

**ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE**

Comme tous les matériaux, l'acier doux tend à se dégrader superficiellement lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs. L'acier doux, métal couramment utilisé dans des installations en raison de son coût peu élevé et de ses propriétés mécaniques intéressantes. En revanche, il peut être affecté par le phénomène de corrosion dont la vitesse peut selon les sites d'exposition aller de 0.1 à 0.2 mm/an.

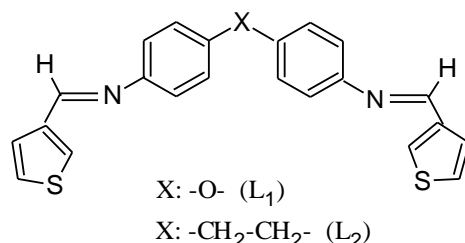
Plusieurs moyens de protection sont applicables selon le milieu agressif dont l'objectif est de ralentir la vitesse de corrosion. Parmi ces moyens, on peut citer l'ajout dans le milieu corrosif de quelques composés chimiques appelés les inhibiteurs de corrosion. Ces derniers sont souvent des substances minérales telles que les chromates, les nitrites, les sulfures, les amines et des substances organiques contenant des liaisons insaturées et / ou des atomes polaires comme O, N, et S [118-121]. Ils sont considérés comme de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide. Cependant, les recherches concernant l'utilisation des ligands bases de Schiff comme inhibiteurs sont limitées à la formation des films sur des substrats oxydables (fer, acier etc... ) afin de les protéger vis-à-vis de la corrosion.

Ce dernier chapitre est consacré à l'application des ligands bases de Schiff que nous avons synthétisé comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1 M. On présentera notamment l'influence de la concentration et de la structure de l'inhibiteur sur le comportement de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M.

**I. Etude du pouvoir inhibiteur des ligands bases de Schiff en milieu acide**

Dans le but d'étudier le pouvoir inhibiteur des nouvelles bases de Schiff synthétisées le 4,4'-bis(3-carboxaldéhydethiophène) diphenyl diimino éther (**L<sub>1</sub>**), le 4, 4'-bis(3-carboxaldéhydethiophène) diphenyl diimino éthane (**L<sub>2</sub>**), le 4, 4'-bis(3-acétylthiophène) diphenyl diimino éther (**L<sub>3</sub>**) et le 4,4' bis(3-acétylthiophène) diphenyl diimino éthane (**L<sub>4</sub>**) sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1 M, nous avons utilisé deux méthodes, à savoir, les méthodes stationnaires (courbes de polarisation potentiodynamiques) et les méthodes non stationnaires dites transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). Pour déterminer le mode d'action de ces inhibiteurs organiques, nous avons calculé l'enthalpie libre à partir de l'isotherme d'adsorption.

### I.I. Inhibiteurs dérivés du 3-carboxaldéhyde thiophène $L_1$ et $L_2$



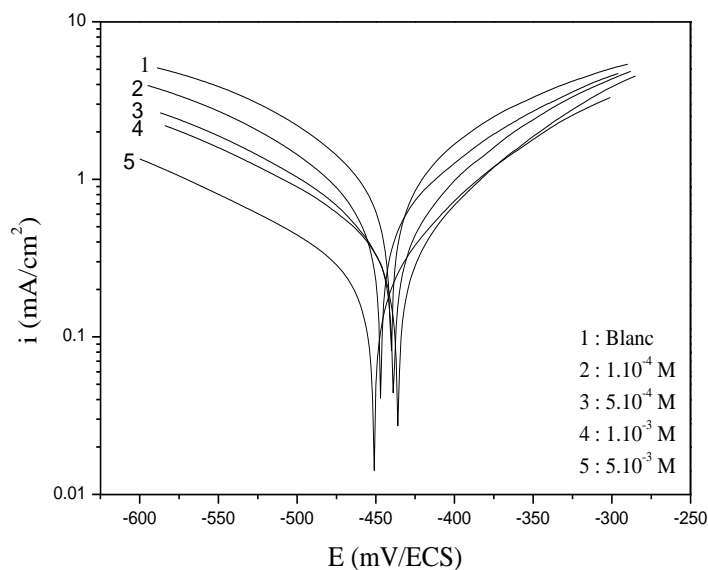
### I.I.I. Courbes de polarisation potentiodynamiques

Les courbes de polarisation en absence et en présence de composés  $L_1$  et  $L_2$ , à des concentrations variant de  $10^{-4}$  à  $5 \cdot 10^{-3}$  M, en milieu HCl 1M, à  $25^\circ$  C, sont reportées sur les figures 1 et 2. Au vu de résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'addition de composés 4, 4'-bis(3-carboxaldéhydethiophène) diphenyl diimino éther  $L_1$  et 4, 4'-bis(3-carboxaldéhydethiophène) diphenyl diimino éthane  $L_2$  se traduit systématiquement par une diminution des densités de courants anodiques et cathodiques. Les valeurs des densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), les potentiels de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes cathodiques et anodiques ( $b_a$  et  $b_c$ ) et le pourcentage d'efficacité d'inhibiteur (IE) pour les différentes concentrations du  $L_1$  et  $L_2$  sont regroupés dans le tableau 1. L'efficacité inhibitrice des ligands  $L_1$  et  $L_2$  a été déterminée à partir de la relation :

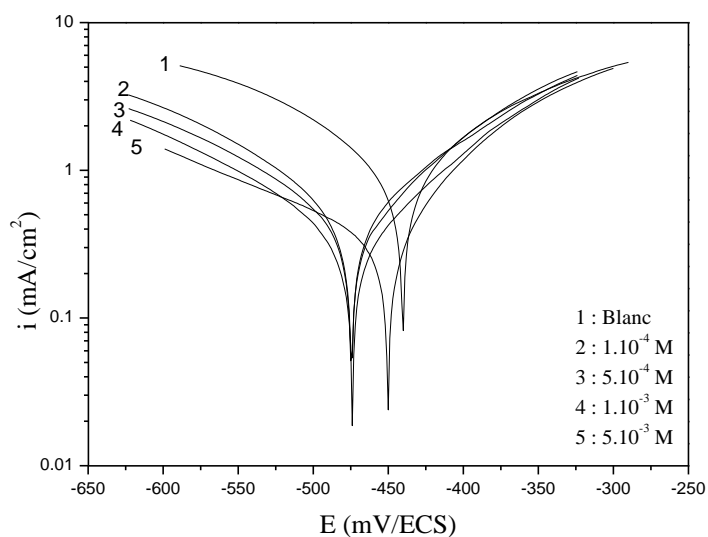
$$IE(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (1)$$

Où :

$i_{corr}$  et  $i_{corr}^0$  représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion, après immersion du matériau pendant 60 minutes en milieu acide respectivement en absence et en présence d'inhibiteur ( $L_1$  et  $L_2$ ).



**Figure 1:** Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier dans  $HCl$   $1M$  à différentes concentration en composé  $L_1$  à  $25^{\circ}C$ . Vitesse  $0.5$   $mV/s$ .



**Figure 2 :** Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier dans  $HCl$   $1M$  à différentes concentration en composé  $L_2$  à  $25^{\circ}C$ ..  
 $v = 0.5$   $mV/s$

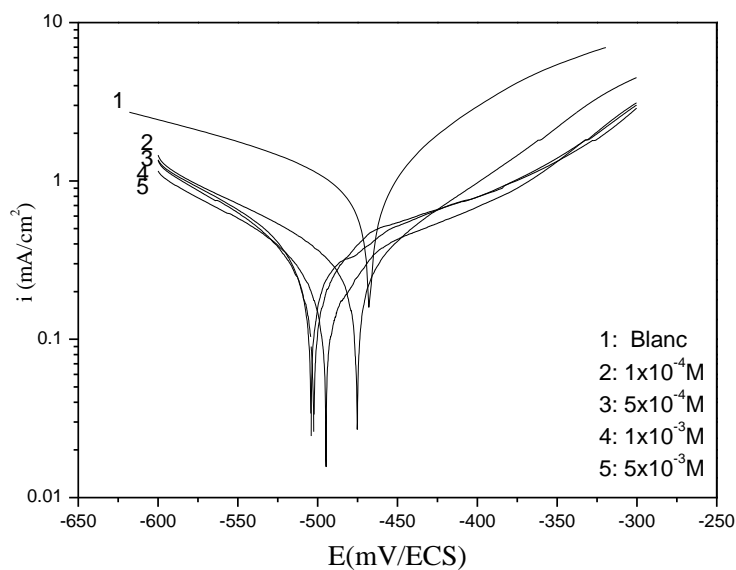
**Tableau 1:** Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif HCl 1M  
contenant les différentes concentrations en inhibiteurs L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub>.  $v = 0.5 \text{ mV/s}$

Composés	C (M)	-E <sub>corr</sub> (mV/SCE)	I <sub>cor</sub> ( $\mu\text{Acm}^{-2}$ )	-b <sub>c</sub> (mV/dec)	b <sub>a</sub> (mV/dec)	IE (%)	$\theta$
Blanc	1	440	891	123	118	-	-
L <sub>1</sub>	$1 \times 10^{-4}$	446	442	111	106	50.3	0.50
	$5 \times 10^{-4}$	438	218	115	76	75.5	0.75
	$1 \times 10^{-3}$	435	169	120	81	81.0	0.81
	$5 \times 10^{-3}$	451	71	119	67	92.0	0.92
L <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-4}$	474	524	152	126	41.1	0.41
	$5 \times 10^{-4}$	470	385	156	106	56.7	0.56
	$1 \times 10^{-3}$	474	199	133	93	77.6	0.77
	$5 \times 10^{-3}$	450	101	139	52	88.6	0.88

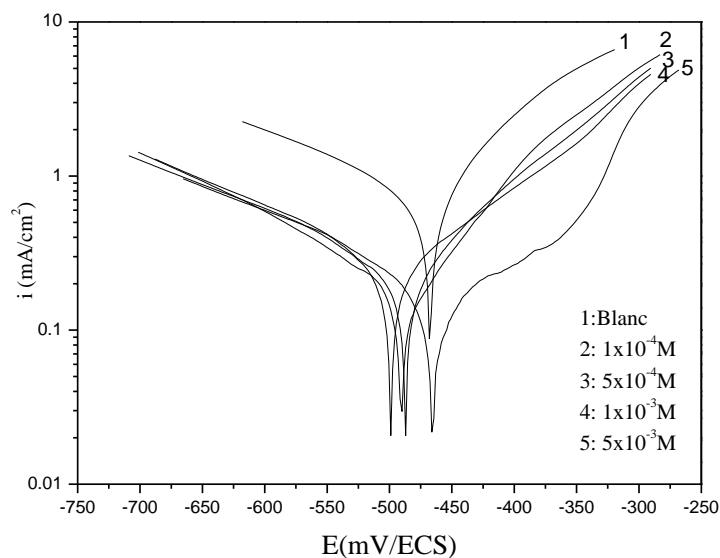
L'observation du tableau, permet de tirer les constatations suivantes :

- La vitesse de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) diminue avec l'augmentation de la concentration en L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub>.
- Les pentes de droite de Tafel cathodique et anodique ainsi que les potentiel de corrosion sont modifiée, d'où, les deux composé L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes en milieu acide [59, 65, 122].
- L'efficacité inhibitrice (IE) augmente avec la concentration de l'inhibiteur. Notons que l'inhibiteur L<sub>1</sub> est plus efficace que L<sub>2</sub>

Une étude a été ensuite effectuée à une vitesse de balayage de 2 millivolt par seconde, les courbes de polarisation obtenues sont représentées sur les figures 3 et 4. L'ensemble des résultats sont regroupés dans le tableau 2.



**Figure 3 :** Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier dans HCl 1M à différentes concentration en composé  $L_1$  à 25 °C.  $v = 2 \text{ mV/s}$ .



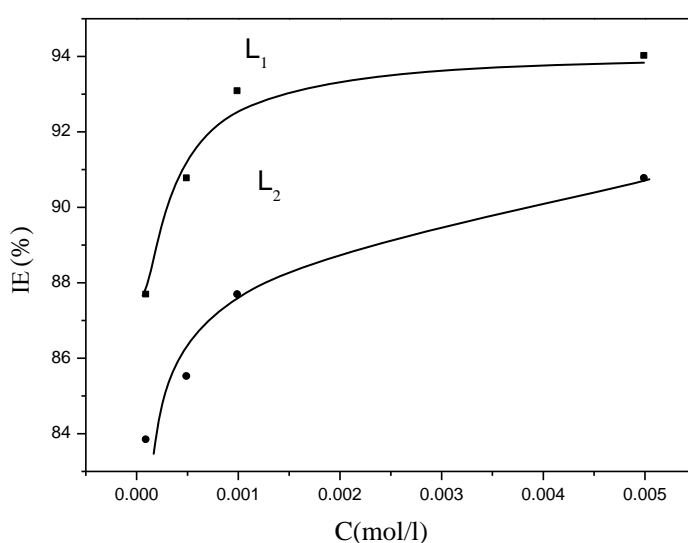
**Figure 4 :** Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier dans HCl 1M à différentes concentration en composé  $L_2$  à 25 °C.  $v = 2 \text{ mV/s}$ .

**Tableau 2:** Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif HCl 1M  
contenant les différentes concentrations de l'inhibiteur L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub>.  $v = 2\text{mV/s}$

composé	C (M)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{Acm}^{-2}$ )	$-b_c$ (mV/dec)	$b_a$ (mV/dec)	IE (%)	$\theta$
Blanc	1	467	649	185	76	-	
L <sub>1</sub>	$1 \times 10^{-4}$	504	80	92	166	87.6	0.87
	$5 \times 10^{-4}$	502	60	84	135	90.7	0.90
	$1 \times 10^{-3}$	494	45	90	124	93.0	0.93
	$5 \times 10^{-3}$	475	39	94	70	94.0	0.94
L <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-4}$	498	105	171	96	83.8	0.83
	$5 \times 10^{-4}$	490	100	167	86	85.5	0.85
	$1 \times 10^{-3}$	486	80	161	85	87.6	0.87
	$5 \times 10^{-3}$	465	60	177	82	90.7	0.90

Les résultats obtenus par la polarisation potentiodynamiques sont presque similaires à ceux obtenus à une vitesse de balayage de 0,5 mV/seconde. Les deux composés L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

La variation de l'efficacité inhibitrice des bases de Schiff dérivé de 3-carboxaldéhydethophène L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> en fonction de la concentration est illustrée par la figure 5. Nous remarquons, que pour les deux inhibiteurs, l'efficacité de la protection croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale en présence de L<sub>1</sub>.



**Figure 5 :** Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub> en milieu chlorhydrique 1 M.

### **I.1.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique**

Les mesures d'impédances ont été effectuées en milieu acide chlorhydrique 1M. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz à 10 mHz. Nous remarquons, pour toutes les concentrations utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive correspondant à un processus de transfert de charge (figure 6 et 7). A partir de ces diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de polarisation  $R_p$  et de la capacité de la double couche  $C_{dl}$  et par conséquent, à l'efficacité inhibitrice des composés dans les conditions opératoires utilisées. Les valeurs de la résistance de polarisation sont calculées à partir de la différence d'impédance aux hautes et basses fréquences sur l'axe des réels. La capacité de la double couche  $C_{dl}$  est déterminée à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale ( $-Z''_{max}$ ) à partir de l'équation:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \times \frac{1}{R_p} \quad (2)$$

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

$$IE(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (3)$$

Où ;

$R_p^0$  et  $R_p$  représentent respectivement les valeurs de la résistance de polarisation en présence et en absence de l'inhibiteur. Les paramètres relatifs aux mesures des impédances électrochimiques de l'acier en milieu HCl 1 M avec et sans inhibiteur sont regroupés dans les tableau ci-dessous (Tableau 3)

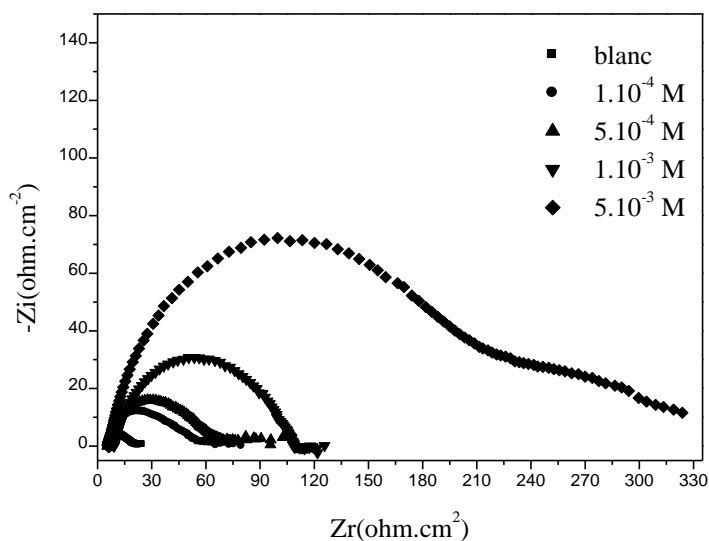


Figure 6 : Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans  $HCl$   $1M$  en présence de l'inhibiteur  $L_1$  à différentes concentrations, à  $25^\circ C$ . entre  $100\text{ kHz}$  et  $10\text{ mHz}$ .

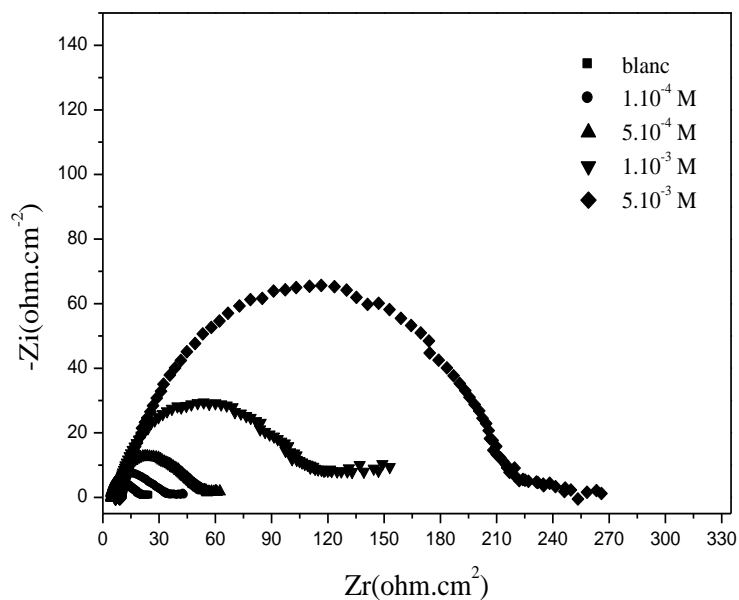


Figure 7 : Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans  $HCl$   $1M$  en présence de l'inhibiteur  $L_2$  à différentes concentrations à  $25^\circ C$ . entre  $100\text{ kHz}$  et  $10\text{ mHz}$ .



**Tableau 3 :** Paramètres impédancemétriques de la corrosion de l'acier dans l'HCl 1M sans et avec addition de différentes concentration en inhibiteurs L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub>.

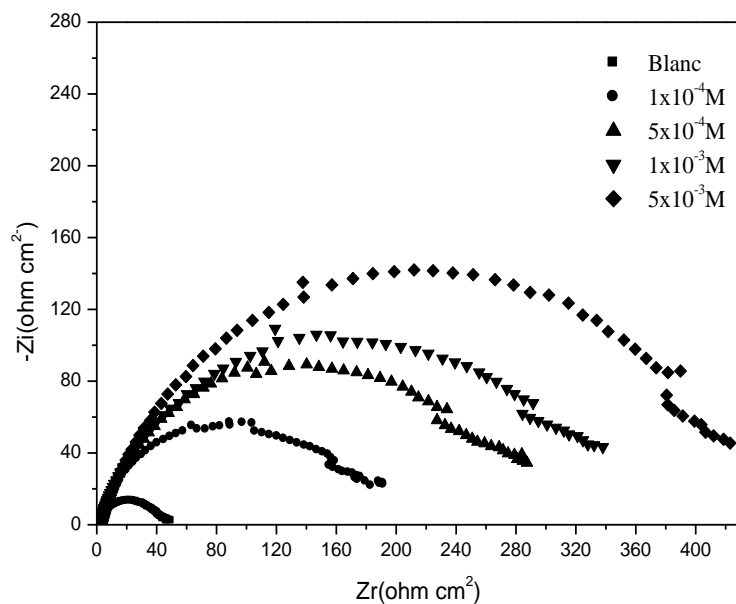
Composés	C (M)	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	IE (%)
Blanc	1	17.2	270.3	-
L <sub>1</sub>	1x10 <sup>-4</sup>	40.7	92.0	57.7
	5x10 <sup>-4</sup>	50.7	88.5	66.0
	1x10 <sup>-3</sup>	96.0	73.0	82.0
	5x10 <sup>-3</sup>	205	32.1	91.6
L <sub>2</sub>	1x 10 <sup>-4</sup>	25.3	136.0	32.0
	5x10 <sup>-4</sup>	41.3	95.0	58.3
	1x10 <sup>-3</sup>	91.2	75.5	81.1
	5x10 <sup>-3</sup>	200	37.0	91.4

A partir de ce tableau, nous pouvons conclure que :

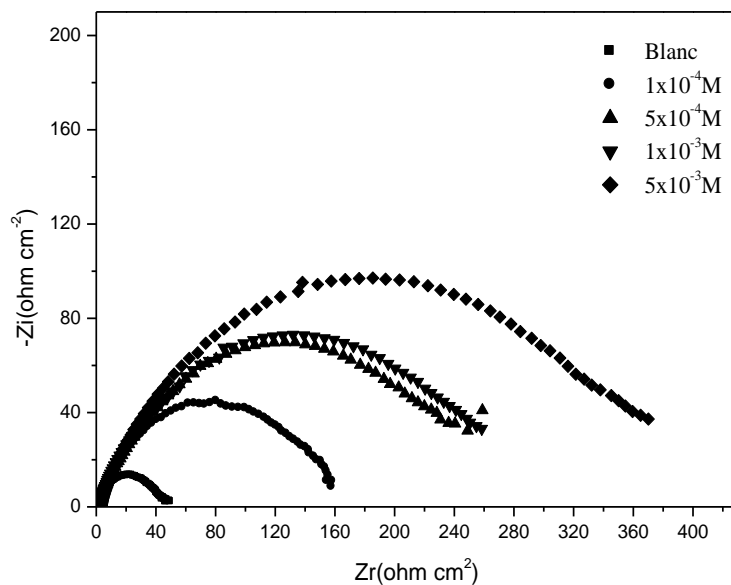
-La résistance de polarisation augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité d'inhibiteur croît [58]. Ce résultat traduit l'influence des inhibiteurs organiques sur le processus à l'interface acier/milieu acide.

-L'efficacité inhibitrice de ces composés évolue de la même façon que R<sub>p</sub> et atteint la valeur de 91.6 % dans le cas de L<sub>1</sub>.

Les diagrammes d'impédances tracés dans l'intervalle des fréquences comprises entre 80 kHz et 80 mHz sont représentés dans les figures 8 et 9. L'ensemble des résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau 4.



**Figure 8 :** Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur  $L_1$  à différentes concentrations, à  $25^{\circ}\text{C}$ . entre 80 kHz et 80 mHz.



**Figure 9 :** Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur  $L_2$  à différentes concentrations, à  $25^{\circ}\text{C}$ . entre 80 kHz et 80 mHz.

**Tableau 4 :** Paramètres impédancemétriques de la corrosion de l'acier dans l'HCl 1M sans et avec addition de différentes concentration en inhibiteurs L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub>.

Composés	C (M)	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	IE (%)
Blanc	1	38.6	206.1	-
L <sub>1</sub>	1x10 <sup>-4</sup>	134.0	59.2	71.1
	5x10 <sup>-4</sup>	207.9	38.2	81.4
	1x10 <sup>-3</sup>	242.0	32.8	84.0
	5x10 <sup>-3</sup>	359.1	22.1	89.2
L <sub>2</sub>	1x 10 <sup>-4</sup>	129.2	61.5	70.1
	5x10 <sup>-4</sup>	138.0	57.4	72.0
	1x10 <sup>-3</sup>	143.2	55.5	73.0
	5x10 <sup>-3</sup>	228.7	34.7	83.1

On remarque d'après ce tableau que l'intervalle d'étude n'a pas une grande influence sur les propriétés inhibitrices de nos ligands.

### **I.1.3. Isothermes d'adsorption**

Les inhibiteurs organiques agissent généralement par adsorption sur la surface du métal. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aide souvent à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé  $\theta$ , est définie par la relation suivante :

$$\theta = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \quad (4)$$

Où :

$i$  et  $i^0$  sont les densités de courant de l'acier, en absence et en présence d'inhibiteur respectivement.

Les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations de  $L_1$  et  $L_2$ , obtenues à partir des mesures de polarisation, ( $v = 2$  mV/s) dans à  $25^\circ$  C (Tableau 3), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption des ces composés. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (figures 10, 11 et 12). Selon ces isothermes,  $\theta$  est relié à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  par les équations suivantes

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}) \quad (5)$$

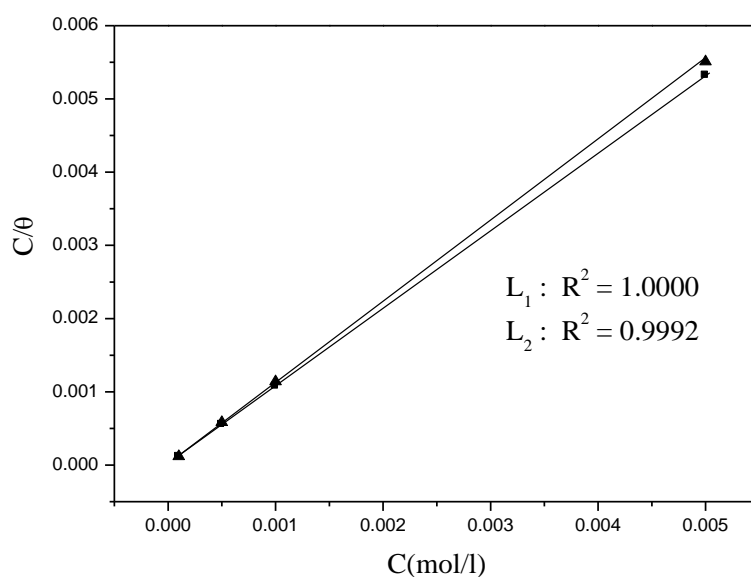
$$\exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Temkin}) \quad (6)$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Frumkin}) \quad (7)$$

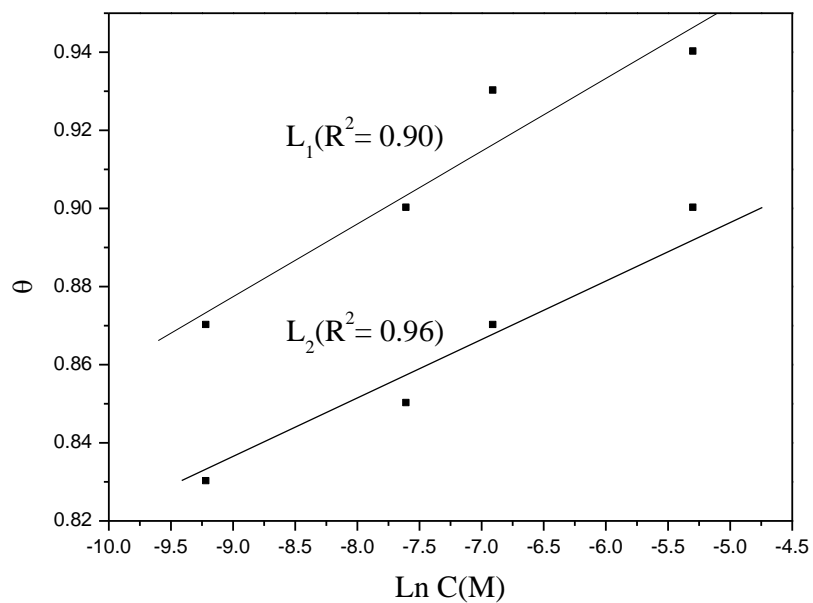
Où,  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

$C$  : la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

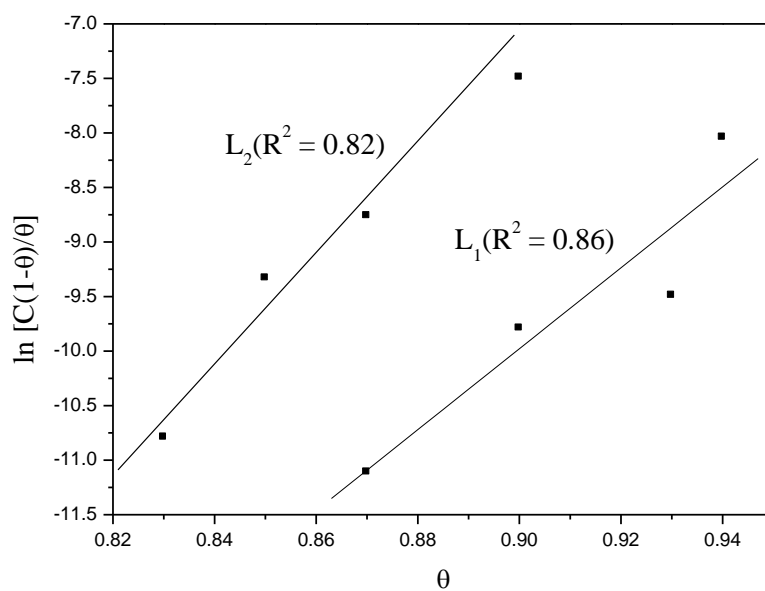
$K$  : Constante d'équilibre du processus d'adsorption.



**Figure 10.** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de  $L_1$  et  $L_2$  à  $25^\circ$  C



**Figure 11.** Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de  $L_1$  et  $L_2$  à 25° C.



**Figure 12.** Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de  $L_1$  et  $L_2$  à 25° C.

Les valeurs de  $\theta$  sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Seule la courbe  $C_{inh} / \theta$  en fonction de la concentration est linéaire pour le **L<sub>1</sub>** et le **L<sub>3</sub>** ( $R^2 = 1$ ) (figure 10), cela montre que l'adsorption du **L<sub>1</sub>** et **L<sub>2</sub>** sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir [123]. Les valeurs de la constante d'équilibre ( $K$ ) ont été calculées (Tableau 5).

$K$  est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) par l'équation suivante

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \quad (8)$$

Où,

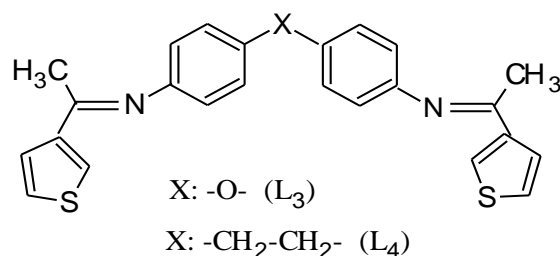
$R$  : la constante du gaz parfait et  $T$  la température.

Ce mode d'adsorption est souvent rencontré dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide [124, 125]. Les grandeurs thermodynamiques  $K$ . et  $\Delta G_{ads}^0$ , obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont groupées dans le tableau 5. La constante d'équilibre  $K$  du composé **L<sub>1</sub>** est nettement supérieure à celle de **L<sub>2</sub>**. Ceci suggère que **L<sub>1</sub>** permet un meilleur recouvrement que **L<sub>2</sub>**, d'où sa plus grande efficacité de protection contre la corrosion.

**Tableau 5.** Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption (hypothèse de Langmuir) sur l'acier pour **L<sub>1</sub>** et **L<sub>2</sub>**.

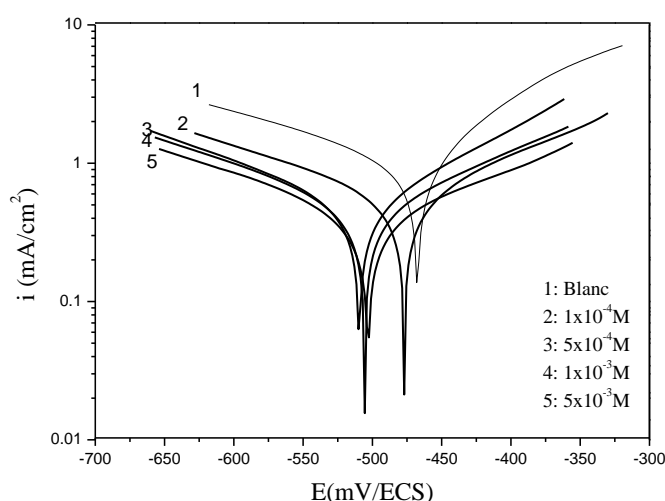
Composés	$K$ (mol <sup>-1</sup> )	$K_j$ .mol <sup>-1</sup>	$R^2$
<b>L<sub>1</sub></b>	$7.57 \times 10^4$	-37.13	0.9999
<b>L<sub>2</sub></b>	$3.53 \times 10^4$	-35.2	0.9997

## I. 2. Inhibiteurs dérivés de 3-acétylthiophène $L_3$ et $L_4$

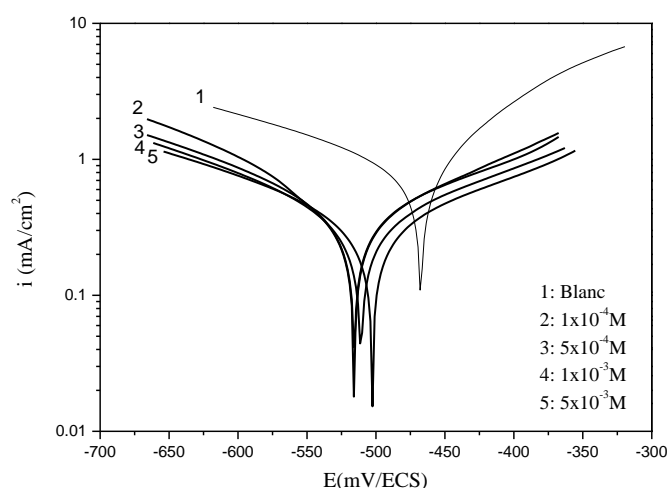


### I.2.1. Courbes de polarisation potentiodynamiques

Les figures 13 et 14 représentent les courbes de polarisation en absence et en présence de deux ligands  $L_3$  et  $L_4$  à différentes concentrations. La densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) est déterminée par extrapolation de la partie linéaire de la courbe de polarisation au potentiel de corrosion et l'efficacité inhibitrice (IE) en est déduite. Comme dans le cas des ligands  $L_1$  et  $L_2$ , l'ajout des composés  $L_3$  et  $L_4$  diminue la vitesse de corrosion. En effet, la densité du courant de corrosion de l'acier dans HCl 1 M en absence des inhibiteurs est de  $649 \mu A/cm^2$ , elle passe aux valeurs 117 et  $126 \mu A/cm^2$  respectivement en présence du  $L_3$  et  $L_4$ . Cette diminution est de plus en plus marquée quand la concentration de chacun des deux inhibiteurs augmente jusqu'aux concentrations  $5 \cdot 10^{-3} M$  (Tableau 6 ).



**Figure 13 :** Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier dans HCl 1M à différentes concentration en composé  $L_3$  à 25 °C.  $v=2mV/s$ .



**Figure 14 :** Courbes de polarisation potentiodynamiques relatives à l'acier dans HCl 1M à différentes concentration en composé  $L_4$  à 25 °C.  $v=2$  mV/s.

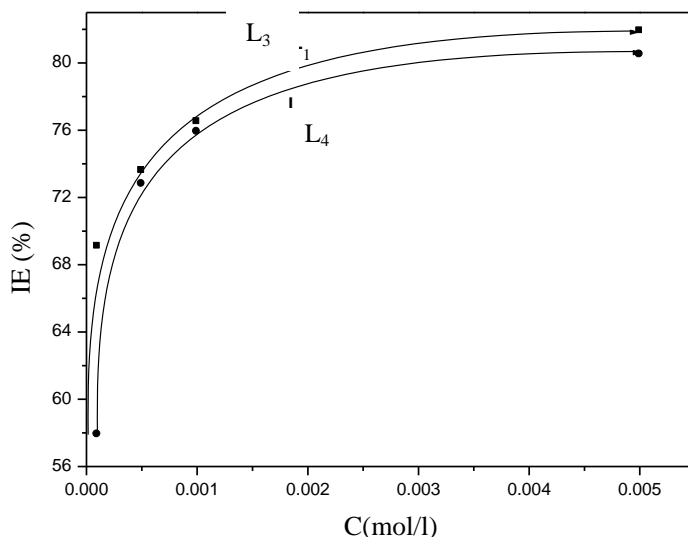
**Tableau V.6 :** Paramètres de la corrosion de l'acier dans le milieu agressif HCl 1M contenant les différentes concentrations en inhibiteurs  $L_3$  et  $L_4$ .

Composés	C (M)	$-E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu A cm^{-2}$ )	$b_c$ (mV/dec)	$b_a$ (mV/dec)	IE (%)	$\theta$
Blanc	1	467	649	185	76	-	-
$L_3$	$1 \times 10^{-4}$	477	200	144	118	69.1	0.69
	$5 \times 10^{-4}$	509	171	151	109	73.6	0.73
	$1 \times 10^{-3}$	505	152	158	135	76.5	0.76
	$5 \times 10^{-3}$	503	117	161	160	81.9	0.81
$L_4$	$1 \times 10^{-4}$	516	273	187	117	57.9	0.57
	$5 \times 10^{-4}$	505	176	156	75	72.8	0.72
	$1 \times 10^{-3}$	510	156	199	89	75.9	0.75
	$5 \times 10^{-3}$	502	126	177	82	80.5	0.80

L'analyse des résultats regroupés dans le tableau 6, nous montre clairement que ces deux composés organiques possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. La variation de l'efficacité inhibitrice des bases de Schiff dérivé de



3-acétylthiophène en fonction de la concentration est illustrée par la figure 15. Nous remarquons, que pour les deux inhibiteurs la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité de la protection croît avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de 81 % en présence de **L**<sub>3</sub>.



**Figure 15** : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de **L**<sub>3</sub> et **L**<sub>4</sub> en milieu chlorhydrique 1 M.

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

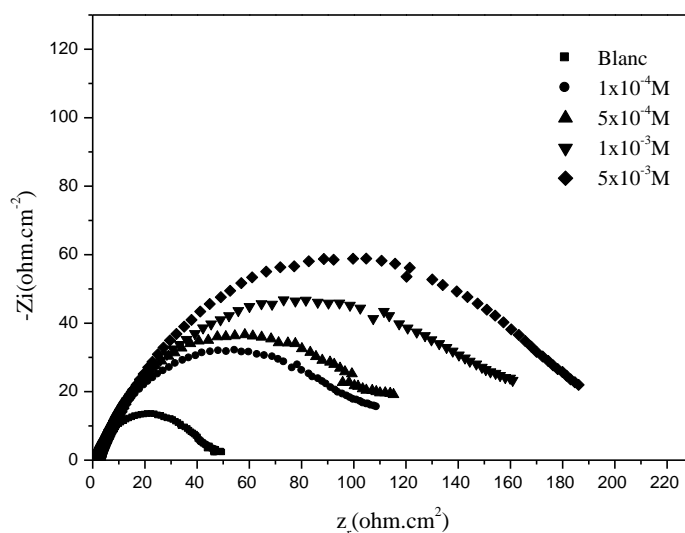
Les diagrammes d'impédance de Nyquist figure 16 et 17, de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1 M en présence et en absence de différentes concentrations de **L**<sub>3</sub> et **L**<sub>4</sub> sont tracés dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats issus de cette étude sont rassemblés dans le tableau 7. Nous constatons que pour toutes les concentrations utilisées, les tailles des boucles capacitives, déphasées par rapport à l'axe des réels, augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur (**L**<sub>3</sub> et **L**<sub>4</sub>). Ce type de diagrammes est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges. A partir de ces diagrammes, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance  $R_p$  et de la capacité de la double couche  $C_{dl}$  et par conséquent à l'efficacité inhibitrice du **L**<sub>3</sub> et **L**<sub>4</sub>.

Nous pouvons faire les remarques suivantes:

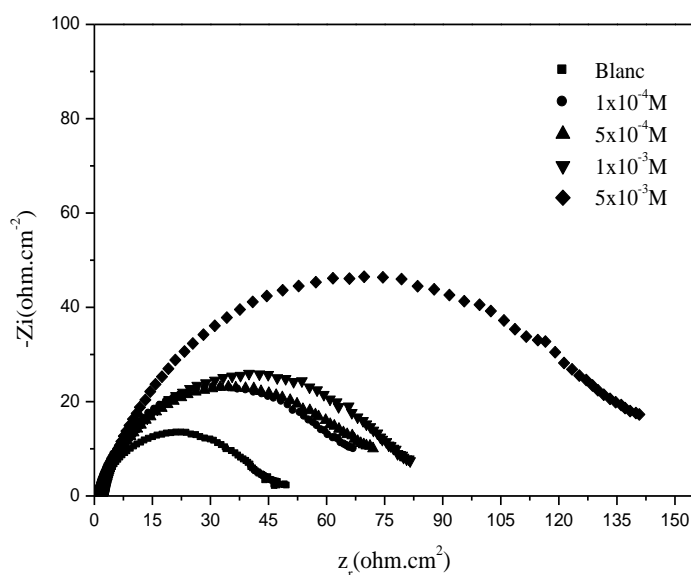
- La résistance de polarisation augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité du **L**<sub>3</sub> et **L**<sub>4</sub> croît. La

diminution de  $C_{dl}$  est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode.

- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 80% à  $5 \cdot 10^{-3}$  M. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par les mesures des densités de courant de corrosion.



**Figure 16 :** Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur  $L_3$  à différentes concentrations à 25 °C. entre 80 kHz et 80 mHz



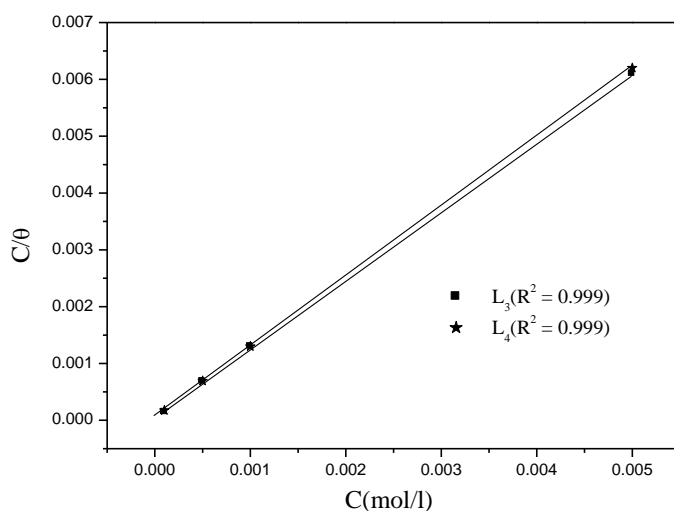
**Figure17 :** Tracés d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur  $L_4$  à différentes concentrations à 25 °C. entre 80 kHz et 80 mHz

**Tableau 7 :** Paramètres impédancemétriques de la corrosion de l'acier dans l'HCl 1M  
sans et avec addition de différentes concentration en inhibiteurs L<sub>3</sub> et L<sub>4</sub>

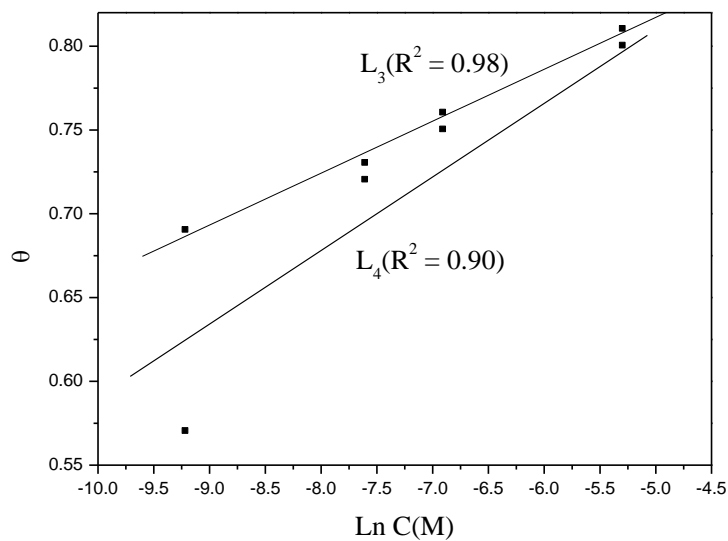
Composé	C (M)	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	IE (%)
Blanc	1	38.6	206.0	-
L <sub>3</sub>	1x10 <sup>-4</sup>	102.0	77.8	62.2
	1x10 <sup>-3</sup>	112.0	70.7	65.6
	5x10 <sup>-4</sup>	152.5	52.1	74.7
	5x10 <sup>-3</sup>	192.6	41.3	80.0
L <sub>4</sub>	1x10 <sup>-4</sup>	71.4	110	45.9
	5x10 <sup>-4</sup>	74.7	95.0	48.3
	1x10 <sup>-3</sup>	80.0	85.0	51.7
	5x10 <sup>-3</sup>	141.2	63.1	72.6

### **I.2.3. Isothermes d'adsorption**

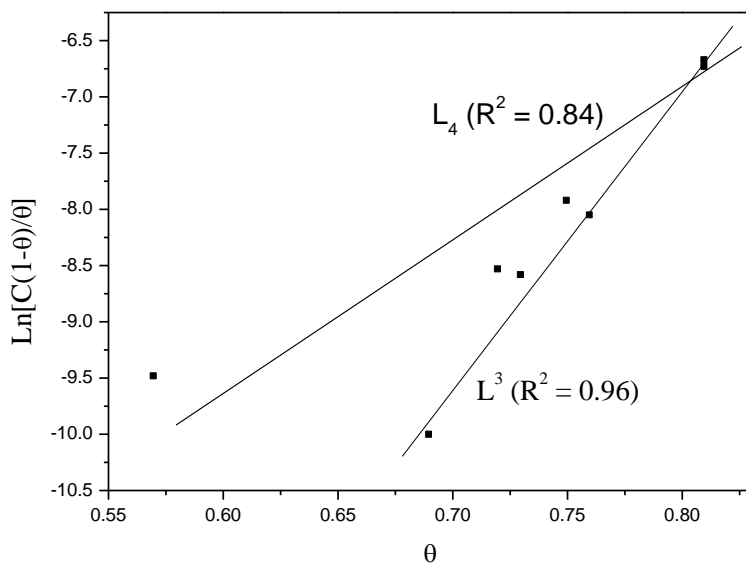
Les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations de L<sub>3</sub> et L<sub>4</sub>, obtenues à partir des mesures de polarisation dans à 25° C (tableau 6), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption des ces composés. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (figures 18, 19 et 20).



**Figure 18 :** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M  
en présence de L<sub>3</sub> et L<sub>4</sub> à 25° C.



**Figure 19 :** Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence de  $L_3$  et  $L_4$  à 25° C.



**Figure 20 :** Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence de  $L_3$  et  $L_4$  à 25° C.

Les valeurs de ( $\theta$ ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Seule la courbe  $C_{inh} / \theta$  en fonction de la concentration est linéaire pour le  $L_3$  et le  $L_4$  ( $R^2 = 1$ )

(figure 18), cela montre que l'adsorption du **L<sub>3</sub>** et **L<sub>4</sub>** sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les valeurs moyennes de  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  calculées pour **L<sub>3</sub>** et **L<sub>4</sub>** sont respectivement égales à -33.3 et -33.0 kJmol<sup>-1</sup> (Tableau 8). Les valeurs négatives de  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  montrent la spontanéité du processus d'adsorption de ces composés organiques.

**Tableau 8** : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption (hypothèse de Langmuir) sur l'acier pour **L<sub>3</sub>** et **L<sub>4</sub>**.

Composé	K (mol <sup>-1</sup> )	Kj.mol <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>L<sub>3</sub></b>	1.6×10 <sup>4</sup>	-33.3	0.9997
<b>L<sub>4</sub></b>	1.4×10 <sup>4</sup>	-33.0	0.9996

## **II. DISCUSSION DES RESULTATS**

### **II.1.Courbes de polarisation potentiodynamiques de Tafel**

L'analyse des courbes de polarisation cathodiques montre que l'addition des composés bases de Schiff diminue les courants partiels cathodiques. Les valeurs des pentes de Tafel cathodiques varient par rapport au témoin (HCl 1M). Ceci indique que ces composés agissent seulement par simple blocage des sites actifs de la surface de l'acier sans modification du mécanisme de réduction de l'hydrogène. Dans le domaine anodique, l'action de ces composés se traduit aussi par une modification des courants partiels anodiques. Ce résultat indique que ces inhibiteurs ont un effet mixte (cathodique et anodique).

L'étude potentiodynamique révèle que ces nouveaux composés hétérocycliques bases de Schiff sont d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M, même à de très faibles concentrations. Leur efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteurs. Cette efficacité suit l'ordre suivant : **L<sub>1</sub>** > **L<sub>2</sub>** > **L<sub>3</sub>** > **L<sub>4</sub>** et atteint la valeur maximale de 92 % à 5.10<sup>-3</sup> M dans le cas du **L<sub>1</sub>**.

La densité du courant de corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1 M est de  $649 \mu\text{A cm}^{-2}$ , cette valeur diminue par l'ajout de différents inhibiteurs organiques. Elle est de plus en plus marquée quand la concentration de chacun des quatre inhibiteurs augmente. L'ajout de l'inhibiteur au milieu agressif déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs positives ou négatives avec l'augmentation de la concentration des composés organiques, confirmant ainsi le caractère mixte des inhibiteurs avec toutefois une légère tendance anodique [126]. Il apparaît cependant, que le composé **L<sub>1</sub>** possède un pouvoir inhibiteur plus important que les autres composés. En effet, à la concentration de  $5.10^{-3}$  M, le composé **L<sub>1</sub>** présente une efficacité maximale de 92% , alors que l'efficacité de **L<sub>4</sub>** ne dépasse pas 80%.

## II.2.Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les résultats de cette méthode obtenus sous forme de diagrammes de Nyquist, ne sont pas de demi-cercles parfaits. Ceci est dû à l'hétérogénéité des systèmes électrochimiques résultant de la qualité de la couche formée sur l'acier. Nous constatons une augmentation de la taille de la boucle capacitive avec la concentration des inhibiteurs [127]. Ce phénomène peut être attribué au processus de transfert de charges. Ce résultat traduit clairement l'influence des inhibiteurs organiques sur le processus à l'interface acier / milieu acide.

A partir des diagrammes réalisés aux potentiels d'abandon, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de polarisation  $R_p$  et de la capacité de la double couche  $C_{dl}$  et par conséquent à l'efficacité inhibitrice de composés dans les conditions opératoires utilisées. D'après les résultats obtenus on peut conclure que:

- La résistance de polarisation augmente avec la concentration de l'inhibiteur tandis que la capacité de la double couche diminue au fur et à mesure que la quantité d'inhibiteur croît.
- La diminution de  $C_{dl}$  est due à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la surface active de l'électrode, conduisant à une protection contre la corrosion, apportée par les molécules absorbées sur la surface de l'électrode par les interactions entre la fonction imine  $-C=N-$ , les électrons  $\pi$  du cycle aromatique et le doublet libre de groupement thiophène avec la surface de l'acier[ 128-132].
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 91 % à  $5.10^{-3}$  M pour **L<sub>1</sub>**. Nous constatons qu'il y a un accord raisonnable

entre les valeurs de IE (%) déterminées par les courbes de polarisation et celle de spectroscopie d'impédance électrochimique en fonction de la concentration des quatre composés organiques **L<sub>1</sub>-L<sub>4</sub>** en milieu HCl 1M.

### **II.3.Isothermes d'adsorption**

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, de la structure chimique de produits organiques et du type de l'électrolyte. Il est généralement admis que le processus de l'adsorption chimique met en jeu un transfert d'électrons entre l'orbitale d vacant du métal et les orbitales non liants des molécules organiques. Les inhibiteurs organiques sont des composés possédant au moins un groupement fonctionnel considéré comme le centre actif de l'adsorption. Dans le cas des composés aromatiques, la densité électronique sera affectée par l'introduction des substituants, ce qui augmente ou diminue l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

Dans le domaine des concentrations étudiées, l'évolution de  $\theta$  en fonction de la concentration est linéaire, les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont proches de 1, confirmant la validité du modèle choisi. Ce qui indique que les quatre composés s'adsorbent sur la surface selon le modèle de Langmuir [63, 133]. Ce mode d'adsorption est souvent rencontré dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide [134]. Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta G_{ads}^0$ , obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont -37.13, -35.27, -33.3 et -33.0 kJ mol<sup>-1</sup> pour **L<sub>1</sub>**, **L<sub>2</sub>**, **L<sub>3</sub>** et **L<sub>4</sub>**, respectivement. Les valeurs négatives des enthalpies libres d'adsorption  $\Delta G_{ads}^0$  indiquent une adsorption spontanée des inhibiteurs sur l'acier. Cette enthalpie libre d'adsorption, plus négative dans le cas de **L<sub>1</sub>** indique que ce dernier est fortement adsorbé à la surface du métal. Généralement, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  avoisine les -20 kJ/mol ou moins. Elles 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 plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface de métal (chimisorption). Les valeurs de  $\Delta G_{ads}^0$  calculées sont moins de -40 kJ/mol, indiquant que l'action inhibitrice de ces inhibiteurs organiques bases de Schiff est due à des interactions électrostatiques entre leurs molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique)[135].

La différence du comportement pourrait être due à l'effet stérique différent de ces quatre inhibiteurs. Ceci confirme les études qui ont montré qu'il y a une forte adsorption et un accroissement de l'efficacité lorsque le nombre des atomes polaires et/ou des noyaux aromatiques augmente [136].

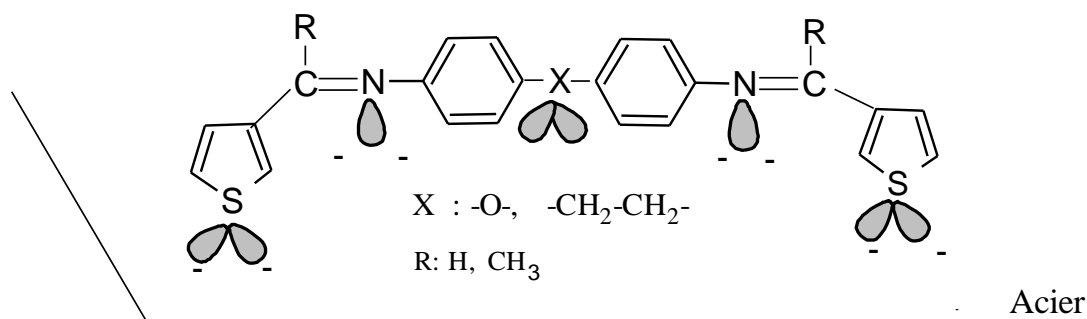
#### **II.4.Mécanisme d'adsorption**

D'après ces résultats, il ressort que le composé **L<sub>1</sub>** présente la meilleure action inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier par rapport aux autres composés. Ce comportement est peut être dû à la différence de structures relatives aux quatre molécules.

L'inhibiteur **L<sub>1</sub>** présente plus de possibilité d'adsorption sur l'acier, comparé à son homologue **L<sub>2</sub>**. Ceci est révélé par la présence du pont d'oxygène entre les deux cycles aromatiques, et son rôle significatif dans le processus d'adsorption. La comparaison du degré d'efficacité de **L<sub>1</sub>** et **L<sub>3</sub>**, nous amène à montrer que la substitution par le groupement méthyle fait diminuer l'efficacité inhibitrice. Cela est dû probablement à l'encombrement stérique pouvant gêner l'encarage des fonctions imines sur la surface métallique et diminuant par conséquent l'adsorption de ces composés organiques.

Il est important de signaler que la structure des composés influe d'une manière remarquable sur l'efficacité inhibitrice de ces composés grâce à ses fonctions actives. L'effet de la longueur de la chaîne carbonée et du pouvoir électrique du substituant sont mis en évidence [66].

Le mode d'adsorption de ces inhibiteurs à la surface de l'acier est présenté sur la figure 21 :



**Figure 21 :** Mode d'adsorption de l'inhibiteur organique à la surface de l'acier en milieu Acide chlorhydrique.



Nous pouvons conclure que nos nouveaux ligands type base de Schiff synthétisés au laboratoire présentent une meilleure efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1 M. Le pouvoir protecteur de l'acier contre la corrosion dépend essentiellement du nombre de centres actifs qui contribuent à l'adsorption par l'intermédiaire de liaisons "donneur- accepteur" entre les électrons des doublets libres et les orbitales "d" non saturées du métal.

Enfin, Les deux composés **L<sub>1</sub>** et **L<sub>2</sub>** ont fait l'objet d'une publication dans le journal de spécialité (CORROSION SCIENCES).