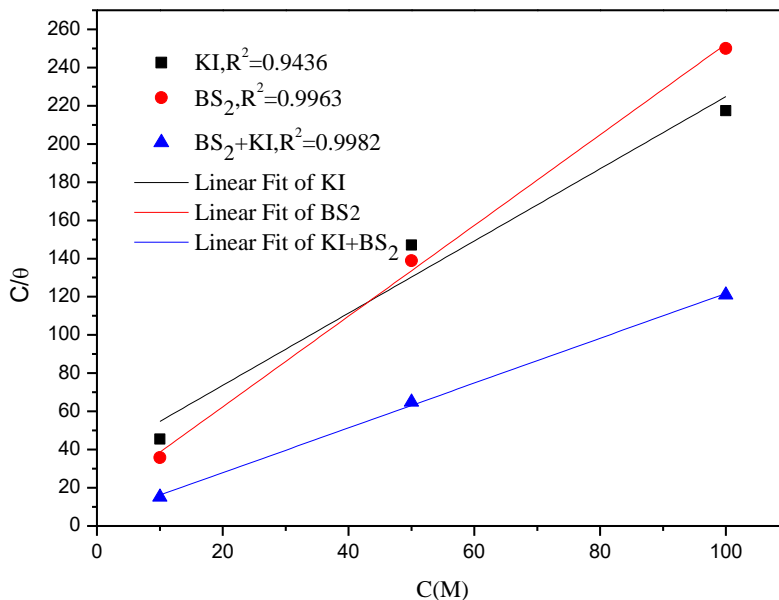


Figure IV.18 : Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans H₂SO₄ 0.5M en présence de BS2, KI et du mélange BS₂+KI.

On constate que tous les tracés de C_{inh} / θ en fonction de la concentration des inhibiteurs BS₁ et BS₂, des ions iodures et des inhibiteurs combinés (BS₁ ou BS₂ +KI) sont des droites linéaires avec des coefficients de corrélation linéaires très proches de 1 figure IV.17 et IV.18, confirmant clairement que l'adsorption obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'addition de KI ne modifie pas le comportement d'adsorption de l'inhibiteur. L'effet synergique des ions iodures avec les composés bases de Schiff peut être dû à la co-adsorption des ions I⁻ et des molécules (BS₁, BS₂) qui peuvent être à la fois compétitives et coopératives [24]. L'étendue de la synergie entre les ions halogénures et l'effet des inhibiteurs est clairement montrée avec un rapport massique optimal [inhibiteur] / [KI] = 5/5. L'adsorption des inhibiteurs est stabilisée par la présence des ions iodures dans les solutions acides.

IV.1.2.2.5. Paramètres synergiques

Aramaki [26, 27] a proposé deux mécanismes d'adsorption afin d'expliquer l'effet de synergie observé lorsque deux inhibiteurs sont simultanément présents dans une solution. Ces auteurs proposent que l'effet de synergie résulte soit d'une adsorption compétitive, soit d'une adsorption coopérative entre les composés. Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le deuxième cas, l'un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorber sur celui-ci. Selon Aramaki, les phénomènes d'adsorption sont caractérisés par un facteur de synergie S_θ défini selon l'équation IV.2 [28-30]:

$$S_\theta = \frac{1 - ((\theta_1 + \theta_2) - (\theta_1 \cdot \theta_2))}{1 - \theta_{1+2}} \quad (IV.2)$$

Avec

où θ_1 est le taux de recouvrement par les anions, θ_2 est le taux de recouvrement par les cations et θ_{1+2} est le taux de recouvrement par les anions et les cations.

S_θ approche 1 lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre, $S_\theta < 1$, c'est une adsorption compétitive et dans le cas de $S_\theta > 1$, c'est une adsorption coopérative. Ce phénomène a été étudié par plusieurs auteurs [31-36].

Les valeurs de S_θ sont données dans le tableau IV.11. Toutes les valeurs de S_θ sont supérieures à l'unité, montrant que l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide est due à l'effet synergétique entre les inhibiteurs et KI.

Tableau IV.11 : Paramètres de synergie pour différentes concentrations de BS₁ et BS₂.

| Concentration (M) | | $S_{\theta(i)}$ | $S_{\theta(R)}$ |
|-------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| BS ₁ | 1×10^{-5} | 1.34 | 1.44 |
| | 5×10^{-5} | 1.38 | 1.36 |
| | 1×10^{-4} | 1.30 | 1.78 |
| BS ₂ | 1×10^{-5} | 1.67 | 1.73 |
| | 5×10^{-5} | 1.88 | 1.69 |
| | 1×10^{-4} | 1.90 | 1.30 |

IV.1.2.2.6. Explication de l'effet synergique entre les ions iodures et les inhibiteurs étudiés

Premièrement, dans une solution HCl et H₂SO₄, la charge de la surface du métal peut être déterminée à partir de la valeur de $E_{\text{corr}} - E_{q=0}$, $E_{q=0}$ c'est le potentiel de charge nulle [37]. Le $E_{q=0}$ de fer est égale à -530 mV/ECS en milieu HCl [38] et -550 mV/ECS en milieu H₂SO₄ [39]. Dans cette étude, le E_{corr} obtenu en milieu HCl est égal à -476 mV/ECS. D'autre part, le E_{corr} obtenu en milieu H₂SO₄ est égal à -527 mV/ECS. Donc la surface de l'acier XC48 est chargée positivement en milieu HCl et H₂SO₄, parce que $E_{\text{corr}} - E_{q=0} > 0$.

Deuxièmement, lorsque KI est ajouté à la solution, il sera hydrolysé pour former un ion iodure. Comme la surface de l'acier XC48 est chargée positivement dans HCl et H₂SO₄ à partir de l'analyse $E_{q=0}$, l'ion I⁻ sera d'abord adsorbé sur la surface métallique.

Troisièmement, en solution acide, l'azote peut être protoné et la molécule existe sous forme de poly cation. Ainsi BS₁ et BS₂ forment des molécules chargées positivement dans une solution d'acide sulfurique et chlorhydrique, alors que les ions I⁻ peuvent être spécifiquement adsorbés sur la surface de l'acier, et par conséquent, ils donnent lieu à une surface d'acier chargée négativement. La formation d'espèce protoné chargées positivement facilite l'adsorption du composé à la surface du métal grâce à une interaction électrostatique entre les molécules des inhibiteurs (BS₁ et BS₂) et la surface de l'acier (physisorption). On peut proposer les équations de l'adsorption de BS₁ et BS₂ en présence des ions iodures comme suit :

L'équation d'hydrolyse de sel KI dans l'acide HCl et H₂SO₄.



L'équation de l'adsorption des ions iodures à la surface d'acier XC48.



L'équation de protonation des bases de Schiff BS₁ ou BS₂.



L'équation de l'adsorption des inhibiteurs (BS₁ ou BS₂) sur la surface de l'acier XC48 en présence des ions iodures.



Où BS_s , I_s^- représentent respectivement l'inhibiteur BS soluble dans l'acide (HCl pour BS₁ et H₂SO₄ pour BS₂), l'ion iodure soluble dans l'acide (HCl ou H₂SO₄), tandis que, $(IBS)_{ads}$, et I_{ads}^- représentent les mêmes espèces précédentes à l'état adsorbé.

Le figure IV.19. Représenté le schéma de l'effet du KI sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M [40]

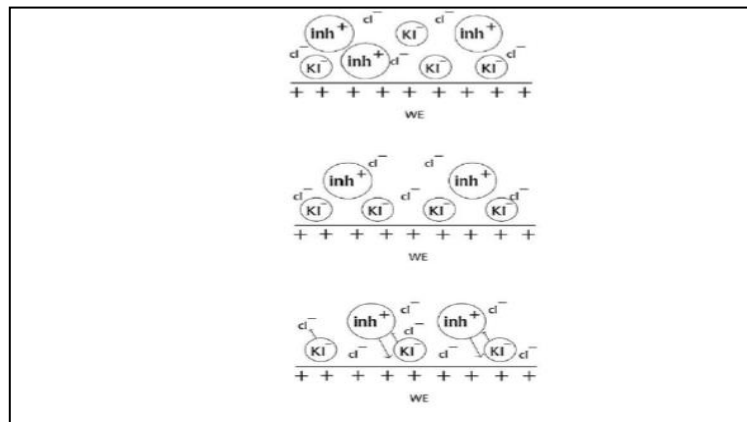


Figure IV.19 : Représentation schématique de l'effet du KI sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu 1M HCl.

IV.2. Etude de l'influence de l'hydrodynamique

L'étude de l'influence de l'hydrodynamique sur la formation et la tenue de la couche protectrice est incontournable. En effet, ce paramètre conditionne considérablement le transport de masse à l'interface, et il est responsable des contraintes de cisaillement, plus ou moins importantes, suivant l'écoulement au niveau de la surface active.

➤ **L'écoulement dans la configuration de l'EDT**

En 1942, Levich a été le premier à développer la théorie décrivant le transport de masse vers une EDT [41, 42]. L'hypothèse de Levich repose sur un état de surface du disque uniformément accessible, c'est-à-dire que tous les sites du disque décrivent une activité équivalente. Le critère de Levich peut s'exprimer en fonction du nombre de Reynolds R_e [43-45] :

$$R_e = \frac{r^2 \omega}{K_\vartheta} \quad (\text{IV.7})$$

r : Le rayon de l'électrode de travail (cm).

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

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

L'estimation du nombre de Reynolds critique R_e permet de prévoir le régime d'écoulement.

Pour beaucoup d'auteurs, dans la configuration de l'EDT, $R_e \approx 10^5$

$R_e > 10^5$ Régime turbulent

$R_e < 10^5$ Régime laminaire

Pour évaluer l'influence des conditions hydrodynamiques sur l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur BS₁, des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M ont été effectués à différentes vitesses de rotation de 500 à 2000 tours par minute (tr/mn) de l'électrode après 30 minutes d'immersion à 25 °C.

IV.2.1. L'effet de la vitesse de rotation sur l'efficacité inhibitrice de composé base de Schiff BS₁ sur l'acier XC48 en milieu HCl 1M

IV.2.1.1. Courbes de polarisation

La condition hydrodynamique a été considérée comme ayant une influence sur la performance inhibitrice du composé BS₁ sur la corrosion de l'acier XC48 dans une solution de HCl 1M. L'électrode à disque tournant (EDT) a été utilisée pour exécuter les expériences de polarisation potentiodynamique à différentes vitesses de rotation à la concentration optimale de 2.5×10^{-3} M à température ambiante. Afin de certifier le type d'écoulement induit à la surface par EDT, le nombre de Reynolds a été calculé à différentes vitesses de rotation en utilisant l'équation (7). Généralement, les valeurs du nombre de Reynolds correspondant à un écoulement laminaire à la surface sont inférieures à 10^5 ($R_e < 10^5$) [46]. Les nombres de

Reynolds présentés dans le tableau. IV.12 montrent que le type d'écoulement est laminaire pour toutes les vitesses de rotation étudiées.

La figure IV.20 représente les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier XC48 dans une solution HCl 1M contenant 2.5×10^{-3} M de l'inhibiteur BS₁ à différentes vitesses de rotation après 30 minutes d'immersion à température ambiante.

Les paramètres électrochimiques tirés à partir de ces courbes sont donnés dans le tableau IV.12.

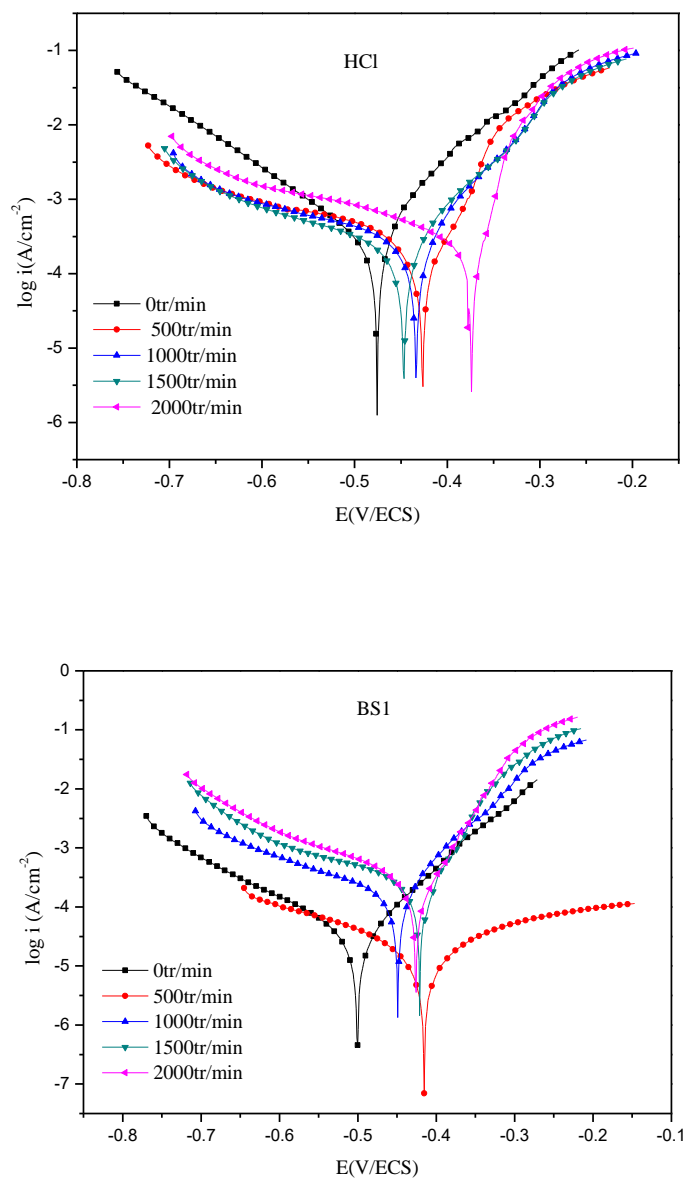


Figure IV.20 : Courbes de polarisation de la corrosion d'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur BS₁ 2.5×10^{-3} M à différentes vitesses de rotation.

Tableau IV.12 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes vitesses de rotation.

| Inhibiteur | Ω (tr/mm) | Nombre de Reynolds | $-E_{corr}$ (mV/SCE) | $-B_c$ (mV/dec) | B_a (mV/dec) | i_{corr} (mA cm ⁻²) | EI _P (%) | θ |
|-----------------|---------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------------|----------|
| HCl | 0 | 0 | 476 | 130.7 | 80.3 | 0.320 | - | - |
| | 500 | 937 | 421 | 317.9 | 71.50 | 0.292 | - | - |
| | 1000 | 1873 | 430 | 302.9 | 75.40 | 0.279 | - | - |
| | 1500 | 2810 | 447 | 260.8 | 81.40 | 0.240 | - | - |
| | 2000 | 3746 | 347 | 254.7 | 35.00 | 0.220 | - | - |
| BS ₁ | 0 | 0 | 501 | 146.5 | 86.30 | 0.031 | 90.40 | 0.90 |
| | 500 | 937 | 415 | 42.56 | 78.45 | 0.064 | 78.08 | 0.78 |
| | 1000 | 1873 | 421 | 231.8 | 78.70 | 0.172 | 40.50 | 0.40 |
| | 1500 | 2810 | 421 | 198.9 | 56.60 | 0.183 | 29.16 | 0.29 |
| | 2000 | 3746 | 426 | 168.8 | 58.50 | 0.203 | 07.72 | 0.07 |

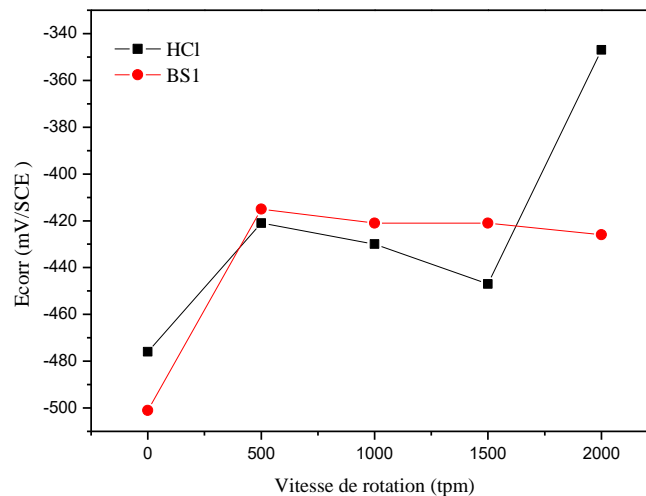


Figure IV. 21 : Le potentiel de corrosion de l'acier XC48 dans la solution HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur SB₁ 2.5×10^{-3} M à différentes vitesses de rotation à température ambiante.

La diminution de la densité de courant des branches anodiques dans la solution agressive HCl 1M non inhibée (figure IV.20) peut être attribuée à la formation d'un produit de corrosion sous écoulement hydrodynamique. Il a été rapporté que la présence accrue d'oxygène dissous et d'ions H⁺ sur la surface métallique sous écoulement hydrodynamique conduit à la formation d'oxyde sur la surface, et par conséquent une diminution de la densité

de courant anodique [47]. En d'autres termes, plus la vitesse de rotation est élevée, plus la quantité d'oxygène dissous et des ions H^+ est importante sur la surface métallique, ce qui facilite probablement la formation d'oxyde.

En présence de l'inhibiteur BS_1 , la figure IV.20 montre que la rotation de l'électrode a un effet négatif sur les courbes de polarisation. En effet, on observe l'augmentation des densités de courants anodique et cathodique. Les conditions hydrodynamiques affectent l'inhibition de la corrosion des molécules organiques et ceci est principalement dû au fait que dans des conditions d'écoulement, plusieurs facteurs jouent un rôle sur la performance d'inhibition de ces molécules [48,49] comme :

- Le transport de masse des molécules inhibitrices peut être augmenté sur la surface du métal. Si cela se produit, la performance inhibitrice de la molécule est observée avec augmentation du débit.
- Le transport de masse des ions métalliques produits pendant la dissolution peut être augmenté dans la solution. Si cela se produit, il y aura moins de complexe métal-inhibiteur à la surface du métal. Par conséquent, la dissolution du métal sera améliorée.
- La contrainte de cisaillement élevée peut entraîner le détachement des molécules d'inhibiteurs adsorbées de la surface du métal, exposant ainsi le métal au milieu agressif, ce qui entraînera une augmentation de la dissolution du métal.

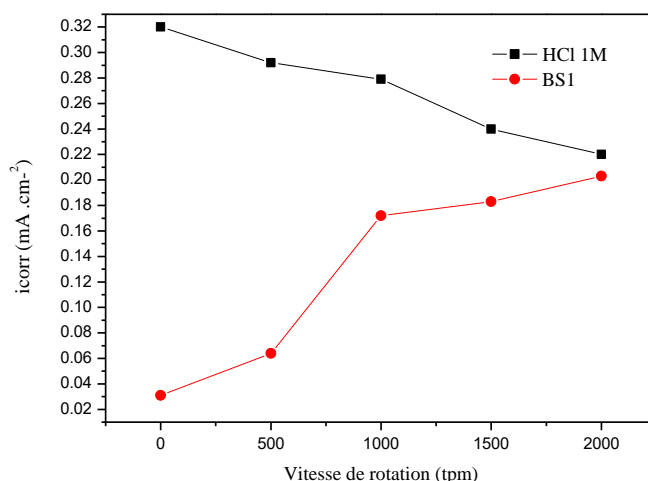


Figure IV.22 : Evolution de la densité de courant de corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur BS_1 à différentes vitesses de rotation à température ambiante.

Les tracés de la variation de la densité de courant de corrosion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ($i = f(w^{1/2})$) sont représentés sur la figure IV.23.

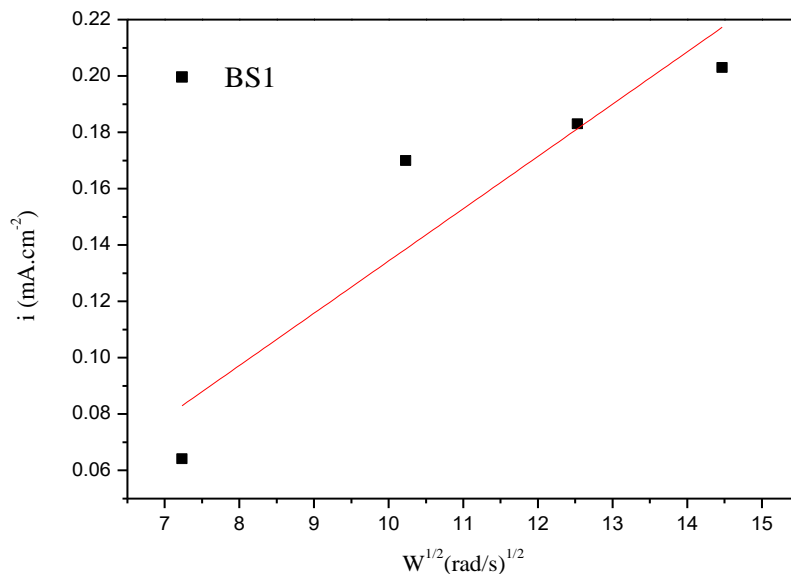


Figure IV.23 : Evolution de la densité du courant cathodique en fonction de la vitesse de rotation.

Cette figure montre une variation linéaire, croissante qui peut être expliquée par une augmentation de l'offre de l'hydrogène sur la surface métallique d'où le courant de réduction d'oxygène obéit à la loi de Levich [50, 51].

IV.2.1.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance de l'acier XC48 représentés dans le plan de Nyquist, dans une solution HCl 1M en absence et en présence de 2.5×10^{-3} M de l'inhibiteur BS₁ après 30 minutes d'immersion à différentes vitesses de rotation à température ambiante sont illustrés sur les figures IV.24 et IV.25

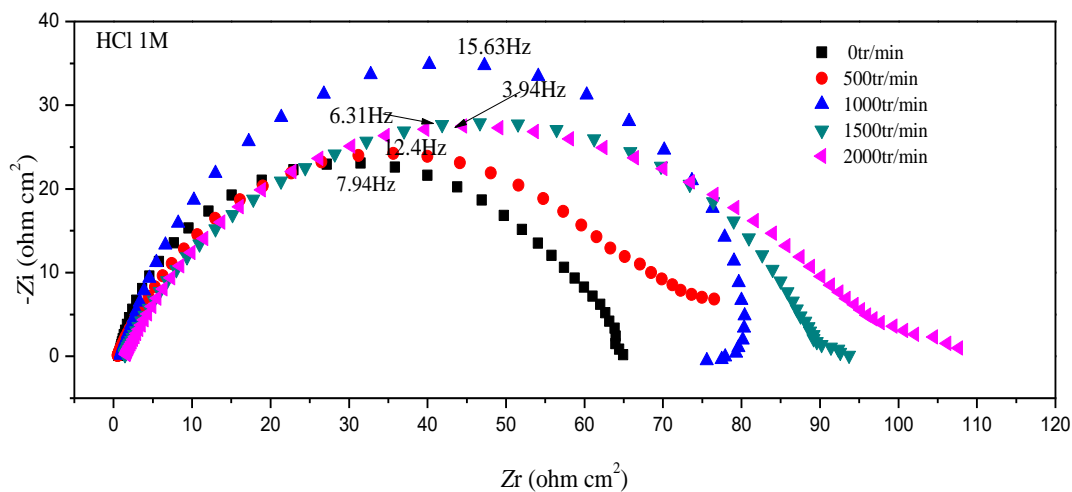


Figure IV.24 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes vitesses de rotation.

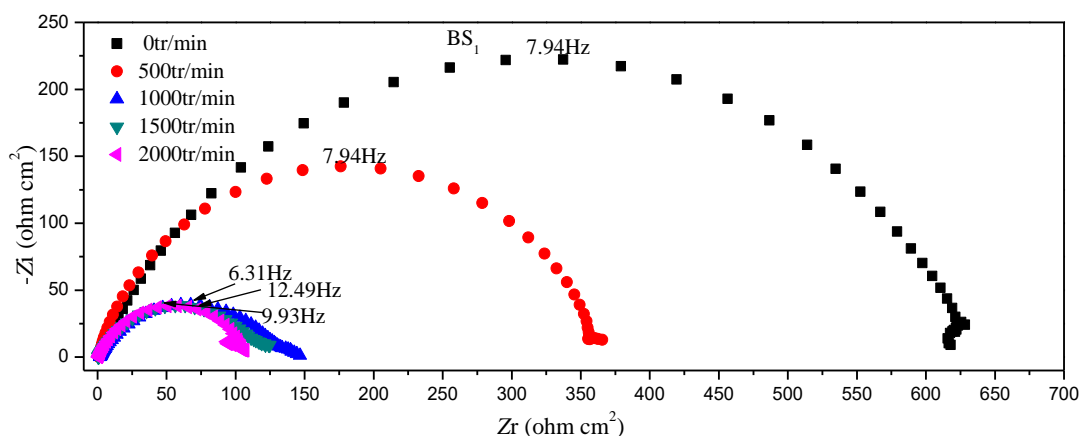


Figure IV.25: Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur BS₁ 2.5×10^{-3} M à différentes vitesses de rotation.

Les paramètres électrochimiques et les valeurs de l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur BS₁ correspondant aux différentes vitesses de rotation sont rapportés dans le tableau IV.13.

Tableau IV.13 : Paramètres d'impédance électrochimique à différentes vitesses de rotation pour l'acier XC48 en absence et en présence de l'inhibiteur BS₁ 2.5×10⁻³ M à différentes vitesses de rotation dans HCl 1 M à température ambiante.

| Inhibiteur | Ω (tr/mn) | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$) | CPE | | Cdl ($\mu\text{F cm}^2$) | EI_{SIE} (%) |
|-----------------|---------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-------|---|---------------------------------|-------------------|
| | | | | n | Q ($\mu \text{ S}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) | | |
| HCl | 0 | 0.586 | 63.94 | 0.831 | 647.5 | 313.60 | - |
| | 500 | 0.477 | 78.36 | 0.788 | 608.4 | 163.87 | - |
| | 1000 | 0.833 | 81.59 | 0.839 | 639.4 | 124.80 | - |
| | 1500 | 1.318 | 89.67 | 0.759 | 639.4 | 178.80 | - |
| | 2000 | 1.467 | 96.58 | 0.665 | 901.7 | 132.60 | - |
| BS ₁ | 0 | 2.442 | 627.3 | 0.775 | 69.67 | 31.950 | 89.95 |
| | 500 | 0.974 | 360.3 | 0.854 | 100.1 | 55.620 | 78.34 |
| | 1000 | 1.662 | 134.3 | 0.685 | 624.1 | 74.270 | 38.95 |
| | 1500 | 5.917 | 121.0 | 0.717 | 967.3 | 332.32 | 25.29 |
| | 2000 | 0.688 | 105.0 | 0.759 | 639.4 | 240.67 | 08.57 |

Selon le tableau IV.13, on peut noter que :

Dans la solution agressive HCl 1M non inhibée (figure IV.22), les conditions hydrodynamiques modifient la taille des boucles capacitives de Nyquist. On observe que le diamètre des demi- cercles et les valeurs de la résistance de transfert de charge augmentent à mesure que la vitesse de rotation augmente. De plus, la capacité de la double couche diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation grâce à la formation d'une couche de passivation sur la surface d'acier [52, 53].

En présence de l'inhibiteur BS₁, les diamètres des demi-cercles révèlent une diminution considérable de leur taille avec une augmentation de la vitesse de rotation. Les valeurs de R_{tc} diminuent avec l'augmentation de la vitesse de rotation de 0 à 2000 tr / min tandis que les capacités de la double couche augmentent. Selon le modèle Helmholtz, une augmentation de la capacité de la double couche est attribuée à la diminution de la couche

diffuse. De plus l'augmentation de la capacité de la double couche pourrait être une indication de la désorption de l'inhibiteur de la surface sous l'écoulement hydrodynamique en raison de constant diélectrique inférieur des molécules inhibitrices par rapport à celles de l'eau. La désorption des inhibiteurs et les molécules de substitution de l'eau à la surface provoque l'augmentation des valeurs de C_{dl} [53].

IV.2.2. Effet de la concentration

Pour voir l'effet de la concentration des molécules inhibitrices sur la corrosion de l'acier XC48 dans les conditions hydrodynamiques (500 tr / min), des mesures de polarisation de Tafel et d'impédance ont été réalisées (figures IV.24 et IV.25). On constate que l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur réduit la dissolution des ions métalliques du fait du transport de la molécule inhibitrice vers la surface métallique par rotation.

IV.2.2.1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur BS₁, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M et à une vitesse de rotation de 500 tr/mn à température ambiante sont présentées sur la figure IV.26. On observe que les densités de courant cathodique et anodique diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur BS₁.

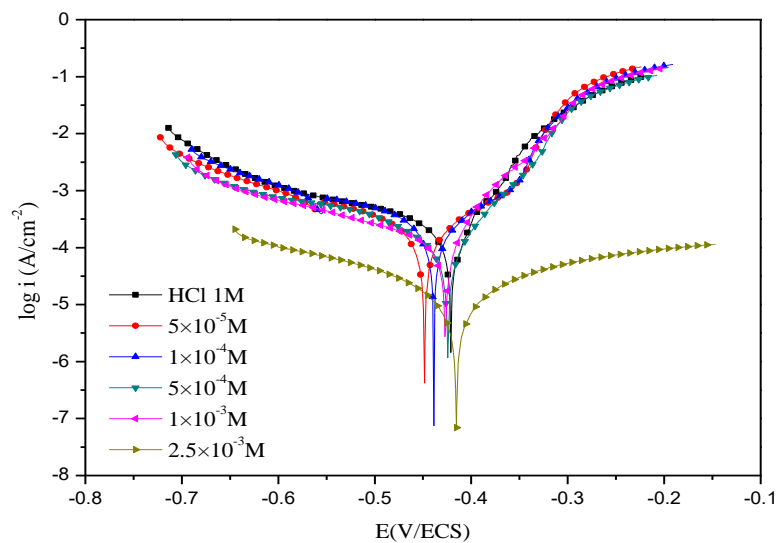


Figure IV.26 : Courbes de polarisation obtenues pour l'acier XC48 après 30 minutes d'immersion dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur BS₁, $\Omega = 500$ tr/mn .

Chapitre IV L'effet synergétique des halogénures et l'effet de l'hydrodynamique sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par BS1 et BS2

Les valeurs de la densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodiques et anodiques (B_c et B_a), l'efficacité d'inhibition EI_p (%) et le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de BS1 en milieu HCl 1M à une vitesse de rotation $\Omega = 500$ tr/mn sont données dans le tableau IV.14.

Tableau IV.14 : Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation pour différentes concentrations et à une vitesse de rotation $\Omega = 500$ tr/mn de BS1 pour la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M à température ambiante.

| Inhibiteur | C (M) | $-E_{corr}$ (mV/SCE) | $-B_c$ (mV/dec) | B_a (mV/dec) | i_{corr} (mA cm ⁻²) | EI_p (%) | θ |
|-----------------|----------------------|----------------------|-----------------|----------------|-----------------------------------|------------|----------|
| | HCl | 421 | 317.9 | 71.5 | 0.292 | - | - |
| BS ₁ | 5×10^{-5} | 448 | 261.1 | 103.7 | 0.276 | 29.79 | 0.29 |
| | 1×10^{-4} | 439 | 228.3 | 97.7 | 0.239 | 56.94 | 0.56 |
| | 5×10^{-4} | 424 | 203.03 | 68.0 | 0.149 | 48.97 | 0.48 |
| | 1×10^{-3} | 424 | 222.9 | 47.9 | 0.124 | 57.53 | 0.57 |
| | 2.5×10^{-3} | 415 | 52.94 | 78.54 | 0.061 | 78.04 | 0.78 |

L'analyse des résultats obtenus révèle que:

La densité de courant (i_{corr}) diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur tandis que le pourcentage de l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 78.04 à 2.5×10^{-3} M, Cela peut être expliqué par une formation d'une couche adsorbée sur la surface du métal.

IV.2.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédance électrochimique de Nyquist de l'acier XC48 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur BS1 sont représentés sur la figure IV.27 à une vitesse de rotation de $\Omega = 500$ tr/mn, enregistrés au potentiel de corrosion après 30 minutes d'immersion à température ambiante.

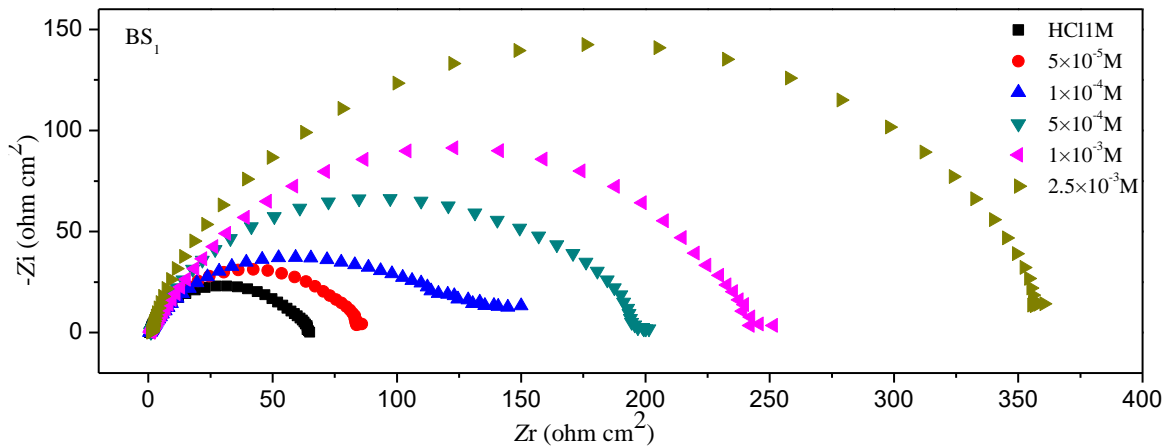


Figure IV.27: Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations en inhibiteur BS₁, $\Omega = 500$ tr/mn.

Les paramètres électrochimiques déduits de la technique des impédances électrochimiques (SIE) sont présentés dans le tableau IV.15.

Tableau IV.15 : Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des diagrammes d'impédance pour différents concentrations et à une vitesse de rotation $\Omega = 500$ tr/mn d'inhibiteur BS₁ pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M.

| Inhibiteur | C (M) | R_s (Ωcm^2) | R_{tc} ($\Omega\text{ cm}^2$) | CPE | | C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$) | EI_{SIE} (%) |
|-----------------|----------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-------|--|---------------------------------------|-------------------|
| | | | | n | Q ($\mu\text{S}^n\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$) | | |
| | HCl | 0.477 | 78,34 | 0.738 | 608 | 313,602 | - |
| BS ₁ | 5×10^{-5} | 1.048 | 86.15 | 0.816 | 435.3 | 186.17 | 9.06 |
| | 1×10^{-4} | 0.646 | 134.2 | 0.698 | 101.4 | 327.41 | 41.62 |
| | 5×10^{-4} | 0.967 | 198.4 | 0.770 | 383. | 323.13 | 60.53 |
| | 1×10^{-3} | 0.960 | 256.7 | 0.746 | 405.8 | 157.720 | 69.48 |
| | 2.5×10^{-3} | 0.974 | 361.3 | 0.881 | 418.9 | 55.626 | 78.31 |

Selon le tableau IV.15, on peut noter que les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et l'efficacité inhibitrice EI_{SIE} (%) augmentent avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur BS₁.

IV.2.2.3. Isotherme d'adsorption

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de BS₁, obtenues à partir des courbes de polarisation (figure IV.26) ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption de l'inhibiteur BS₁.

Le tracé de $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration (C) de l'inhibiteur BS₁ est linéaire (figure IV.28) indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur BS₁ sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M se fait selon le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le coefficient de corrélation (R^2) est proche de 1 (>0.9712), confirmant la validité du modèle choisi.

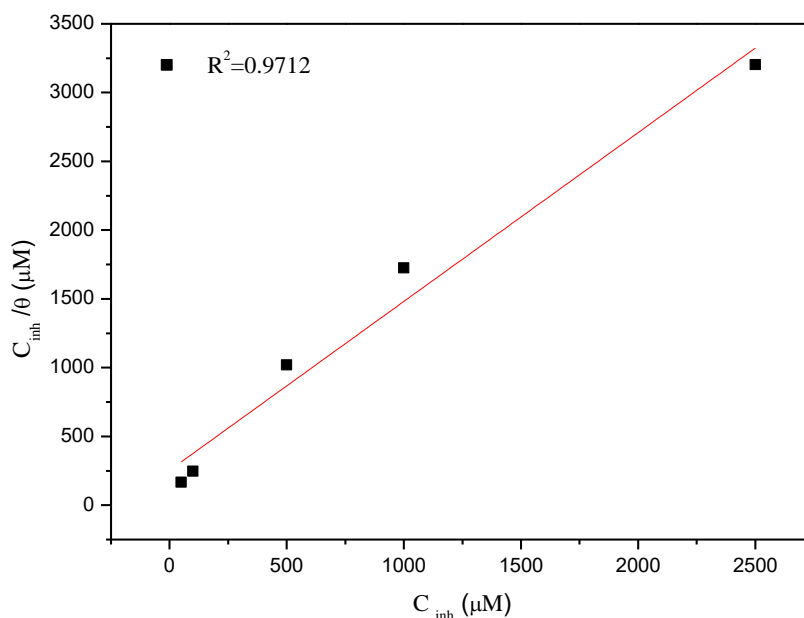


Figure IV.28 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC48 dans HCl 1M en présence de BS₁ à une vitesse de rotation $\Omega= 500$ tr/mn.

Les valeurs de la constante d'équilibre du processus d'adsorption K_{ads} et l'énergie libre ΔG_{ads}° calculées à partir de l'isotherme de Langmuir à 25°C sont respectivement égales à $5.242 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}$ et -26.519 kJ/mol . La valeur de ΔG_{ads}° de -26.519 kJ/mol , négative et comprise entre 20- 40 kJ/mol indique la spontanéité du processus d'adsorption et une adsorption physique et chimique de la base de Schiff dans les conditions hydrodynamiques. La grande valeur de K_{ads} révèle la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [54].

Références

- [1] G. Walpert, Z. Phys. Chem.151(1930)219-233.
- [2] Z.A. Iofa, V.V. Batrakov, Electrochim. Acta. 9 (1964)1645-1653.
- [3] I. B. Obot, A. Madhankumar, Mater. Chem .Phys.177 (2016) 266-275.
- [4] I.A. Ammar, S. Darwish, Corros. Sci.7(1967)579-596.
- [5] K. Shimura, Nishihara, K. Aramaki, B; Gijustu, Corros. Eng. 35(1986)289-295.
- [6] N. Hackerman, R.M. Hurd, R.R. Annad, Corros. 18(1962)37-42.
- [7] N. Hackerman, R.M. Hurd, R.R Annand, J. Electrochem. Soc. 112(1965)138-144.
- [8] H. Gerengi, H.I. Ugras, M.M. Solomon, S.A. Umoren, M. Kurtay, N. Atar, J. Adhes Sci. Technol, 30(2016)2383-2403.
- [9] J. M. Kolotyrkin, J. Electrochem. Soc. 108(1961)209.
- [10] G.M. Shmid, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 109(1962)243.
- [11] M. Lebrini, F. Robert, H. Vezin, C. Roos,Corros. Sci. 52 (2010) 3367-3376.
- [12] M. El Achouri, S. Kertit, H. Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M. Infante, K. Elkacemi, Prog. Org. Coat. 43(2001)267-273.
- [13] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, Corros.Sci. 42(2000)929-940.
- [14] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, M. Traisnel, F. Bentiss, Corros. Sci. 49 (2007) 2254–2269.
- [15] C. Verma, J. Haque, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, Journal of Molecular Liquids. 275 (2019)18-40.
- [16] I. Abdulazeez, A. Zeino, C.W. Kee, A.A. Al-Saadi, M. Khaled, M.W. Wong, A.A. Al-Sunaidi, Appl. Surf. Sci. 471(2019)494-505.
- [17] S.A. Umoren, M.M. Solomon, U.M. Eduok, I.B. Obot, A.U. Israel, J. Environ. Chem. Eng. 2(2014)1048-1060.
- [18] S. S. C. Jeyaprabha, S. Muralidharan ,G. Venkatachari, J. Braz. Chem. Soc.17(2006) 61-67.
- [19] S.A. Umoren, O. Ogbobe, I.O. Igwe, E.E. Ebenso, Corros. Sci. 50(2008)1998-2006.
- [20] C. Verma, E.E. Ebenso, I. Bahadur, M. A. Quraishi , J. Mol. Liq. 266 (2018)577-590.
- [21] A. Frignani, C. Monticelli, M. Tassinari, G. Trabanelli, J. Appl.Electrochem. 25 (1995) 371-375.
- [22] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, Corros.Sci. 52(2010)933-942.

- [23] M. Behpour, S. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, Corros. Sci. 53(2011)2489-2501.
- [24] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, J. Appl. Electrochem. 39(2009)1399-1407.
- [25] L. Boucherit, M. Al-Noaimi, D. Daoud, T. Douadi, N. Chafai, S.J. Chafaa , Mol. Struct . 1177(2019)371-380.
- [26] K. Aramaki, Corros .Sci. 44(2002)1361-1374.
- [27] K. Aramaki, Corros.Sci. 44 (2002)871-886.
- [28] M. Mobin, M. Parveen, M.Z.A. Rafiquee , Arab. J. Chem .10 (2017)1364-1372.
- [29] A.A. Farag, M.A. Hegazy, Corros. Sci. 74(2013)168-177.
- [30] K. Aramaki, M. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 116(1969)568.
- [31] V. S. Priya, A. A. Fathima Sabirneeza, S. Subhashini, J. Chem.25(2013)7083-7087.
- [32] A.A.R.A.M. Ridhwan , A.M. Shah, Tannin. Int. J. Electrochem. Sci.7 (2012)8091-8104.
- [33] E. Oguzie, C. Akalezi, C. Enenebeaku, Pigm.Resin.Technol. 38(2009)359-365.
- [34] X. Wang, H. Yang, F. Wang, Corros. Sci. 55(2012)145-152.
- [35] G. P. K. P. Mohan, J. Mater. Sci. Technol. 29(2013)1096-1100.
- [36] S.A. Umoren, M.M. Solomon, J .Ind. Eng.Chem. 21(2015)81-100.
- [37] D. Schweinsberg ,V. Ashworth, Corros.Sci. 28(1988)539-545.
- [38] G. Banerjee, S. Malhotra, Corros. 48(1992)10-15.
- [39] S. Deng, X. Li, Corros.Sci. 55(2012)407-415.
- [40] M. Jokar, T.S. Farahani, B. Ramezanzadeh, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 63(2016)436-452.
- [41] B. Levich, L. Landau. Acta Physicochimica. URSS, 17(1942)42-54.
- [42] M. Duprat, N. Bui, F. Dabosi, J. Appl. Electrochem. 8(1978)455-465.
- [43] A. Ettaqi, A. Irhzo, R. Drissi Daoudi, M. Zertoubi, Afrique.Sci. 1(2005)31-53.
- [44] L. Bousselmi, E. Triki, J. Soc. Chim. Tunis. 3(1995)709-726.
- [45] G. Kear, B. Barker, K. Stokes, F. Walsh, Electrochim.Acta. 52(2007)1889-1898.
- [46] H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari, Electrochim. Acta. 54(2008)162-167.
- [47] A. Ismail, H.M. Irshad, A. Zeino , I.H. Toor, Arab. J .Sci .Eng. 44((2019)5877-5888.
- [48] X. Jiang , Y.G. Zheng, W. Ke, Corros. Sci . 47(2005)2636-2658.
- [49] J. Aljourani , K. Raeissi , M.A. Golozar. Corros. Sci. 51(2009)1836-1843.
- [50] N. Ochoa, F. Moran, N. Pebere, J. Appl. Electrochem. 34(2004)487-493.
- [51] B. Levich. Acta Physicochimica .URSS, 19(1944)133-138.

[52] T. Douadi, H. Hamani, D. Daoud, M.Al-Noaimi, S.Chafaa , J.Taiwan Inst. Chem. Eng. 71(2017)388-404.

[53] A. Kosari , M.H. Moayed , A. Davoodi , R. Parvizi, M. Momeni , H. Eshghi, H. Moradi, Corros. Sci. 78(2014)138-150.

[54] O.Olivares-Xometl, E. Álvarez-Álvarez, N.V Likhanova, I.V. Lijanova, R.E Hernández-Ramírez, P. Arellanes-Lozada,J.L. Varela-Caselis, J.Adhes.Sci.Technol. 32(2018)1092-1113.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de la synthèse et la valorisation de nouveaux composés bases de Schiff (BS₁ et BS₂). L'objectif principal est atteint : deux molécules bases de Schiff ont été synthétisées et testées comme inhibiteurs de corrosion

La première étape consiste à synthétiser et caractériser deux composés bases de Schiff par les différentes méthodes physicochimiques habituelles telles que : RMN H¹, RMN C¹³, la microanalyse, UV-Vis et IR.

La deuxième étape porte sur l'étude de l'inhibition de ces composés sur la corrosion de l'acier XC48 dans un milieu corrosif HCl 1 M en utilisant la méthode de perte de masse «gravimétrie », les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires et le traitement de surface par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscope à force atomique (AFM). Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés a été établie. La géométrie des molécules d'inhibiteurs a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory). Les principaux résultats de cette étude auxquels nous avons abouti peuvent être résumés comme suit :

- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs et atteint des valeurs maximales de 91.20 et 95.18 % pour BS₁ et BS₂, respectivement.
- Les courbes de polarisation montrent que les composés bases de Schiff BS₁ et BS₂ sont des inhibiteurs mixtes dans les deux milieux étudiés (HCl 1M et H₂SO₄ 0.5 M)
- Les diagrammes d'impédance de Nyquist des composés BS₁ et BS₂ sont constitués d'une seule boucle capacitive correspondant à la résistance de transfert de charge (R_{tc}).
- La vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du temps d'immersion.
- L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température dans la gamme de température étudiée 25°C – 55°C obéissant à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- L'énergie d'activation (E_{ai}) en présence de l'inhibiteur est supérieure à celle en son absence, confirmant que les molécules BS₁ et BS₂ s'adsorbent à la surface de l'acier en formant des liaisons de nature électrostatique (physisorption).
- Les charges des enthalpies d'activation (ΔH°_a) et de (ΔG°_{ads}) reflètent la nature endothermique et la spontanéité du processus d'adsorption sur la surface d'acier.

- Les analyses de la surface de l'acier par MEB et AFM ont confirmé la formation d'une couche protectrice lors de l'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface de l'acier au carbone.
- Les calculs théoriques montrent l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés et leurs pouvoirs inhibiteurs.
- L'étude de l'effet synergique de la combinaison des bases de Schiff étudiées avec l'iodure de potassium donne une meilleure efficacité inhibitrice pour un rapport $[KI] / [\text{inhibiteur}] = 5/5$. L'addition de KI stabilise l'adsorption des inhibiteurs à la surface de l'acier.
- Les conditions hydrodynamiques diminuent l'efficacité inhibitrice dans la gamme de vitesse de rotation étudiée (500 – 2000) tr /min.

Perspectives

Nous envisageons de faire les travaux suivant :

- L'évaluation de l'activité inhibitrice de corrosion de ces composés sur d'autres types d'acier ou de métaux tels que le cuivre et l'aluminium dans différents milieux agressifs.
- La caractérisation de la surface des métaux par d'autres méthodes comme la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) .

ملخص

كرس هذا العمل ، أولاً ، لتحضير وتوصيف مركبات عضوية جديدة من نوع قاعدة شيف، وهي 4،4' مكرر (ساليسيلالدهيد) كبريتيد ثنائي فينيل إيمينو (BS₁) و 4،4' مكرر (4-ثنائي ميثيل أمينو بنزالدهيد) ثنائي فينيل الإيمينو كبريتيد (BS₂). أما الجزء الثاني فيتمثل في دراسة تثبيط تآكل الفولاذ في الوسط الحمضي بواسطة المركبات العضوية السابقة وذلك باستخدام تقنيات مختلفة ، وهي: الطريقة الوزنية ومنحنيات الاستقطاب وطيف الممانعة الكهروكيميائية وقد تم فحص تأثير التركيز ووقت الانغماس ودرجة الحرارة والتآزر وأجريت الدراسة الهيدروديناميكية . وفي الاخير تم إجراء ارتباط بين الهياكل الجزيئية والنشاط المثبط باستخدام دراسة الكم. **الكلمات المفتاحية:** قاعدة شيف ، فولاذ، تاكل ، مثبط ، تازر ، هيدروديناميك

Abstract

In this work is devoted, in a first part, to the synthesis and characterization of new organic compounds schiff based , namely 4,4'-bis (salicylaldehyde) diphenyldiimino sulfide (SB₁) and 4,4'-bis (4-dimethylamino benzaldehyde) diphenyldiimino sulfide (SB₂). The second part consists of the study of the corrosion inhibition of mild steel in acid medium by Schiff bases compounds SB₁ and SB₂ was carried out using different techniques: gravimetry, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (SIE) The influence of concentration, immersion time, temperature and synergy were examined and the hydrodynamic study was carried out. The SEM micrographs and atomic force microscopy (AFM), show that the molecules of these compounds form an efficient protective film on the metal surface. A correlation between molecular structures and inhibitory activity was performed using the DFT quantum study

Keywords: Schiff Base, steel, corrosion, inhibitor, synergy, hydrodynamic, DFT.

Résumé

Ce travail est consacré, dans un premier temps, à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux composés organiques bases de schiff , à savoir le 4,4'-bis (salicylaldehyde) diphenyldiimino sulfide (BS₁) et le 4,4'-bis (4-dimethylamino benzaldehyde) diphenyldiimino sulfide (BS₂). Et la seconde partie consiste à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide par les composés organiques BS₁ et BS₂. Différentes techniques ont été utilisées à savoir la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'influence de la concentration, du temps d'immersion, de la température et de la synergie ont été examinées et l'étude hydrodynamique a été mise en œuvre. Les observations au microscope électronique à balayage MEB et microscopie à force atomique (AFM) ont montré que l'inhibition de ces composés est due à la formation d'une couche protectrice à la surface du métal. Une corrélation entre les structures moléculaires et l'activité inhibitrice a été effectuée en utilisant l'étude quantique DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité).

Mots clés : Base de Schiff , Acier, corrosion, inhibiteur, synergie, hydrodynamique, DFT.