

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

UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Caractérisation et étude électrochimique
d'un nouvel inhibiteur à base de **SCHIFF**

Soutenu le 24/06/2023

Réalisé par :

BOUKHERISSA Selma

BOURKAB Zeyneb

Encadré par :

Pr : BOUFAS. S

Dr : ALLOUCHE. L. L

Année Universitaire 2022-2023



Remerciement

Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu le tout puissant, de nous avoir permis d'arriver à ce niveau d'étude, et aussi pour nous avoir donné beaucoup de patience et courage.

Ce travail a été effectué au laboratoire d'analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM).

*Je remercie profondément mon **encadrant M^{me} le professeur Sihem BOUFAS** de nous avoir été si serviable et dévoué, d'avoir veillé à notre bonne orientation et d'avoir répondu à toutes nos attentes avec grand plaisir.*

*Je remercie infiniment **M^{me} ALLOUCHE Leila Lamia** pour tous ses précieux conseils directifs. Nos remerciements Madame pour tous les efforts que vous avez déployés afin de nous faire avancer, vos sourires d'ange et votre bonne foi.*

*Nous tenons à remercier chacun des **membres du jury** pour nous avoir fait l'honneur d'examiner et d'évaluer notre modeste travail.*



Dédicace

A mon père qui m'a offert tout ce que dont j'avais besoin toute au long de mes études.

A ma mère qui a éclairé mon chemin et m'a encouragé et soutenu ainsi.

*A mes deux familles : **Boukherissa et Mehtour.***

*A mes frères : **Abd el Kader et Abd el Baki.***

*A mes sœurs : **Radia et Anfel.***

*A mon amie : **Athraa.***

A tous mes amis (es) sans exception. A tous les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.



SELMA

Dédicace

Je dédie cet humble travail à toutes les personnes qui m'ont soutenue, encouragée et accompagnée tout au long de mon parcours, puissent ces quelques mots symboliser la gratitude et le grand respect que j'éprouve pour elles !

Aux yeux de mes très chers parents, d'avoir toujours vu en moi ce que personne n'a jamais pu voir.

A mon cher père

Aucune dédicace ne pourrait exprimer toute ma reconnaissance pour le soutien moral et matériel que tu n'as cessé de me prodiguer. Je ne te remercierais jamais assez pour tout ce que tu as fait pour moi. Tu as su me soutenir et tu n'as jamais cessé de m'encourager à réaliser ce travail. Je suis très fière d'avoir réalisé ce que tu as tant attendu de moi.

Que Dieu te préserver pour nous et t'accorde santé, bonheur et prospérité.

A ma chère maman

Tu as tout fait pour mon bonheur et ma réussite. Que ce travail, qui t'est particulièrement dédié et qui représente l'aboutissement de tes sacrifices et encouragement. Sans toi, je ne serais jamais ce que je suis.

Que Dieu vous préserve pour nous et vous accorde bonne santé et longue vie.

- *A mes très chères sœurs : **Meriem, Khawla, Imane et Rokaya.***
- *A mes très chers amis : **Maram et Nada.***
- *A mon binôme : **Selma***
- *A tous mes camarades de la promo 2022/2023 **Génie chimique.***



ZEYNEB

Liste des abréviations

Zn : zinc

Ni : nickel

Cu : cuivre

SO⁻²₄ : ions de sulfate

NO₂⁻ : ions nitric

F⁻ : ion fluorure

PO⁻³₄ : ions phosphate

SO₂ : dioxyde de sulfate

I_{cor} : densité du courant de corrosion en absence d'inhibiteur

O : oxygène

F : flore

S : sulfate

Cl : clore

pH : potentiel d'hydrogène

R_p : résistance de polarisation

SIE : spectroscopie d'impédance équivalente

CEE : circuit électrique équivalente

IR : infra rouge

UV-Visible : ultra violet- la Lemaire visible

DMSO : diméthyl sulfoxyde

CDCL : chloroforme

RMN : résonance magnétique nucléaire

ppm : partie par million

Ag : argent

OH⁻ : ion hydroxyde

H₂O : eau

H⁺ : ion d'hydrogène

Fe : fer

Fe⁺² : ferreux

Θ : taux de recouvrement

C_{inh} : concentration d'inhibiteur

mV : millivolt

mA : milliampère

B_a : coefficient de Tafel anodique

B_c : coefficient de Tafel cathodique

Liste des figures

Titre et nombres des figures	Page
Chapitre I : Généralités et rappels bibliographiques	
Fig.I.1 : Structure générale d'une base de SCHIFF	4
Fig.I.2 : Réaction de formation d'une base de SCHIFF	5
Fig. I.3 : Classement des inhibiteurs	10
Fig.I.4 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu Acide	12
Fig.I.5 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	13
Fig.I.6 : Représentation du mécanisme d'adsorption	16
Fig.I.7 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	20
Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentale	
Fig. II.1 : représentation de l'électrode de travail a: métal (XC48), b: résine ; c: fil de cuivre	26
Fig. II.2 : La polisseuse	27
Fig. II.3 : Représentation de la solution H₂SO₄ (a : commerciale, b : préparé).	27
Fig.II.4 : Cellule électrochimique à trois électrodes.	28
Fig. II.5 : La chaîne de corrosion électrochimique	29
Fig. II.6 : courbe de polarisation i=f(E)	31
Figure II.7 : Détermination de la résistance de polarisation	32
Fig.II.8 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique	33
Fig. II.9 : Diagramme de Nyquist	33
Chapitre III : Résultats et discussions	
Fig. III.1 : Courbe de polarisation de l'acier au Carbone XC48 et l'Aluminium dans 1M de H ₂ SO ₄ sans inhibiteur	38
Fig. III.2 : courbe de polarisation de l'acier au Carbone XC48 et l'Aluminium dans 1M de H ₂ SO ₄ sans et avec inhibiteur à différentes concentrations	40

Fig.III.3 : variation de courant de corrosion et de résistance de polarisation de l'acier au Carbone XC48 dans 1M de H ₂ SO ₄ différents concentrations	41
Fig.III.4 : variation de courant de corrosion et de résistance de polarisation de l'Aluminium dans 1M de H ₂ SO ₄ différents concentrations	41
Fig.III.5 : Diagramme de Nyquist de l'acier au Carbone XC48 dans 1M de H ₂ SO ₄ en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur.	42
Fig.III.6 : Diagramme de Nyquist de l'Aluminium dans 1M de H ₂ SO ₄ en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur	43
Fig. III.7 : Les traces des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Tumkin, et Frumkin) pour l'acier au Carbone XC48 dans 1Mde H ₂ SO ₄ sans et avec inhibiteur	45
Fig. III.8 : Les traces des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Tumkin, et Frumkin) pour l'aluminium dans 1Mde H ₂ SO ₄ sans et avec inhibiteur	46

Liste des tableaux

Titre et nombres des tableaux	Page
Chapitre I : Généralités et rappels bibliographiques	
Tableau I.1: Exemples de différents types des bases de SCHIFF	6
Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentale	
Tableau II.1 : Compositions chimiques de l'acier XC48 et l'aluminium A5	25
Tableau II.2: le matériel utilisé pour l'élaboration d'une électrode.	26
Tableau II.3: Les paramètres d'essais électrochimiques	30
Chapitre III : Résultats et discussions	
Tableau III.1 : paramètres électrochimiques de l'acier au Carbone XC48 dans H₂SO₄1M	37
Tableau III.2 : paramètres électrochimiques de l'Aluminium dans 1M de H₂SO₄	37
Tableau III.3 : Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier au Carbone XC48 dans 1M de H₂SO₄ sans et avec inhibiteur à différentes concentrations	39
Tableau III.4 : Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'Aluminium dans 1M de H₂SO₄ sans et avec inhibiteur à différentes Concentrations	39
Tableau III.5: les paramètres nécessaires pour tracer les isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Tumkin, et Frumkin) pour l'acier au Carbone XC48 dans 1M de H₂SO₄ sans et avec inhibiteur	45
Tableau III.6 : les paramètres nécessaires pour tracer les isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Tumkin, et Frumkin) pour l'acier au Carbone XC48 dans 1M de H₂SO₄ sans et avec inhibiteur	46
Tableau.III.7 : Valeurs de la constante d'adsorption (K_{ads}) et de l'énergie d'adsorption calculées pour l'inhibiteur de l'isotherme de Langmuir pour XC48.	47
Tableau.III.8 : Valeurs de la constante d'adsorption (K_{ads}) et de l'énergie d'adsorption calculées pour l'inhibiteur de l'isotherme de Langmuir pour AL	48

Tables des matières

titre	Page
Remerciement	
Dédicace	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Table des matières	
Introduction générale	
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : généralité et rappels bibliographique	
I. Généralités et rappels bibliographique	4
I.1. Généralités sur la base de SCHIFF	4
I.1.1. Historique	4
I.1.2. Définition d'une base de SCHIFF	4
I.1.3. Mécanisme réactionnel de formation	4
I.1.4. Classification des bases de SCHIFF	5
I.1.5. Caractérisation des bases de SCHIFF	7
I.1.6. Applications des bases de SCHIFF	7
A) Dans le domaine de la synthèse chimique	7
B) Dans la Chimie analytique	7
C) Dans les domaines de technologie (la médecine et la biologie)	8
D) Dans le domaine pharmaceutique	8
E) Dans La Corrosion et le nettoyage chimique	8
I.2. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion	8
I.2.1. Définition et Historique	8
I.2.2. Propriétés	9
I.2.3. Conditions d'utilisation	9
I.2.4. Classification des inhibiteurs	10
I.2.4.1. Selon la nature	11
A) Inhibiteurs organiques	11
B) Inhibiteurs inorganiques	11
I.2.4.2. Classification selon le mécanisme d'action électrochimique	11
A) Inhibiteurs cathodiques	12
B) Inhibiteurs anodiques	12
C) Inhibiteurs mixtes	13
I.2.5. Domaines d'application des inhibiteurs	13
I.2.6. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide	14
I.2.7. Phénomène d'adsorption	14
I.2.7.1. Type d'adsorption	14
A) Adsorption physique (physisorption)	14
B) Adsorption chimique (chimisorption)	14
I.2.8. Les isothermes d'adsorption	15
I.2.8.1. Définition de l'isotherme d'adsorption	15
I.2.8.2. Mécanisme d'adsorption	15
I.2.8.3. Les modèles d'adsorption	16
A) Isotherme de Langmuir	16

B) Isotherme de Temkin	17
C) Isotherme de frumkin	17
D) Isotherme de Freundlich	18
I.2.8.4. Cinétiques d'adsorption	18
I.2.9. Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité Inhibitrice	18
I.2.10. Pouvoir protecteur des films formés	20
Références bibliographiques	22
Chapitre II : Méthodes et conditions expérimentales	
II. Méthodes et conditions expérimentales	25
II.1. Matériaux d'étude	25
II.1.1. Matériaux	25
II.1.1.1. Préparation de l'électrode de travail	25
II.1.1.2. Préparation de la surface	26
II.1.2. L'inhibiteur	27
II.1.3. Milieu	27
II.1.4. Cellule électrochimique	28
II.1.5. Montage électrochimique	29
II.1.6. Condition d'essais	29
II.2. Méthodes d'études	30
II.2.1. Les méthodes électrochimiques	30
II.2.1.1. Méthode stationnaire	30
A) Les courbes de polarisation	30
B) Mesure de la résistance de polarisation (R_p)	31
II.2.1.2. Méthode transitoire	32
A) La spectroscopie d'impédance électrochimique	32
II.2.1.3. Détermination de la vitesse de corrosion	34
II.2.2. Méthodes d'analyses	34
A) Spectroscopie infrarouge (IR)	34
B) Spectroscopie d'absorption ultraviolette visible (UV-vis)	35
C) Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	35
Références bibliographiques	36
Chapitre III : Résultats et discussion	
III. Résultats et discussion	37
III.1. Etude électrochimique	37
III.1.1. Courbe de polarisation	37
III.2. Evaluation de la corrosion de l'acier au Carbone et l'Aluminium sous l'influence de concentration	39
III.2.1. Les courbes de polarisation	39
III.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)	42
III.3. Isotherme d'adsorption	43
Références bibliographiques	49
Conclusion générale	
Conclusion générale	50
Résumé	

Introduction générale

Introduction générale

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif). Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différent mécanisme, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

Les composés 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 [1,2].

Les composés bases de **SCHIFF** ont été d'un grand intérêt pendant de nombreuses années. Ces composés jouent un rôle important dans le développement de la chimie de la coordination. Ces composés, avec plusieurs atomes de donateurs, ont une application analytique potentielle dans le traitement de l'eau, en raison de leur capacité à former facilement des complexes de métaux de transition liés à la catalyse et aux réactions enzymatiques [3,4,5,6,7,8].

Les base de **SCHIFF** ont ainsi des propriétés inhibitrices importantes en raison de la présence du groupement (-C=N-) [2,9].

Les base de **SCHIFF** qui contiennent des donneur d'oxygène et à l'azote fixe, représentent l'une des classes de ligands les plus largement utilisées et ont été l'intérêt de recherches sur différents aspects au cours des dernières décennies, en raison de la polyvalence de leurs propriétés stériques et électroniques. [10].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice d'un dérivé d'une base de **SCHIFF** sur deux substrats métalliques qui sont (**l'acier au carbone XC48** et **l'Aluminium 1050**) en milieu acide sulfurique **1M**

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

- ✓ **Le premier chapitre** est consacré à des rappels bibliographiques et des notions théoriques sur les inhibiteurs et l'utilisation des bases de **SCHIFF** comme inhibiteurs.

INTRODUCTION GENERALE

- ✓ **Le deuxième chapitre** présente les méthodes d'études, les conditions expérimentales et les techniques électrochimiques utilisées
- ✓ **Le troisième chapitre** expose les résultats expérimentaux et les discussions

Enfin, une conclusion générale regroupe l'ensemble des résultats de notre travail.

Références bibliographiques

- [1]: H Schiff, N Anne. Chim. Paris. 131,118. (1864).
- [2]: S Kumar, D N Dar, P N Saxena, J Sci. Ind. Res .68, P181-187. (2009).
- [3]: P Pfeiffer, E Breith, E Lulbbe, T Tsumaki. Anal Chem. 503, 84129. (1933).
- [4]: S Abdou, R El-Talbe, M I, M A Morsi. Transition Met Chem. 29, P 543-549. (2004).
- [5] : R Hebbachi, N Benali-Cherfi. ActaCryst. E61, P 1188-1190. (2005).
- [6]: C M L Delpicoolo, E G Mata. Tetrahedron Asymmetry. 13, 905910. (2002)
- [7]: A Venturini, J Gonza'lez. J Org. Chem. 67 P 9089-9092. (2002).
- [8]: A E Taggi, A M Hafez, H Wack, B Young, D Ferraris, T Lectka, J Am. Chem. Soc. 124, P 6626-6635. (2002).
- [9]: S Nestic, G T Solvi, S Skjerve. British corrosion journal. 32, P 269. (1997).
- [10]: S Rahmouni, A Djedouani, B Anak, S Tabti, A Bendaas, M Bencharif, M François, S Fleutot, F Rabillod. Synthesis, X-ray crystal structure, electrochemistry and theoretical investigation of a tetradentate nickel and copper Schiff base complexes. Journal of Molecular Structure. 1148, P 238-264. (2017).

Chapitre I :

Généralités et rappels bibliographies

I. Généralités et rappels bibliographiques

I.1. Généralités sur les bases de SCHIFF

I.1.1. Historique

Les premières synthèses de ce type de composés ont été réalisées en **1864** par **Hugo SCHIFF**, C'est une molécule comportant une double liaison **C=N** avec l'atome d'azote, elles sont généralement préparées par la condensation d'une amine primaire avec un composé carbonyle actif [1,2].

I.1.2. Définition d'une base de SCHIFF

Le mot Ligand vient du verbe latin "ligare" qui veut dire lier. Les bases de **SCHIFF** sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, et permet d'attaquer facilement les centres actifs de faibles densité électronique tels que l'atome de carbone du groupement carbonyle et les ions des métaux de transitions [3,4]. En synthèse organique, les réactions des bases de **SCHIFF** sont utiles par la présence de la liaison carbone-azote [5,6].

La **figure** suivante illustre la structure générale d'une base de **SCHIFF** :

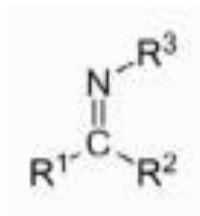


Fig.I.1 : Structure générale d'une base de **SCHIFF** [7].

I.1.3. Mécanisme réactionnel de formation

La synthèse des bases de **SCHIFF** est souvent caractérisée par la présence des molécules d'eau qui pourraient conduire à une réaction réversible (hydrolyse). Cette réaction est réalisée habituellement dans un milieu alcoolique ou parfois à reflux [8].

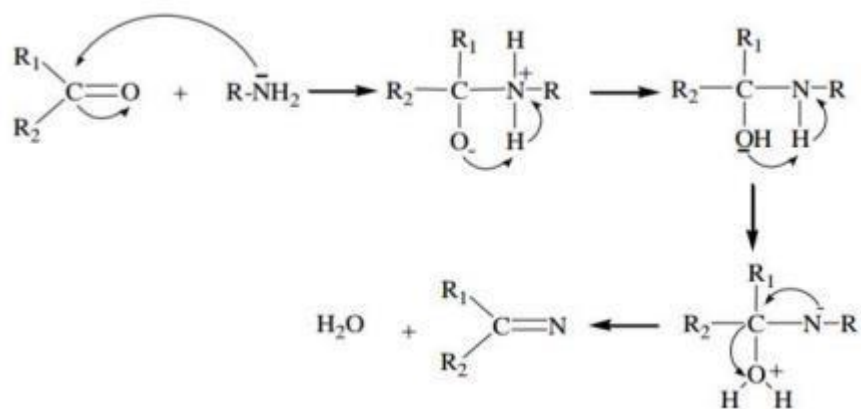
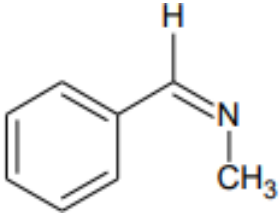
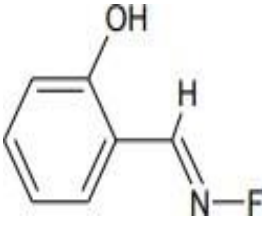
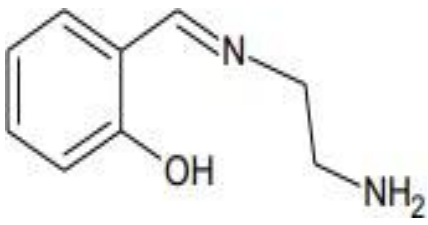
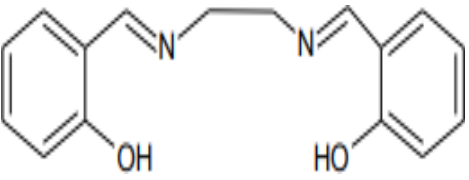
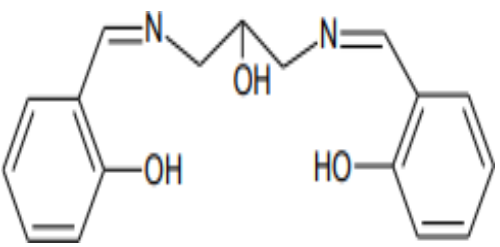
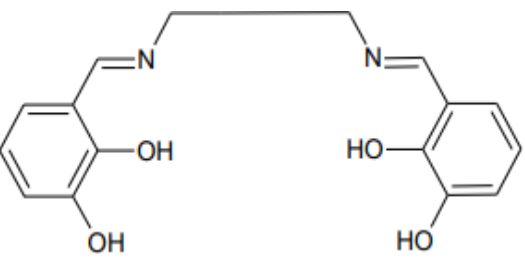


Fig.I.2 : Réaction de formation d'une base de **SCHIFF** [9].

I.1.4. Classification des bases de **SCHIFF**

Les bases de **SCHIFF** sont généralement des ligands **mono, bi, tri, tétra, penta, hexa dentés** selon le nombre de sites de coordination avec l'ion métallique. **Le tableau I.1**

Tableau I.1: Exemples de différents types des bases de SCHIFF.

Base de SCHIFF mono dentée [10, 11, 11]	Base de SCHIFF bidentée [10,12]
	
Base de SCHIFF tridentée [10,12]	Base de SCHIFF tétra dentée [10,12]
	
Base de SCHIFF penta dentée [10,12]	Base de SCHIFF hexa dentée [13, 14]
	

I.1.5. Caractérisation des bases de SCHIFF

Les fréquences de vibration du groupe azométhine ($C=N$) des ligands des bases de **SCHIFF** sont comprises entre $1603-1680\text{ cm}^{-1}$ selon la nature des différentes substitutions sur les atomes du carbone et d'azote. Cette propriété fait de la spectroscopie infrarouge une technique de choix pour l'identification de ce groupement fonctionnel.

La RMN du proton H^1 est aussi un moyen puissant pour l'élucidation des caractéristiques structurales des bases de **SCHIFF** synthétisés en solution. Particulièrement, pour l'étude des tautomerismes ceto-enolique et thione-thiolique.

L'UV-Vis des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type $n-\pi^*$ dans l'intervalle $235-272\text{ nm}$ [15].

I.1.6. Applications des bases de SCHIFF

Au cours de ces dernières décennies, les chercheurs ont prêté une grande importance à la synthèse et caractérisation des bases de **SCHIFF**, en vue de les appliquer dans différents domaines de la chimie, à savoir, la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène, l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que la biologie. Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle, faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans les domaines de la recherche [7].

A) Dans le domaine de la synthèse chimique

Les bases de **SCHIFF** sont souvent employées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes métalliques comme catalyseurs dans plusieurs types de réactions telles les réactions d'oxydation, de réduction, d'époxydation, d'hydrolyse et certaines réactions de décomposition ou de dégradation [7].

B) Dans la Chimie analytique

Les bases de **SCHIFF** servent à travers les titrages et précipitations, à séparer certains ions métalliques présents dans un mélange. Cette technique trouve également des applications en métallurgique [7].

C) Dans les domaines de technologie (la médecine et la biologie)

Les bases de **SCHIFF** agissent comme des agents antibactériens, antifongiques, anti tumeurs [7]. En effet, les bases de **SCHIFF** dérivées d'acide aminés et de leurs complexes de cobalt et de fer ont montré une activité antibactérienne vis-à-vis **B. Sublitis**, **E. Coli** et **S. Aureus**. Cependant, certains complexes de **Zn (II)**, **Cd (II)**, **Ni (II)** et **Cu (II)** issus des bases de **SCHIFF** dérivées de furfural et semicarbazide ont montré une activité antibactérienne vis-à-vis de plusieurs bactéries pathogènes [7].

D) Dans le domaine pharmaceutique

Compte tenu des diverses propriétés de la fonction imine, très bien connue dans le domaine pharmaceutique et utilisée comme pont entre le médicament et le vecteur médicamenteux, la réduction de cette fonction en milieu physiologique est aisée et permet donc une libération simple du médicament.

E) Dans La Corrosion et le nettoyage chimique

Ces composés bases de **SCHIFF** sont le produit de condensation d'une amine et une cétone ou aldéhyde. Les publications récentes montrent l'attention accrue à ces composés comme inhibiteur de corrosion dans les milieux acides sur différent métaux comme l'acier, l'aluminium et le cuivre. Le grand avantage de plusieurs composés à base de **SCHIFF** est qu'ils peuvent être synthétisés facilement avec du matériel relativement bon marché. Plusieurs bases de **SCHIFF** ont été étudiées comme inhibiteurs de corrosion sur les métaux et alliages dans les milieux acides [16].

I.2. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

I.2.1. Définition et Historique

Les inhibiteurs selon la norme **ISO 8044** est « une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration en agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [17, 18, 19]

Un inhibiteur de corrosion est donc un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (en général milieu liquide, plus rarement milieu gazeux), et qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière isolante (locale ou complète) vis-à-vis du milieu agressif. Il s'agit d'un moyen

CHAPITRE I GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

original de lutter contre la corrosion : on ne traite pas directement le métal (revêtements, protection cathodique...), mais on intervient par l'intermédiaire du milieu [19].

I.2.2. Propriétés

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Être stable en présence d'autres constituants ;
- Être efficaces dans la condition d'utilisation ;
- Être peu onéreux ;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration.

Il faut noter que la non-toxicité est le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses pour l'environnement [20,21].

I.2.3. Conditions d'utilisation

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés comme unique moyen de protection :

➤ **Soit comme protection permanente** ;

L'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion tel que :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaire, 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.

➤ **Soit comme protection temporaire**

Pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion, 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). Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection tel que : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, ou dans l'industrie des

peintures additionné à un revêtement de surface (peinture, graisse, huile, etc.) sur des métaux assurant leur protection anticorrosion [20,22].

I.2.4. Classification des inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, ceux-ci se distinguent les uns des autres de diverses manières [23] : La **figure I.3** représente le classement des inhibiteurs :

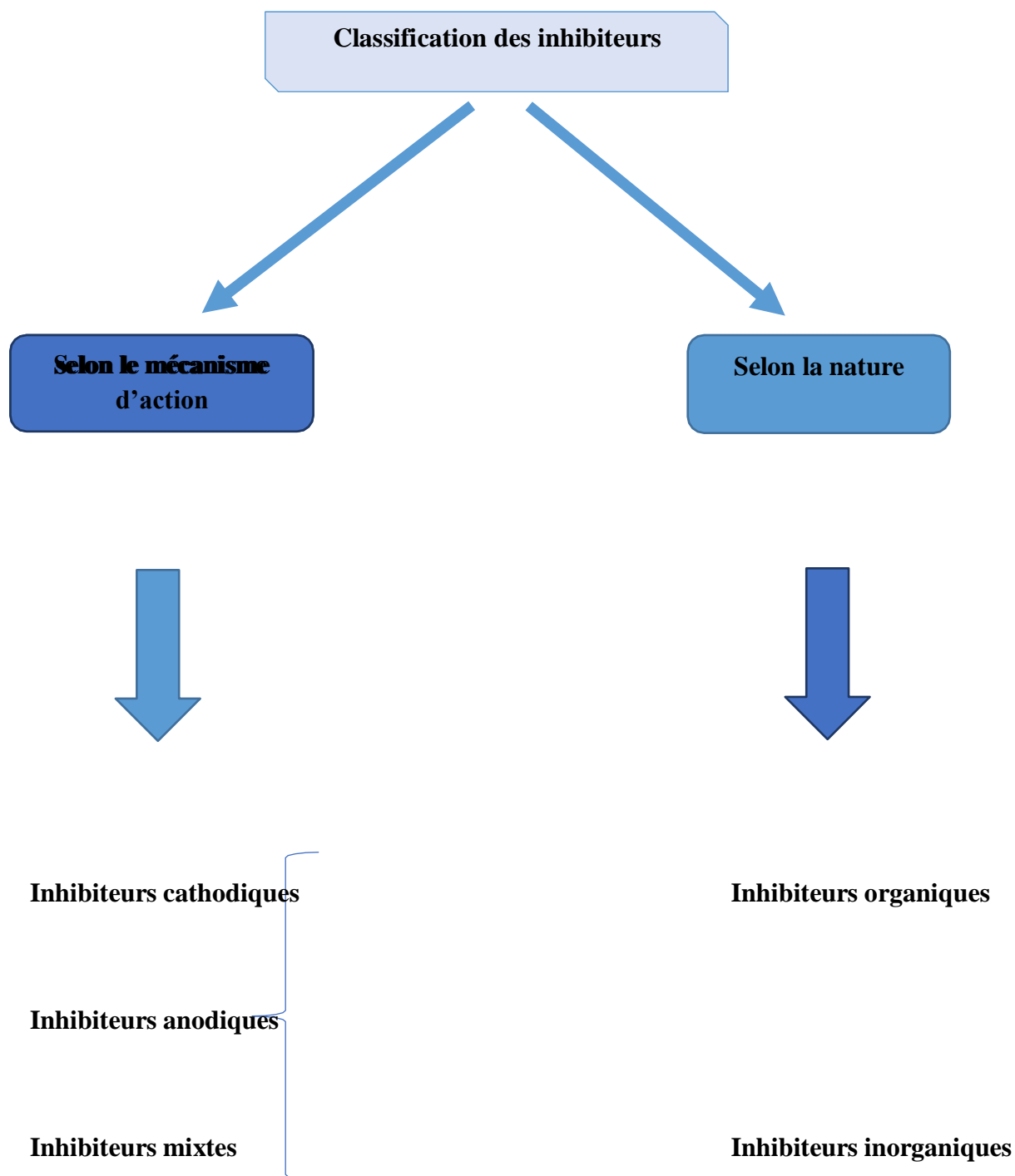


Fig. I.3: Classement des inhibiteurs

I.2.4.1. Selon la nature

A) Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs de corrosion organiques sont l'un des cinq moyens, outre la sélection des matériaux, la conception, la protection cathodique et les revêtements, et protection les matériaux contre la corrosion. La corrosion est un phénomène omniprésent qui détériore tous les matériaux, les métaux, les plastiques, le verre et le béton. A l'heure actuelle, il n'existe aucun moyen d'arrêter complètement les processus de corrosion. Certaines nouvelles solutions ne peuvent que ralentir ce processus. Les inhibiteurs de corrosion organiques sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leur efficacité dans une large gamme de températures, de leur compatibilité avec les matériaux protégés, de leur bonne solubilité dans l'eau, de leur faible coût et de leur toxicité relativement faible. Les inhibiteurs de corrosion organiques s'adsorbent sur la surface pour former un film protecteur qui déplace l'eau et la protège contre la détérioration [24].

B) Inhibiteurs inorganiques

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... [25]. Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . 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 [26].

I.2.4.2. Classification selon le mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés).

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [27].

La figure I.4 illustre la formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques

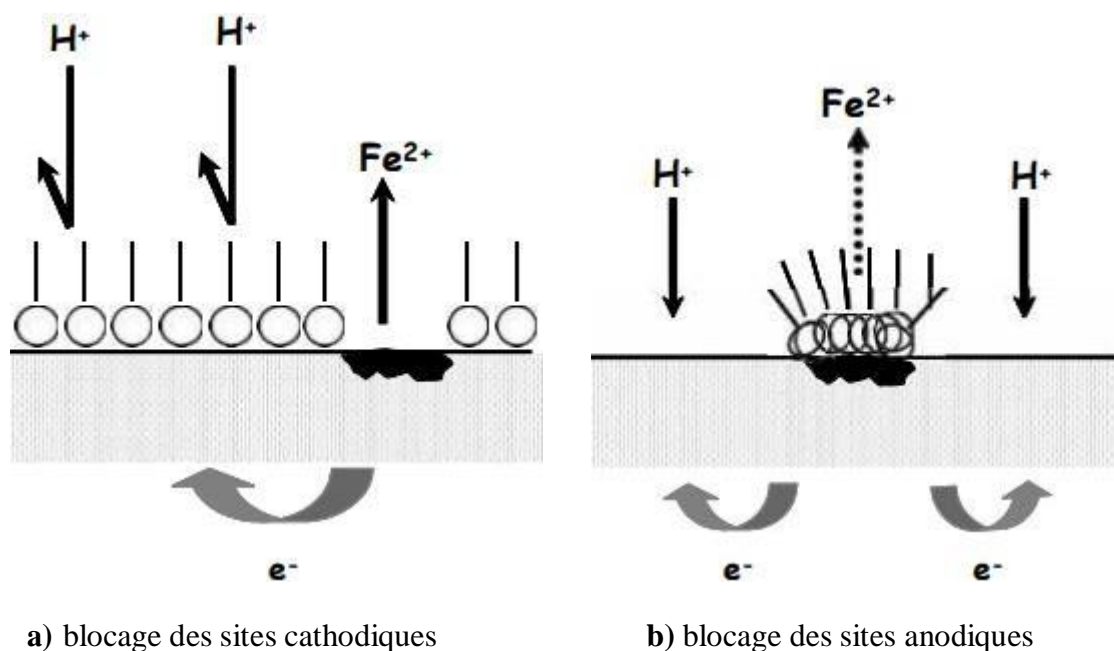


Fig.I.4 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [28].

A) Inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique. En revanche elle diminue la densité de courant de réaction du solvant et elle déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée [29].

B) Inhibiteurs anodiques

Ils contribuent à la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif [30].

C) Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodiques. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse de deux réactions partielles, mais ils modifient peu le potentiel de corrosion [30].

La figure I.5 illustre les diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion

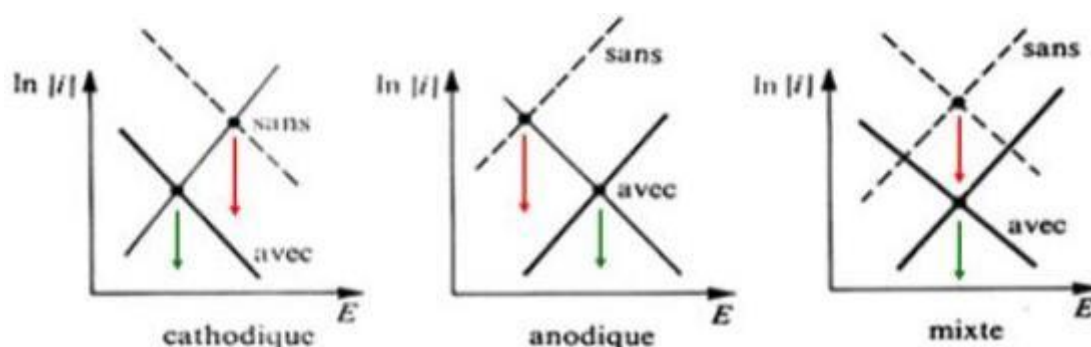


Fig.I.5 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [31].

I.2.5. Domaines d'application des inhibiteurs

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application. En effet, ils sont utilisés en milieu acide pour éviter principalement l'attaque chimique de l'acier et en milieu neutre pour protéger les circuits d'eau de refroidissement.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont employées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques également un rôle important.

CHAPITRE I GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Pour les phases gazeuses, on emploie les inhibiteurs de corrosion pour une protection temporaire des différents objets emballés pendant le transport et stockage [30].

Ces composés inhibiteurs, ayant une grande pression de vapeur, s'adsorbent sur la surface métallique pour la protéger contre la corrosion atmosphérique.

I.2.6. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc. Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques [32].

I.2.7. Phénomène d'adsorption

I.2.7.1. Type d'adsorption

Les principaux modes d'adsorption des molécules organiques sont l'adsorption électrostatique (physique) et la chimisorption.

A) Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type Van der Waals (forces électrostatiques) qui se créent entre les ions ou les dipôles des molécules de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée.

En termes d'interaction électrostatique, une molécule organique peut avoir le même comportement d'adsorption avec deux métaux de nature différente, lorsque le potentiel de ceux-ci a le même écart par rapport aux potentiels de charge nulle respectifs [30].

B) Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Cette adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont de même type que celles qui sont impliquées, lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible), spécifique pour chaque métal et engendre une couche mono moléculaire.

CHAPITRE I GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

L'adsorption chimique est le type d'interaction la plus importante qui peut se développer entre un inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface du métal. Ce sont des réactions qui font intervenir un transfert de charges ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales d insaturées de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes.

Il est évident que le transfert d'électrons sera favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et par la présence de substituant dotés d'effet donneur. Certains auteurs ont utilisé le principe d'acide et de base de Lewis pour expliquer l'adsorption chimique des inhibiteurs de la corrosion. En effet, l'efficacité inhibitrice augmente pour une série de composés organiques dans le sens suivant : **O<N<S<P**.

Dans le cas des composés aromatiques ou des systèmes insaturés, la densité électronique sera affectée par l'introduction des substituant qui peuvent augmenter ou diminuer l'efficacité inhibitrice de la corrosion.

En outre, la chimisorption est un processus lent, dépend de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation [30].

I.2.8. Les isothermes d'adsorption

I.2.8.1. Définition de l'isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont les plus couramment utilisés, Isotherme de Langmuir, Isotherme de Temkin et celle de Frumkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes en nous attachant à expliciter les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas [30].

I.2.8.2. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et le solide adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes. **La Figure.I.6** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [33].

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- 1- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains) ;
- 2- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- 3- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [34].

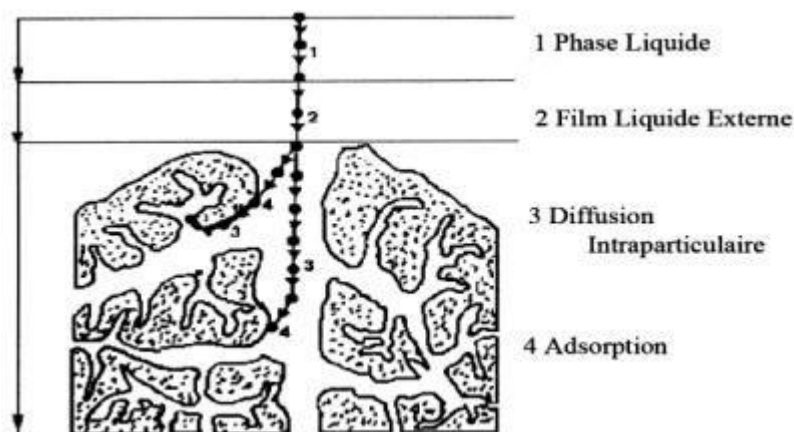


Fig.I.6 : Représentation du mécanisme d'adsorption

I.2.8.3. Les modèles d'adsorption

A) Isotherme de Langmuir

Ce modèle repose sur la supposition qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ses sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. L'isotherme de Langmuir suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une mono couche d'adsorption à la surface recouverte Θ et que la fraction non recouverte $(1-\Theta)$ réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur.

Le rapport $(\Theta / (1-\Theta))$ est lié à la concentration par l'équation de Langmuir :

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\Theta)$:

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

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

$$V_{dés} = K_{dés} \Theta \quad (I.2)$$

CHAPITRE I GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

A l'équation

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

Selon Langmuir le taux de recouvrement de la surface Θ avec ($0 < \Theta < 1$), reliée la concentration de l'inhibiteur C par la relation :

$$\Theta / (1 - \Theta) = K C_{inh} \quad (I.4)$$

Ce qui donne :

$$(C / \Theta) = 1 / (K + C_{inh}) \quad (I.5)$$

Où : K désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption :

$$K = K_{ads} / K_{des} \quad [35]. \quad (I.6)$$

B) Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante :

$$e^{(-2a\theta)} = k_{ads} \cdot c \quad (I.7)$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation de θ en fonction de $\ln C$. Cette variation doit être linéaire. La valeur de a caractérise l'attraction ou la répulsion entre les espèces adsorbées [30].

C) Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln \left(\frac{\theta}{c(1-\theta)} \right) = \ln K + 2a\theta \quad (I.8)$$

Le paramètre a 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 [36].

D) Isotherme de Freundlich

CHAPITRE I GENERALITES ET RAPPEIS BIBLIOGRAPHIQUES

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique, considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface.

Les paramètres caractéristiques d'adsorption **K** et **α** sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivantes :

$$\ln \Theta = \ln K + \alpha \ln C \quad (\text{I.9})$$

Où

Θ : est le taux de recouvrement ;

C : la concentration en inhibiteur ;

K : le coefficient d'adsorption [37].

I.2.8.4. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquides et solides. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide [38].

I.2.9. Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité Inhibitrice

Parmi les inhibiteurs de corrosion acide, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autres, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

D'autres paramètres structuraux peuvent influencer l'efficacité des inhibiteurs, nous retiendrons essentiellement :

- L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution ;

CHAPITRE I GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

- Le poids moléculaire des composés impliqués, pris à des concentrations égales. Un accroissement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des amines, nitriles ou mercaptans peut entraîner une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Ce résultat est attribué à l'effet inductif des groupements méthyle ;
- La configuration moléculaire qui a été clairement mise en évidence avec des composés tels que les sulfites et les amines aliphatiques. Des auteurs considèrent que la présence des composés inhibiteurs réduit la surface du métal électro chimiquement réactionnel ;
- L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément.

La synergie est obtenue par des composées possédant plusieurs groupements fonctionnels : c'est l'effet de la synergie intramoléculaire. Plusieurs travaux ont été réalisés afin de corréler l'effet des substituant à l'efficacité d'inhibition des molécules à base de pyridine, d'aniline, d'amines aliphatiques de sulfides.

Généralement, la substitution d'un hydrogène par un élément donneur d'électrons augmente la densité électronique au niveau du groupement fonctionnel et favorise la chimisorption, il en résulte donc une meilleure efficacité inhibitrice.

Plusieurs auteurs, dans leurs travaux sur les imines cycliques, ont montré que l'augmentation de l'angle de la liaison C–N–C avec le nombre de carbones, conduit à une meilleure disponibilité des électrons libres sur l'azote. Ce résultat explique l'efficacité inhibitrice remarquable de l'imine cyclique à 9 atomes de carbone.

Quand le recouvrement de la surface augmente, différentes interactions latérales entre les espèces adsorbées peuvent se développer. De telles interactions peuvent influencer l'efficacité inhibitrice. Ainsi, dans le cas des molécules contenant de longues chaînes hydrocarbonées, les interactions de Van der Waals entre le substrat et l'électrolyte, conduisent souvent à une forte adsorption, donc une augmentation d'inhibition.

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 groupements fonctionnels, tels que $-\text{NH}_2$ (amine) ; $-\text{OH}$ (hydroxyle) ; $-\text{PO}_3^{-2}$ (méta phosphate). La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, bloque partiellement la surface active **figure I.7 [30]**.

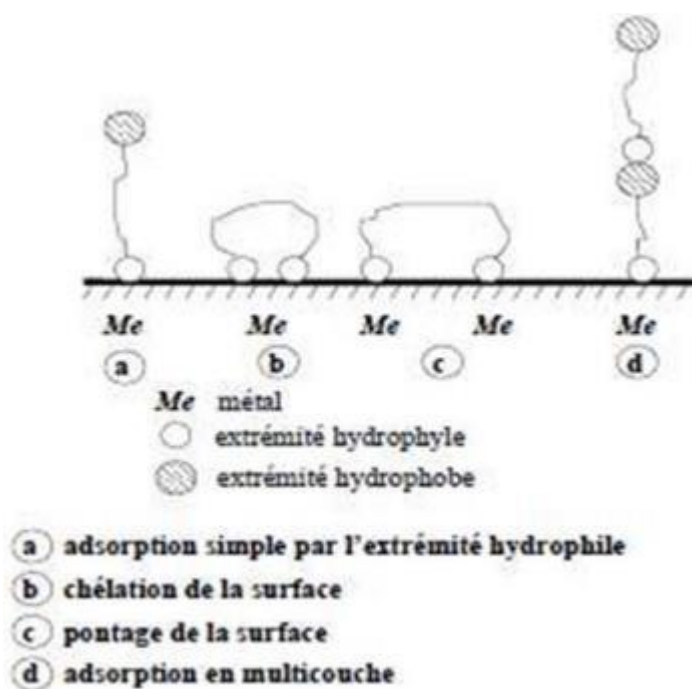


Fig.I.7 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [30].

I.2.10. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{I_{\text{corr}}} \cdot 100 \quad (1.10)$$

I_{corr} et $I_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques [30].

References bibliographies

- [1]: R Vadivel, R Jayakumar. Promising Antibacterial Activity of Simple Schiff Bases. *Organic and medicinal chemistry*. 5(3), P 1-6. (2018).
- [2]: K S Munawar, S M Haroon, S A Hussain, H Raza. Schiff Bases. Multipurpose Pharmacophores with Extensive Biological Applications. *Basic and applied sciences*. 14, P 217-229. (2018).
- [3]: S K Tadavi, A A Yadav, R S Bendre. Synthesis and characterization of a novel Schiff base of 1, 2-diaminopropane with substituted salicylaldehyde and its transition metal complexes. Single crystal structures and biological activities transition metal chemistry. *Journal of molecular structure*. 1152, P 223-231. (2018).
- [4]: S Shaygan. Cobalt (II) complexes with Schiff base ligands derived from terephthalaldehyde and ortho-substituted anilines. synthesis, characterization and antibacterial activity. *Applied sciences*. 8, 85, P 1-12. (2018).
- [5]: W Al-Zoubi. Biological Activities of Schiff Bases and their complexes. A review of recent works. *International journal of organic chemistry*. 3, P 73-95. (2013).
- [6]: I P Ejidike, P A Ajibade. Synthesis characterization and biological studies of metal (II) complexes of (3E)-3-[(2-[(E)-[1-(2, 4-dihydroxyphenyl) ethylidene] amino] ethyl) imino]-1-phenylbutan-1-one Schiff base. *Molecules*. 20, P 9788-9802. (2015).
- [7]: K Mokhnache, A Karbab, N Charef. *J Mar. Chim. Heterocycl.* 19, 4, P16-22. (2020).
- [8]: G Ibrahim, E, Chebli, M A Khan, G M Bouet. Metallic complexes from 2-furaldehyde semicarbazone and 5-methyl-(2-furaldehyde) semicarbazone, *Transit. Metal Chem.* 24, P 294–298. (1999)
- [9]: M N Uddin, S S Ahmed, S M R. Alam. *Journal of Coordination Chemistry*. 73(23), P 3109-3149. (2020).
- [10]: K Mokhnache. A Karbab. N Charef. *J Mar. Chim. Heterocycl.* 19, P 16-22. (2020).
- [11]: F. Fenanir. « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules a effet thérapeutique contenant des ligands (Base de SCHIFF) ». Mémoire de Magister Université de Sétif (2009).
- [12]: N Ghichi. Thèse de Doctorat. Université de Constantine. (2018).
- [13]: L Salmon. *Chem. Com*, 762. (2003)

CHAPITRE I GENERALITES ET RAPPEIS BIBLIOGRAPHIQUES

- [14] : T Le Borgne. Chem Eur. J. 8, 773. (2002).
- [15] : Y Ma, Y Fan, D Y Wang. « Synthèse de nouvelle base de SCHIFF Complexes et leurs applications ». International Journal of Applied Research et Studies ISSN 2278 – 9480, Abstr, 143série 3996. (2005).
- [16] : H Hamani. thèse de doctorat. Universités de Sétif (2015).
- [17] : C Fiaud, N Lemaitre. Pébère. « Mécanique et ingénierie des matériaux ». Lavoisier, paris, Hermès science Publication. P 245. (2002)
- [18] : ISO 8044, « corrosion des métaux et alliages. Termes principaux et définition », Norme internationale, numéro de référence ISO 8044, Genève, Suisse. (2000).
- [19] : S Audisio, G Béranger, F Derrien. « Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment ». Le génei civil et les ouvrages industriels, PPUR Presses polytechniques. P 213-223, (2010).
- [20] : M Heniquez Gonzalez. Thèse de doctorat. L'institut National Polytechnique de Toulouse. (2011).
- [21] : F Constantin. Thèse de Doctorat Lyon. (2011).
- [22] : O Dob. « Formulation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne ». Mémoire de Magistère université de Skikda (2008).
- [23] : B Normad. « Une approche scientifique et technique PPUR presses polytechnique ». (2004).
- [24] : B E Brycki, L H Kowalczyk, A Szulc. Olga. « Corrosion inhibitors, principles and recent applications ». 3, 33, (2018).
- [25] : C Fiaud, C Lemaitre, N Pebere, Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications. P 245-266. (2002).
- [26] : E Schaschl. Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers. P 28-41.
- [27] : A Y El-Etre. Corros. Sci. 45, 2485. (2003).
- [28] : M G Alvarez. Corros. Sci. 47, 1643. (2005).

CHAPITRE I GENERALITES ET RAPPEIS BIBLIOGRAPHIQUES

[29] : B Mezhoud. « Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers ». Mémoire de Magister. Université de Constantine. P14. (2011).

[30] : AEK. Khadraoui. Thèse de doctorat. Université de Blida 1. (2014).

[31] : H Girault. Electrochimie physique et analytique. Presse polytechnique et Universitaires Ramandes (2001).

[32] : N Abdulwali. Thèse de doctorat. P48. (2016).

[33] : F Kaoua, A Gaid, H Ait-Amar, A Tazairt. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur différents types d'argile kaolinitique. Bulletin de la Société chimique de France. (4), 581-588. (1987).

[34] : N SEDIRA. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. University of Souk Ahras. (2013).

[35]: S Chirani, K Diaf, A Mesli, N Chafi. Congrès National de Chimi M'sila. (2004).

[36]: M Sahin, S Bilgic, H Yilmaz. «The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums». Applied Surface Science. 195. (2002).

[37] : Y Oural, A Bouthaghan. « Effet d'un inhibiteur vert sur les processus électrochimiques d'un acier au carbone ». Mémoire de Master Université de Skikda. (2021).

[38] : Y Bentahar. Thèse de Doctorat. Université de Nice-Sophia Antipolis - UFR Sciences. (2016).

Chapitre II :

Méthodes et

conditions

expérimentales

II. Méthodes et conditions expérimentales

II.1. Matériaux d'étude

II.1.1. Matériaux

Les matériaux étudiés dans notre travail sont :

L'acier au carbone XC48 et l'aluminium 1050 (A5) de pourcentage 99.5%

Le tableau suivant regroupe les compositions chimiques de l'acier XC48 et l'aluminium A5









Tableau II.1 : Compositions chimiques de l'acier XC48 et l'aluminium A5

Eléments	Teneur	Eléments	Teneur
C	0.41794	Zn	0,07
Mn	0.73033	Mg	0,05
Si	0.24538	Cu	0,05
Mo	0.01227	Mn	0,05
P	0.01607	Fe	0,4 max
S	0.01927	Si	0,25
Ni	0.07875	Al	Reste
Fe	98.09873		
F	0.77677		

II.1.1.1. Préparation de l'électrode de travail

Le matériel utilisé pour la préparation de l'électrode de travail est regroupé dans le tableau suivant :

Tableau II.2: le matériel utilisé pour l'élaboration d'une électrode.

Matériel	Résine	Durcisseur	Fil électrique	Acier	Voltmètre	L'étain	Fer à souder	Papier abrasif
Photos								

L'acier au carbone et l'aluminium sont coupés à froid à l'aide d'une tronçonneuse sous forme d'un cylindre de diamètre **1,5 Cm** pour l'acier et carré de **0,5 Cm** pour l'aluminium. Par la suite ces échantillons sont soudés à un fil conducteur puis enrobé dans une résine.

L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant **24h** sans le toucher pour permettre à la résine de se solidifier, comme le montre la **Figure.II.1**:

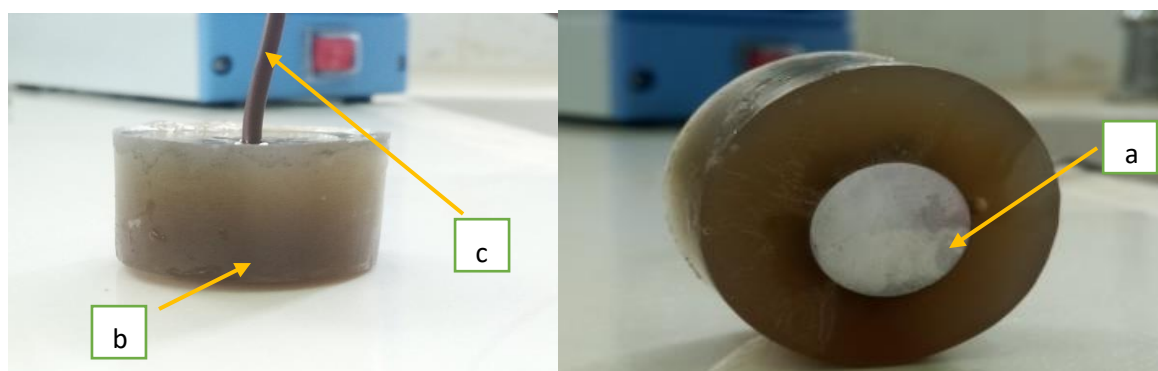


Fig. II.1: représentation de l'électrode de travail

a: métal (XC48), b: résine ; c: fil de cuivre

II.1.1.2. Préparation de la surface

Afin d'obtenir des résultats fiables reproductibles, l'échantillons subits avant chaque essai un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface au papier abrasif de granulométrie (1200-1500-2000-2500) pour avoir une surface miroir. Le polissage est établi par polisseuse (**Figure.II.2**) dans le département de mécanique université de Skikda est suivi d'un dégraissage

CHAPITRE II METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

à l'acétone et un rinçage à l'eau distillé puis un séchage sous un flux d'air pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillé et la surface d'échantillon avant les mesures.



Fig. II.2: La polisseuse

II.1.2. L'inhibiteur

R-C-N=C-R (base de SCHIFF synthétisée)

II.1.3. Milieu

La solution corrosive est une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (1M), obtenu par dilution à partir de l'acide sulfurique commercial (95-98%), comme le représente l'image suivante :

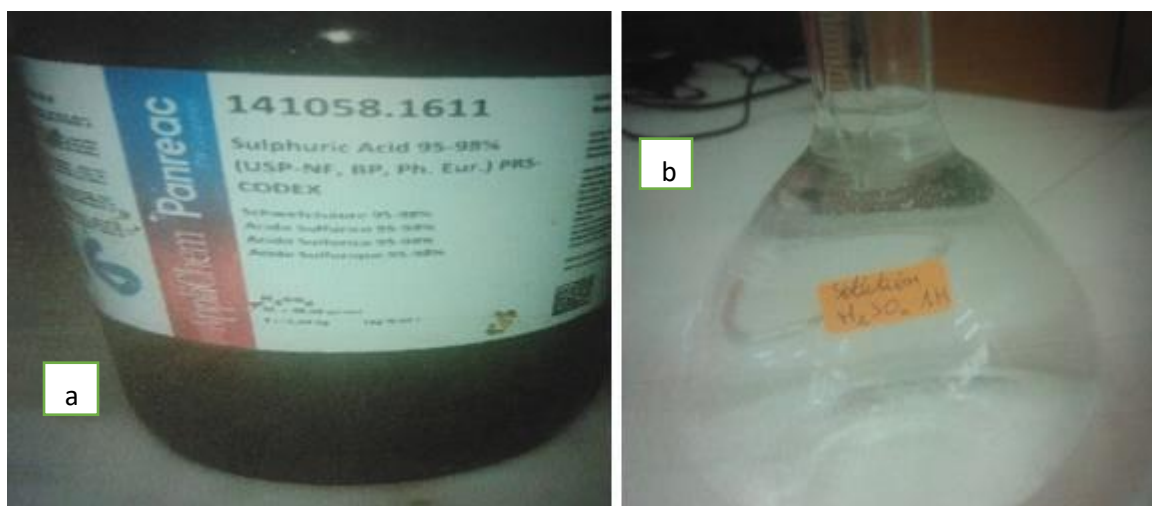


Fig. II.3: Représentation de la solution H_2SO_4 (a : commerciale, b : préparé).

II.1.4. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée dans ce travail est une cellule classique à trois électrodes contenant environ **250 ml** de la solution. L'électrode de travail est en acier (**XC48**) et **Al 1050**, la contre-électrode est une électrode de **platine** et l'électrode de référence est une électrode (**ECS**), les trois électrodes sont immergées dans une cellule d'électrolyse en verre pyrex a trois électrodes de capacité de **50 ml** de forme cylindrique continen une solution **H₂SO₄**, Les expériences sont réalisées à température ambiante.

La **figure** ci-dessous représentée les trois électrodes :

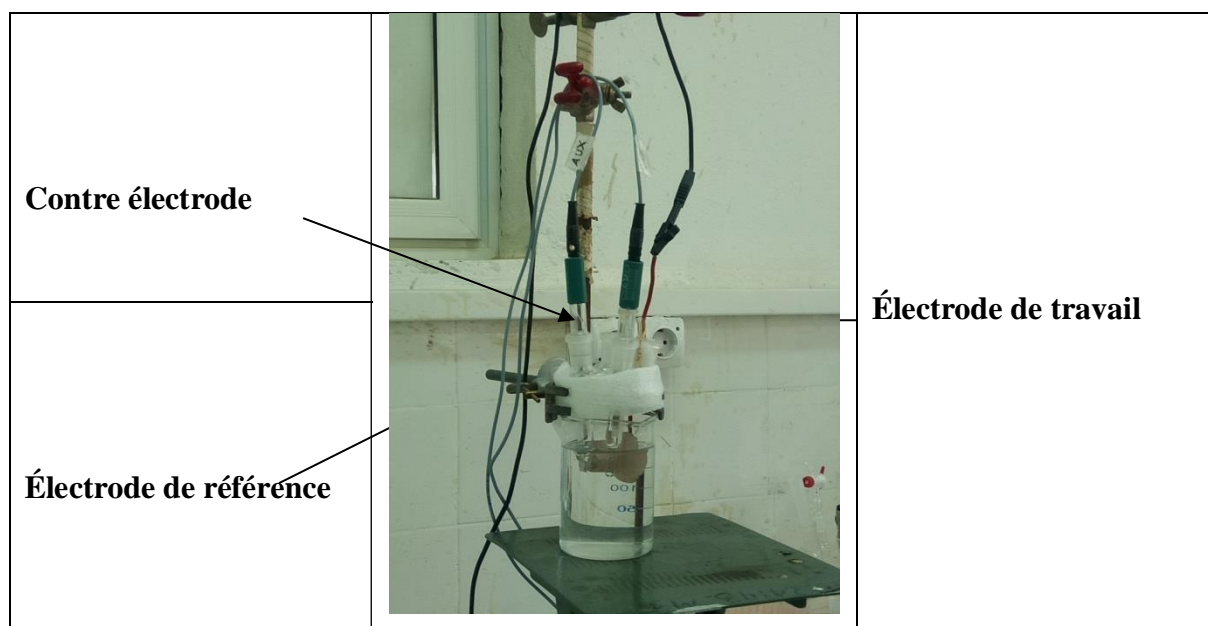


Fig.II.4: Cellule électrochimique à trois électrodes.

➤ **Electrode de travail :**

Pour réaliser l'analyse électrochimique en utilisant une électrode de travail en acier au carbone (**XC48**) ; l'aluminium **1050**

➤ **Électrode de référence :**

L'électrode de référence utilisée est une électrode (**ECS**). Elle permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.

➤ **Électrode auxiliaire :**

Assure le passage du courant électrique dans la solution (la pile) et sa mesure. Elle est usuellement en **platine**.

II.1.5. Montage électrochimique

L'étude électrochimique a été réalisée dans le laboratoire de recherche à l'université de Guelma (LAIGM). La chaîne électrochimique comprend un potentiostat /galvanostat 273A EG&G PAR de la société Princeton appliedresearch (PAR) et une unité de traitement informatique comprenant un microordinateur PC doté d'un logiciel « power suite software » permettant de calculer les paramètres électrochimiques et une cellule d'électrolyse citée page 28. Le schéma de la chaîne électrochimique est donné dans la Figure II.5 :

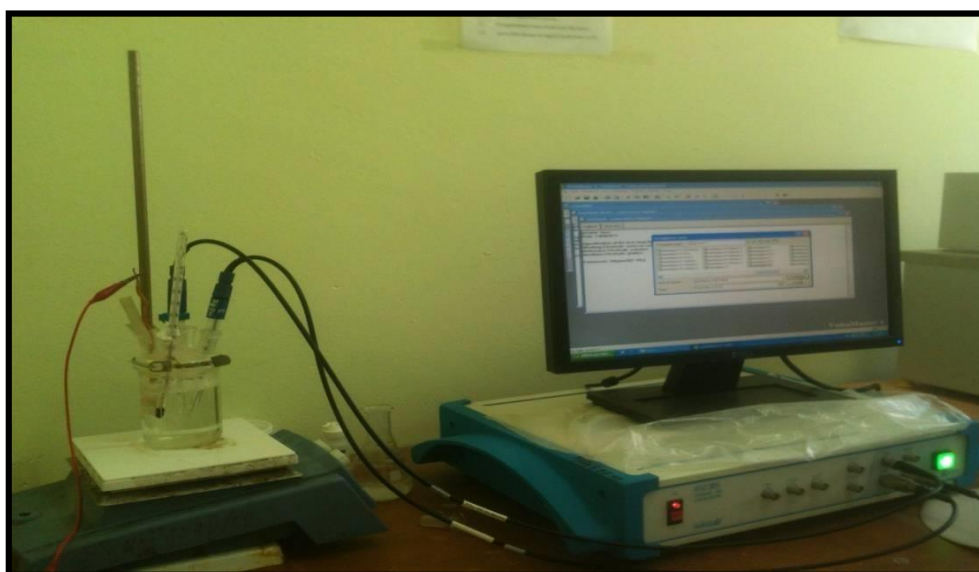


Fig. II.5: La chaîne de corrosion électrochimique

II.1.6. Condition d'essais

Les conditions de travail sont établies dans le tableau suivant :

Tableau II.3: Les paramètres d'essais électrochimiques

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Valeurs pour XC48	Valeurs pour Al
Techniques de polarisation	Potentiel 0	-500(mV)	-800 (mV)
	Potentiel 1	-100(mV)	-200 (mV)
	Vitesse de balayage de potentiel	10 (mV/S)	10 (mV/S)
	Courant Max		
	Courant Min	50 (mV) -50 (mV)	50 (mV) -50 (mV)
Spectroscopie d'impédance	Gamme de fréquence	50 KHz - 100MHz	50 KHz - 100MHz
	Potentiel	Frée(mV)	Frée(mV)

II.2. Méthodes d'études

II.2.1. Les méthodes électrochimiques

II.2.1.1. Méthode stationnaire

A) Les courbes de polarisation

Les courbes intensité-potentiel ($i = f(T)$) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles, modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode.

CHAPITRE II METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant, **Log (i)** exprimé en **A/cm²**, en fonction du potentiel appliqué **E**, exprimé en **mV/ (ECS)**.

Dans notre cas, nous avons effectué un balayage en potentiel de **-500mV** à **-100mV** pour l'**acier C48** et de **-800mV** à **-200mV** pour l'**aluminium** par rapport au potentiel de corrosion, à une vitesse de balayage de **10mV/s**.

La courbe de polarisation d'un métal dans un électrolyte présente deux branches : la branche anodique et la branche cathodique qui sont représentées dans la (**Figure II.6**).

Une branche anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydation : $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ corrosion du métal par exemple.

Une branche cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction : $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ réduction de l'oxygène dissous par exemple.

La densité de courant est négative dans le domaine cathodique, elle correspond à une réaction de réduction, dans le domaine anodique, la densité de courant correspond à une réaction d'oxydation, elle est positive.

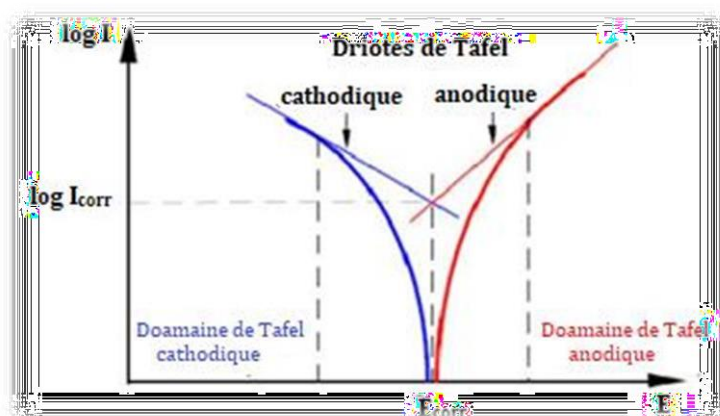


Fig. II.6 : courbe de polarisation $i=f(E)$ [1]

B) Mesure de la résistance de polarisation (R_p)

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe de polarisation $i=f(E)$, au voisinage de E_{corr} . C'est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en Ω/cm^2 . Elle est définie par la formule de « stern et Geary » [2]

$$R_p = \Delta E/\Delta I = \frac{B_a \cdot B_c}{2,3(B_a + B_c)} I_{corr} = K/I_{corr} \quad (II.1)$$

Ba.Bc sont respectivement les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique, tandis que **R_p** est définie comme la tangente de la courbe de polarisation au potentiel de corrosion. La résistance de polarisation **R_p** est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion.

La mesure de la résistance de polarisation consiste à tracer les courbes intensité-potentiel au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon concerné comme le montre la (**Figure.II.7**), en faisant un balayage du potentiel de quelque millivolt autour du potentiel d'abandon. Au voisinage du potentiel d'abandon, on peut assimiler la courbe **i= f (E)** à une droite [1]

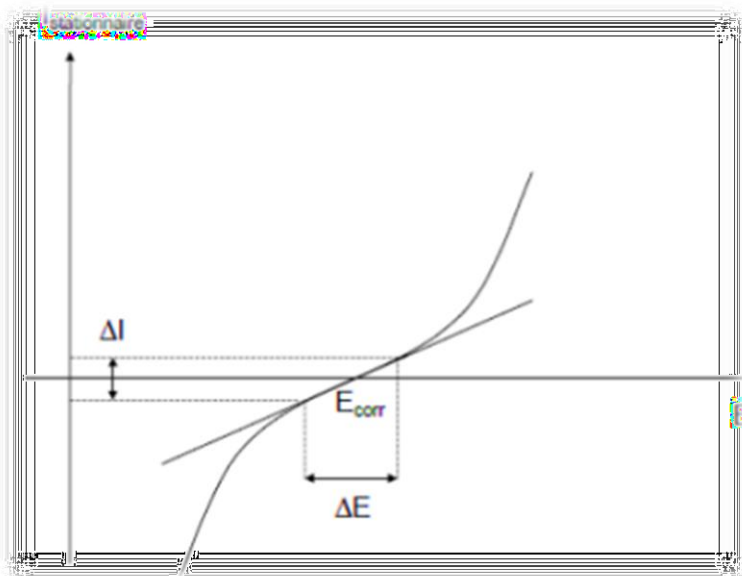


Figure II.7: Détermination de la résistance de polarisation [3].

II.2.1.2. Méthode transitoire

A) La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (**SIE**) est une méthode traduisant la fonction de transfert expérimentale reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondant **Figure II.8** représente le principe de la (**SIE**).

Cette méthode permet de séparer et/ou d'identifier les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques élémentaires se déroulant à l'interface métal-solution [4], notamment par leur temps de relaxation. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [5]. Cette technique

d'analyse est largement répandue dans différents secteurs de recherche notamment en génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique [6].

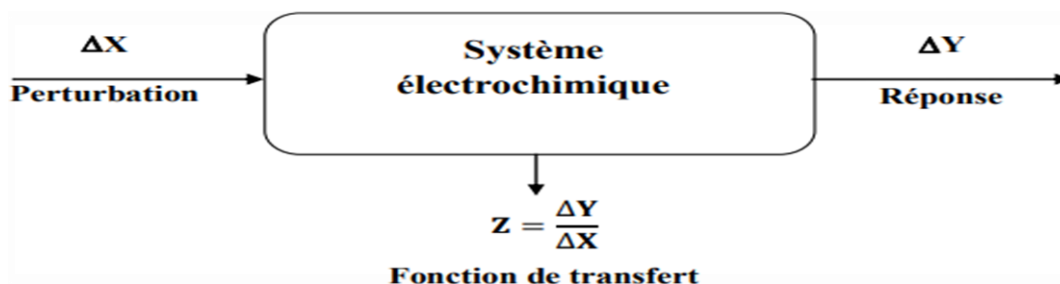


Fig.II.8: Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique [7].

Les mesure d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe comme il est monté dans la figure suivante.

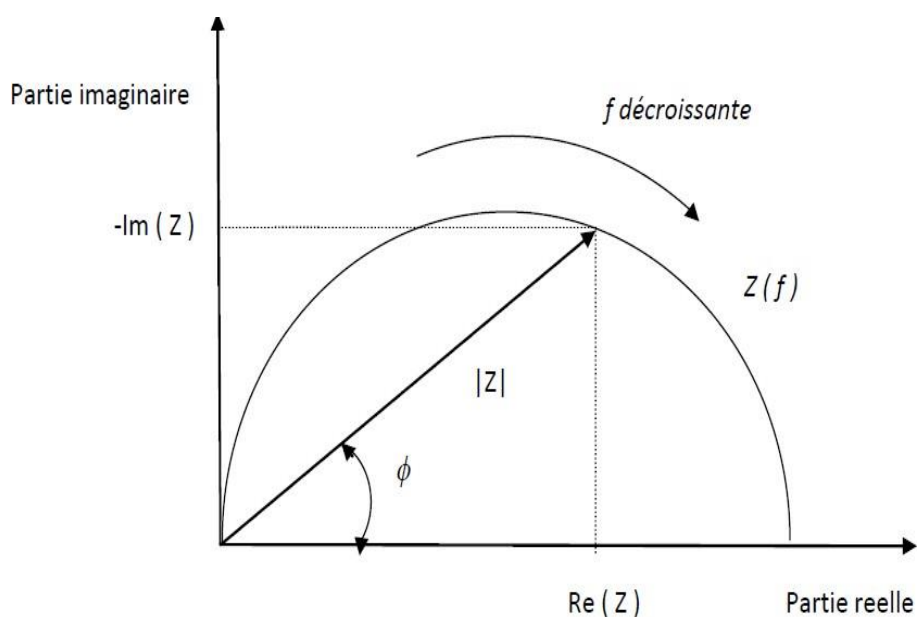


Fig. II.9: Diagramme de Nyquist [8].

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain, nombre d'élément simples [8].

II.2.1.3. Détermination de la vitesse de corrosion

Comme pour tous les cas d'utilisation de matériaux en milieu agressif, le problème majeur reste celui de l'évaluation de la vitesse de corrosion, qui n'est jamais aisée. Il est bien clair que la notion de vitesse de corrosion n'a de sens que si le phénomène de corrosion concerne la totalité de la surface métallique de manière uniforme (corrosion généralisée).

La vitesse de cette attaque est reliée aux éléments suivants [9]:

- **La composition chimique** : Nature et proportions les constituants fondamentaux, des éléments d'addition et des impuretés ;
- **La microstructure** : Grosseur des grains, nombre de phases présentes et composition de chacune de celles-ci, les défauts de structure ;
- **Les caractéristiques technologiques** : Méthodes de préparation et de traitement, condition de stockage, transport ;
- **Etat et traitement de surface** : pièce travaillée ou (brute), rugosité, couche protectrice, naturelle, film de protection temporaire, etc.

Deux méthodes peuvent être employées pour mesure les vitesses de corrosion : les méthodes électrochimiques sont des mesures directes, tandis que les méthodes gravimétriques (perte de masse et d'épaisseur) sont des méthodes indirectes.

II.2.2. Méthodes d'analyses

A) 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 [10]. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant le composé sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [11] :

- 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}).

B) 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 [12].

C) Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres **RMN1H** des ligands et des complexes ont été obtenus en utilisant le diméthyle 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 protons. Les atomes de **1H**, **13C**, **19F** et **31P** sont les plus étudiés.

L'absorption de l'énergie par le proton se traduit par un signal de résonance (le déplacement chimique, exprimé en **ppm** (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 [13].

References bibliographies

- [1]: H Uhlig. Corrosion and corrosion control. New York:john wiley & sons, inc, P 464 Isbn . (1971)
- [2]: M Stern, A L Geary. Electrochemical polarization i: a theoretical analysis of the slop of polarization curves. Journal of the electrochemical society, 104, 1. (1957).
- [3]: Yousfi Hanane, Bourahla Souaad. Etude des inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier ordinaire en milieu agressif. Mémoire de master. Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj. 2020.
- [4]: T Monsempès. Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France. (2000).
- [5]: C Ribaut. Thèse de Doctorat Université Toulouse III-Paul Sabatier, France. (2008).
- [6]: E Aglzim. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincare Nancy 1, France. (2009).
- [7]: W Berkani, B Hachmaoui. Modélisation des spectres d'impédance électrochimique par circuits électriques équivalents. Application à la cémentation du cadmium sur électrode à disque tournant. Projet de Fin d'Etudes Mémoire de Master. Université Abd Alrahman Mira Bejaia. (2014)
- [8]: S KHERRAF. Thèse de doctorat, Université 20Aout 1955-Skikda. (2017).
- [9]: L Joubert. Thèse de doctorat, université de Lyon. (2004).
- [10]: R J H Clark, R E Hester, Spectroscopy for Surface Science, New York. (1998).
- [11]: A Lecloux, Edition Springer-Verlag, Berlin. (1981).
- [12] : R A Rikouh. Thèse de doctorat. Université de Ferhat Abbas Sétif 1. (2020).
- [13] : P Arnaud, Chimie Organique. Chimie Inorganique 17ème Edition C. Dunod. (2004).

Chapitre III:

Résultats et discisions

III. Résultats et discussions

III.1. Etude électrochimique

III.1.1. Courbe de polarisation

Les courbes de polarisation permettent d'obtenir un grand nombre de renseignements qualitatifs sur le comportement d'un métal plongé dans un milieu donné, en particulier son aptitude à la corrosion ou la passivation. La forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs (température, agitation, pH,...). La densité du courant mesurée en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail, permet de tracer une courbe de polarisation qui donne des informations sur l'électrode. Le calcul de I_{corr} et $E_{(i=0)}$ est effectué par extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique vers le potentiel, le point d'intersection nous donne directement ; I_{corr} , $E_{(i=0)}$ pente de Tafel anodique et cathodique (**Ba**) et (**Bc**).

Les résultats obtenus sur l'acier au carbone XC48 et l'Aluminium dans un milieu acide (H_2SO_4 1M) sont regroupés dans les tableaux (III.1 ; III.2)

Tableau III.1 : paramètres électrochimiques de l'acier au Carbone XC48 dans H_2SO_4 1M

Acier au carbone	E_{corr} (mV) ECS	I_{corr} (A/cm ²)	R_p (ohm.cm ²)	B_a (V/dec)	B_c (V/dec)
H_2SO_4 (1M)	-300,179	104 727,416	0,64	293,0	329,3

Tableau III.2 : paramètres électrochimiques de l'Aluminium dans 1M de H_2SO_4

Aluminium	E_{corr} (mV) ECS	I_{corr} (A/cm ²)	R_p (ohm.cm ²)	B_a (V/dec)	B_c (V/dec)
H_2SO_4 (1M)	-556,847	53,633	686	145,4	199,6

Les courbes de polarisation de l'acier au carbone XC48 et l'Al 1050 dans un milieu acide en l'absence de l'inhibiteur est présentée dans la figure III.1

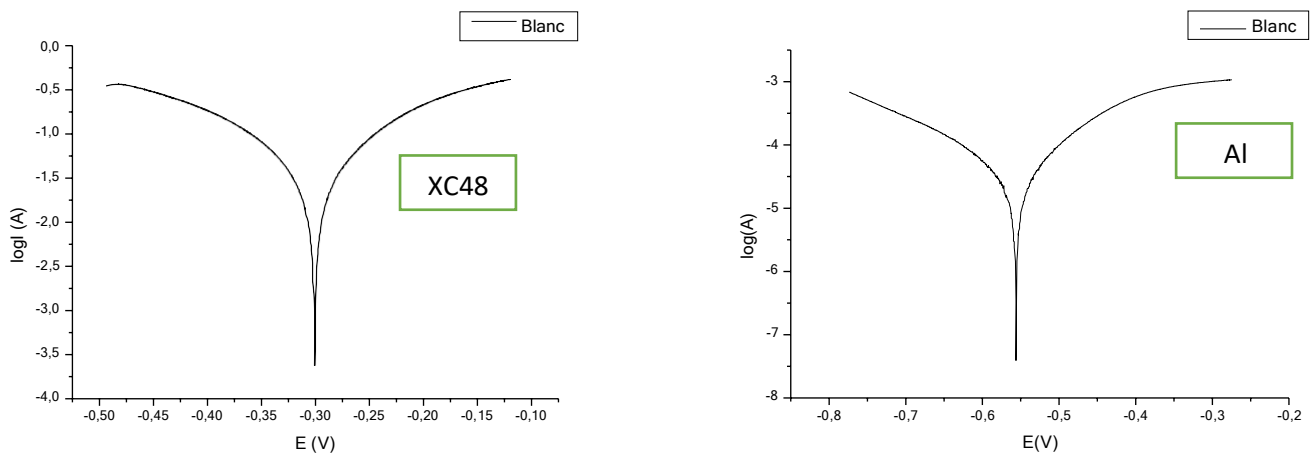


Fig. III.1 : Courbe de polarisation de l'acier au Carbone XC48 et l'Aluminium dans 1M de H_2SO_4 sans inhibiteur

L'allure générale des courbes permet de distinguer deux domaines distincts pour les deux métaux :

- Domaine cathodique correspond à une réaction de réduction des ions H^+ avec dégagement d'hydrogène ;
- Domaine anodique dû à la dissolution du métal.

La surface métallique se dégrade avec la durée d'exposition en milieu acide.

D'après les résultats obtenus nous remarquons que l'acier XC48 a une très faible résistance à la corrosion (**0,64 ohm**) par rapport à l'Al 1050 qui est de (**686 ohm**) dans H_2SO_4 1M.

Pour remédier à cela nous allons tester une nouvelle dérivée d'une base de SCHIFF

Dans un premier temps il convient de le caractériser, de manière à déterminer sa nature (anodique, cathodique, mixte) et son mécanisme de formation.

III.2. Evaluation de la corrosion de l'acier au Carbone et l'Aluminium sous l'influence de concentration

III.2.1. Les courbes de polarisation

Dans ce travail, nous essayons de déterminer le meilleur taux d'inhibition pris à différentes concentrations à température ambiante.

Le pouvoir protecteur de l'inhibiteur peut être calculé à partir de la relation (I.10) dans le premier chapitre.

Les paramètres électrochimiques sont indiqués dans les **Tableaux (III.3; III.4)**.

Tableau III.3 : Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'acier au Carbone XC48 dans 1M de H₂SO₄ sans et avec inhibiteur à différentes concentrations

	E _{corr} (mV)	I _{corr} (A/cm ²)	Rp (ohm.cm ²)	B _a (mV/dec)	B _c (mV/dec)	Θ	E (%)	V mm.an ⁻¹
Blanc	-300,179	104727,416	0,429	293,0	329,3	0	0	11,3534
100	-300,353	55781,659	0,452	104,8	127,5	0,4673	46,73	6,0384
200	-304,356	29704,880	0,641	74,3	91,3	0,7163	71,63	3,24143
300	-317,325	28572,695	0,787	104,9	146,9	0,7271	72,71	3,11798
400	-307,266	20054,418	0,922	71,6	89,5	0,8085	80,85	2,18192
500	-312,386	39811,480	0,574	79,5	135,8	0,6198	61,98	3,36483

Tableau III.4 : Efficacités inhibitrices et paramètres électrochimiques de l'Aluminium dans 1M de H₂SO₄ sans et avec inhibiteur à différentes concentrations

	E _{corr} (mV)	I _{corr} (A/cm ²)	Rp (ohm.cm ²)	B _a (mV/dec)	B _c (mV/dec)	Θ	E (%)	V mm.an ⁻¹
Blanc	-555,7	55,11	714	146,4	203,4	0	0	2,395
20	-473,57	32,837	770	92,1	224	0,4041	40,41	1.427
30	-500	27,209	871	74,9	123,4	0,506	50,60	1.185
40	-531,44	9,59	1202	71,6	56,3	0,8259	82,59	0.428
50	-551,870	28,414	785	110	113,6	0,4844	40,44	1,15

Le tracé des courbes de polarisation, sont représentées dans la **Figure.III.2**

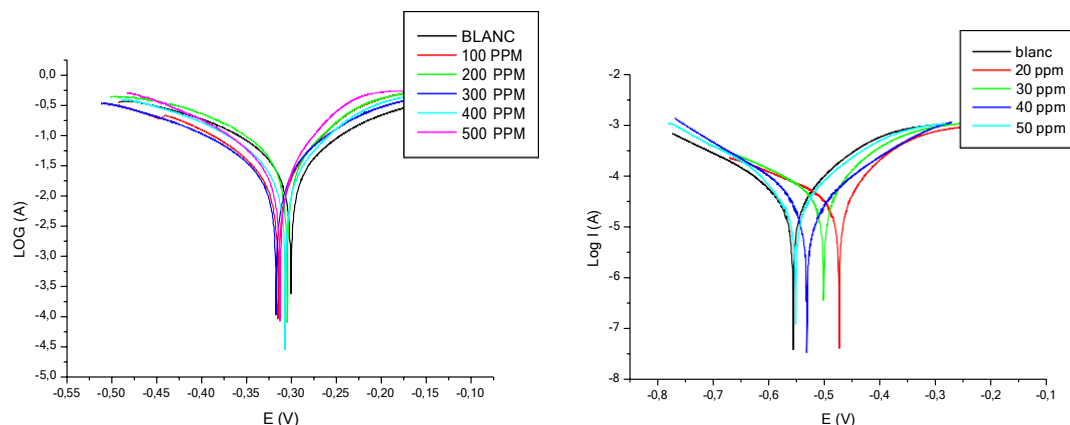
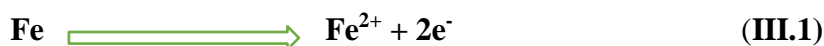


Fig. III.2 : courbe de polarisation de l'acier au Carbone XC48 et l'Aluminium dans 1M de H₂SO₄ sans et avec inhibiteur à différentes concentrations

Ces courbes de polarisation montrent que les réaction anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout e l'inhibiteur à la solution (H₂SO₄ 1M), cela induit la diminution de courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction :



Et la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction de proton :



D'après les résultats obtenus nous pouvons déduire que :

- La densité de courant de corrosion **I_{corr}** diminue au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur croit. Cette diminution peut être due à l'adsorption métal /solution [1].
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteints des valeurs maximales de **80,85 % pour l'acier** et **82,59%** pour l'aluminium respectivement pour une concentration de **400ppm** et **40ppm**.
- Au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente la vitesse de corrosion diminue jusqu'à **2,18192 mm.an⁻¹ pour l'acier** et **0.428 mm.an⁻¹ pour l'Aluminium**
- Le changement irrégulier de **βa** et **βc** indique la nature d'inhibiteur est mixte [2].
- L'addition de l'inhibiteur modifie légèrement les valeurs de **E_{corr}**.

- Si le changement dans le potentiel E_{corr} est supérieure que 85 mV le composé chimique peut être désigné comme un inhibiteur de type anodique ou cathodique mais si $E_{corr} < 85\text{ mV}$ la nature d'inhibiteur est mixte. Dans notre cas le déplacement maximal est $82,7\text{mV}$ pour l'aluminium et $17,146$ pour l'acier qui sont inférieurs à 85 mV , ce qui suggère que l'inhibiteurs est de type mixte pour les deux métaux [3].

L'évolution du courant de corrosion et la résistance de polarisation en fonction de la concentration de l'inhibiteur sont représentées respectivement dans les **Figure III.3 ; III.4**

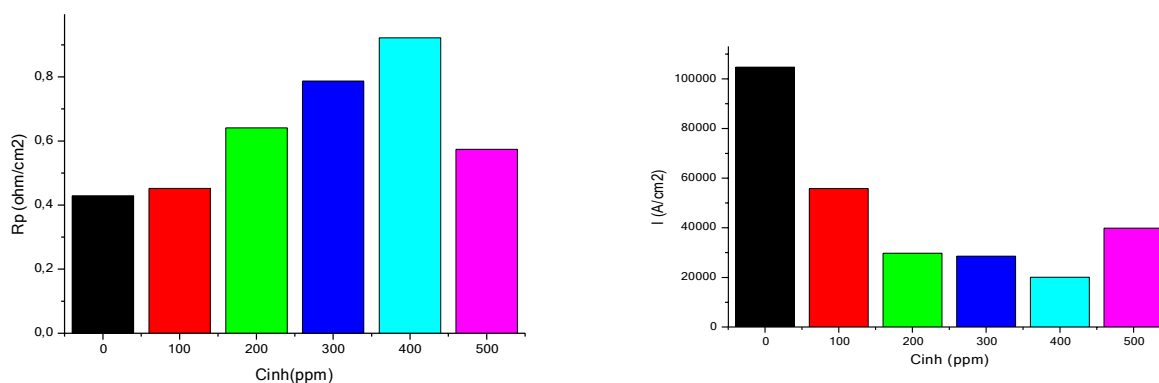


Fig.III.3 : variation du courant de la corrosion et de la résistance de polarisation de l'acier au Carbone XC48 dans 1M de H_2SO_4 à différentes concentrations de l'inhibiteur

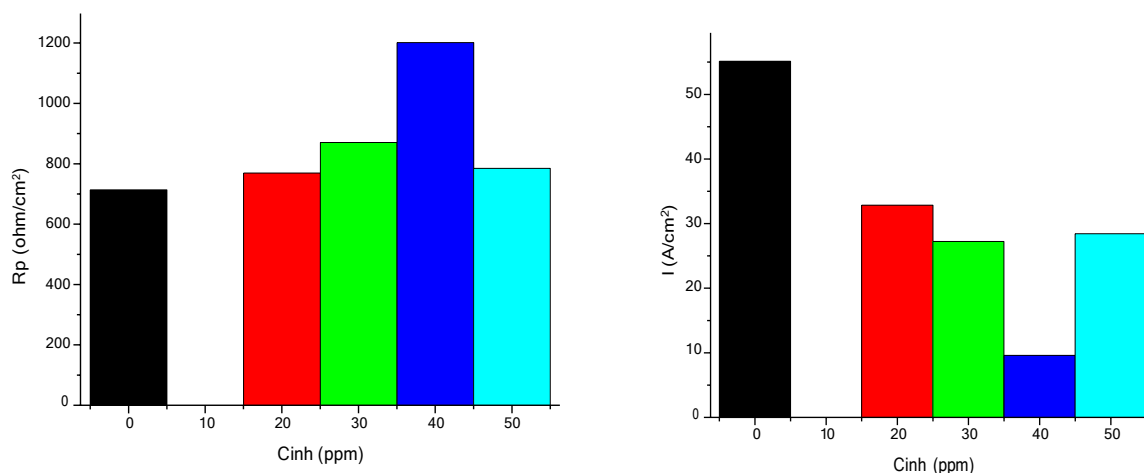


Fig.III.4 : variation du courant de la corrosion et de la résistance de polarisation de l'Aluminium dans 1M de H_2SO_4 différents concentrations de l'inhibiteur

La résistance de polarisation est nettement plus élevée lorsque la concentration en inhibiteur augmente. Ces résultats sont en accord avec la diminution de la densité de courant observée sur les courbes de polarisation.

La diminution de I_{corr} et l'augmentation de R_p sont principalement dues à la diminution de l'attaque de SO_4^{2-} à la surface de l'acier et l'Aluminium.

D'après les résultats obtenus nous pouvons déduire que :

Pour la résistance de polarisation :

- la résistance de polarisation augmente avec l'augmentation de la concentration, elle atteint une valeur maximale de **0.922 ohm.cm²** pour une concentration de **400 ppm** pour l'acier au carbone **XC48** et **1202 ohm.cm²** pour une concentration **40 ppm** pour l'aluminium

Pour la variation du courant :

- La variation du courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration.
- La valeur minimale du courant est observée pour les concentrations optimales

III.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

Les courbes d'impédances électrochimiques de l'Acier XC48 et l'Aluminium sont représentées dans les **Figure (III.5, III.6) :**

✚ Pour XC48 :

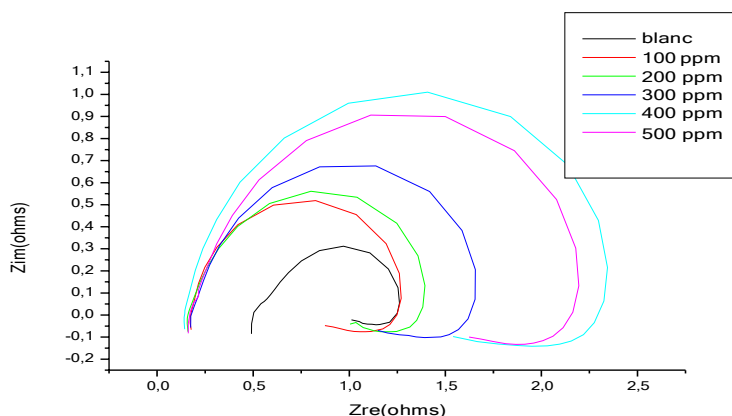


Fig.III.5 : Diagramme de Nyquist de l'acier au Carbone **XC48** dans **1M** de **H₂SO₄** en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur.

✚ Pour l'Aluminium :

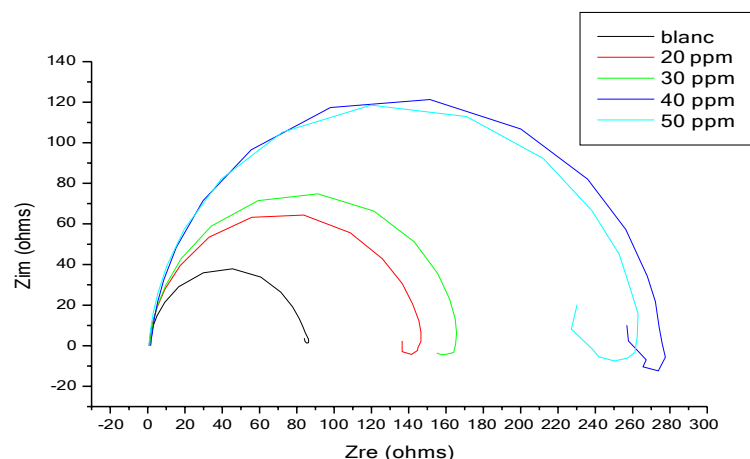


Fig.III.6 : Diagramme de Nyquist de l'Aluminium dans 1M de H_2SO_4 en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur.

Les diagrammes d'impédance obtenus en présence d'inhibiteurs sont constitués d'une seule boucle capacitive. Ces diagrammes sont comparables à celui obtenu en milieu sans inhibiteur, ce qui indique que, le processus de corrosion a été contrôlé par un seul phénomène qui est le transfert de charge

Par ailleurs, les représentations de Nyquist obtenues ne sont pas des demi-cercles parfaits, cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale, due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode de travail. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches d'oxydes [4,5].

Nous observons que la taille de la boucle augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur ce qui confirme la formation d'une couche protectrice [6]. La plus grande boucle est obtenue pour la concentration **400 ppm** pour XC48 et **40 ppm** pour l'Aluminium, ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation.

III.3. Isotherme d'adsorption

L'inhibiteur de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliqué par leurs adsorptions. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorptions à savoir, l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Elle dépend de la charge du métal, de la nature de la structure chimique des produits organiques et du type d'électrolyte. Il est généralement

admis, que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électron entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales vacants « d » de la surface du métal permettant de former des liaisons de coordination. Le transfert d'électron se fait avec les orbitales des molécules organiques ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π .

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

Durant cette étude, les différentes isothermes **Langmuir**, **Temkin**, **Frumkin** et **Freundlich**, ont été étudié afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

Les **Figures (III.7; III.8)**. Selon ces isothermes, Θ est relié à la concentration d'inhibiteur (C_{inh}) par les équations suivantes [7] :

$$C_{inh} / \Theta = (1/k) + C_{inh} \quad \text{isotherme de Langmuir} \quad \text{(III.3)}$$

$$K C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad \text{Isotherme de Temkin} \quad \text{(III.4)}$$

$$\ln \left(\frac{\theta}{c(1-\theta)} \right) = \ln K + 2a\theta \quad \text{Isotherme de Frumkin} \quad \text{(III.5)}$$

$$\ln \Theta = \ln K + \alpha \ln C \quad \text{Isotherme de Freundlich} \quad \text{(III.6)}$$

Les **Tableaux** ci-dessous (**III.5**, **III.6**) regroupent les valeurs des paramètres nécessaires pour tracer les isothermes d'adsorption de **Langmuir**, **Temkin**, **Frumkin** **Freundlich** qui montré dans les **Figures (III.7; III.8)** suivantes :

Tableau III.5: les paramètres nécessaires pour tracer les isothermes d'adsorption (**Langmuir, Freundlich, Tumkin, et Frumkin**) pour l'acier au Carbone **XC48** dans **1M** de **H₂SO₄**

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		Isotherme de Tumkin		Isotherme de Frumkin	
C _{inh} (ppm)	Θ	C _{inh} /Θ	Log C	Log Θ	C _{inh} (ppm)	Ln(Θ/C(1-Θ))	Ln C	Θ
0	0	/	/	/	0	/	/	0
100	0,4673	0,2139	-1	-0,3304	100	0,9120	-2,3025	0,4673
200	0,7163	0,2792	-0,6989	-0,1449	200	0,0159	-1,6094	0,7163
300	0,7271	0,4125	-0,5228	-0,1384	300	-0,4133	-1,2039	0,7271
400	0,8085	0,4947	-0,3979	-0,0923	400	-0,9491	-0,9162	0,8085
500	0,6198	0,8067	-0,3010	-0,2077	500	-0,7522	-0,6931	0,6198

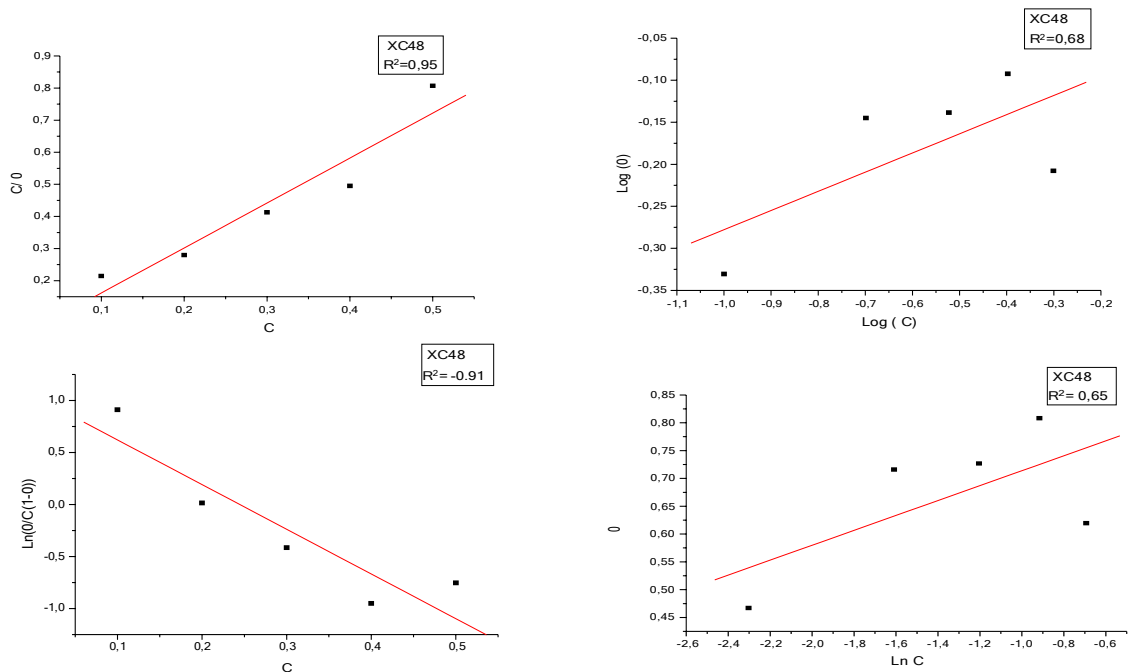


Fig. III.7 : Les traces des isothermes d'adsorption (**Langmuir, Freundlich, Tumkin, et Frumkin**) pour l'acier au Carbone **XC48** dans **1M** de **H₂SO₄**

Tableau III.6 : les paramètres nécessaires pour tracer les isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Tumkin, et Frumkin) pour l'aluminium dans 1M de H₂SO₄ sans et avec inhibiteur

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		Isotherme de Tumkin		Isotherme de Frumkin	
C _{inh} (ppm)	Θ	C/Θ	Log C	Log Θ	C _{inh} (ppm)	Ln(Θ/C(1-Θ))	Ln C	Θ
0	0	/	/	/	0	/	/	0
20	0,4041	0,0494	-1,6989	-0,3935	20	3,5236	-3,9120	0,4041
30	0,5060	0,0592	-1,5228	-0,2958	30	3,5305	-3,5065	0,5060
40	0,8259	0,0484	-1,3979	-0,0830	40	4,7757	-3,2188	0,8259
50	0,4844	0,1032	-1,3010	-0,3147	50	2,9333	-2,9957	0,4844

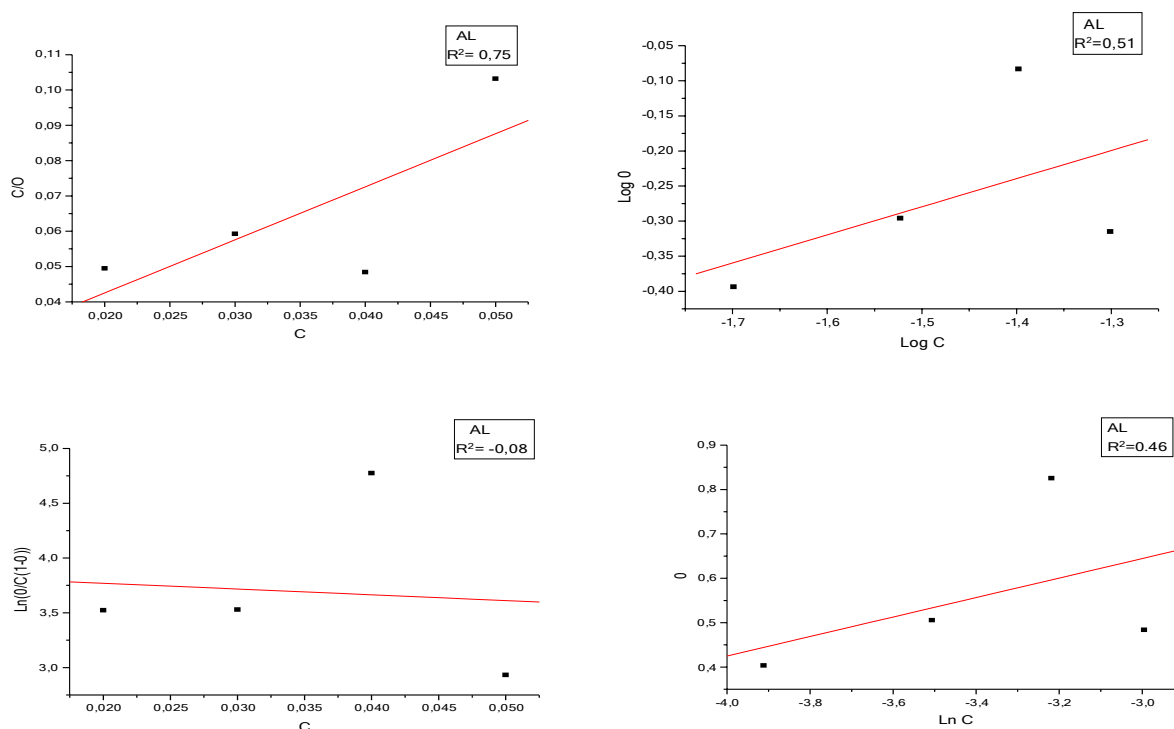


Fig. III.8 : Les traces des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Tumkin, et Frumkin) pour l'aluminium dans 1M de H₂SO₄ sans et avec inhibiteur

L'analyse de ces figures montre que la variation du rapport (C_{inh} / θ) est fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire. Ce qui indique que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface des matériaux étudiés en milieu H_2SO_4 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique limitant l'accès de l'électrolyte. Les coefficients de corrélation pour les isothermes de Langmuir (R^2) sont proches de 1, confirmant la validité du modèle choisi pour les deux métaux.

Les grandeurs thermodynamiques obtenues à partir des isothermes d'adsorption de Langmuir sont regroupées dans le **Tableau (III.7, 8)**.

Les valeurs des constantes d'adsorption sont calculées à partir de la valeur de l'intersection de la courbe $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$ avec l'axe des ordonnées. Les valeurs de ΔG_{ads} sont calculées à l'aide de l'équation suivante

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

R : Constante des gaz parfaits

T : Température

55,5 : Concentration de l'eau en solution ($mol.l^{-1}$) [8,9]

Les tableaux suivants affichent les constantes d'adsorption (K_{ads}) de l'Acier XC48 et l'Aluminium

Tableau.III.7 : Valeurs de la constante d'adsorption (K_{ads}) et de l'énergie d'adsorption calculées pour l'inhibiteur de l'isotherme de Langmuir pour XC48.

Inhibiteurs	K	ΔG_{ads} (KJ/mol)
R-C-N=N-C-R	12238,21	-33,254

Tableau III.8 : Valeurs de la constante d'adsorption (K_{ads}) et de l'énergie d'adsorption calculées pour l'inhibiteur de l'isotherme de **Langmuir** pour **AL**.

Inhibiteurs	K	ΔG_{ads} (KJ/mol)
R-C-N=N-C-R	20729,85	-34,559

Plusieurs chercheurs pensent que les valeurs de ΔG_{ads} proches de **-20 KJ /mol** ou moins négatives, sont liées aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (**physisorption**), alors que celles voisines de **-40 KJ /mol** ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes (**chemisorption**) [10,11]. Dans notre cas, on peut remarquer que les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption pour notre composé sont comprise entre **-20 KJ / mol et 40 KJ/mol**. Cette valeur indique que la molécule testée s'adsorbe à la surface métallique par des interactions physique et chimique au même temps.

Références bibliographies

- [1]: H hazwan, M Jain Kassim, N NRazali, N H Dahon, D Nasshorudin. *Arabian Journal of Chemistry*. 9-1, 616-624. (2016).
- [2]: K P VinodKumary, M SankaraNarayana Pillai 2, G RexinThusnavis, *J Mater. Sci. Technol.* 27-12, 1143-1149. (2011).
- [3]: N Chaubeya, Savita, V Singh a, M A Quraishi. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. 22, 38–44. (2017).
- [4]: N Soltani, N Tavakkoli, M Khayatkashani, M R Jalali, A Mosavizade. Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves. *Corrosion Science*. 62, 122- 135. (2012).
- [5]: P B Raja, A A Rahim, H Osman, K Awang. Inhibitive effect of *Xylopias ferruginea* extract on the corrosion of mild steel in 1M HCl medium. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 18, 413-418. (2011).
- [6]: K morakchi, A Hamel, A Zazoua, R Kherrat *Revue des Energies renouvelables*. 11-3, 357-362. (2008).
- [7]: H Moreirart R. De Levie. *J. Electroanal. Chem.* 353. (1971).
- [8]: D Wang, L Gao, D Zhang, D Yang, H Wang, T Lin. Experimental and theoretical investigation on corrosion inhibition of AA5052 aluminium alloy by L-cysteine in alkaline solution. *Materials Chemistry and Physics*. 169. (2016).
- [9]: K F Khaled, M M Al-Qahtani. The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution. Chemical, electrochemical and theoretical studies, *Materials Chemistry and Physics*. 113. (2009).
- [10]: M Gopiraman., P Sakunthala, D Kesavan, V Alexramani, I Kim, S N and Sulochana. An investigation of mild carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by environment friendly green inhibitors. *Journal of Coatings Technology and Research*. 9, (2012).
- [11]: X Liu, P C Okafor, B Jiang, H Hu, Y Zheng. Electrochemical Study on the Inhibition Effect of Phenanthroline and Its Cobalt Complex as Corrosion Inhibitors for Mild Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 24, (2015).

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons étudié l'efficacité inhibitrice et l'évaluation du pouvoir protecteur d'inhibiteur organique de la drivée de base de **SCHIFF** pour deux substituants **l'acier au carbone XC48** et **l'aluminium** dans le milieu acide sulfurique **H₂SO₄ 1M**.

Pour atteindre ces objectifs nous avons effectué au niveau du laboratoire une série de mesures électrochimiques : la courbe de polarisation **E= f log (i)** ; l'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion de **l'acier XC48** et **l'Aluminium** ainsi que d'autre paramètres électrochimique tels que la résistance de polarisation, l'efficacité inhibitrice, et l'isotherme d'adsorption.

Tout d'abord nous avons étudié le comportement de l'acier dans le milieu sulfurique seul, les résultats obtenus montrent que **l'acier XC48** à une très faible résistance contrairement à la grande résistance de **l'aluminium** à la corrosion dans **H₂SO₄ 1M**.

Nous avons étudié également, l'effet de la concentration de l'inhibiteur, et le mode d'action du composé. Les résultats obtenus, montrent que :

- La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de l'efficacité inhibitrice.
- Inhibiteur mixte avec les meilleures concentrations **400 ppm** et **40 ppm** qui donne des bons rendements **80.85%** et **82.59%** pour **l'acier C48** et **l'aluminium** respectivement
- Les courbes de polarisation, montrent que la base de **SCHIFF** est un inhibiteur mixte l'inhibiteur d'adsorbe sur la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir.
- La charge de l'enthalpie (**ΔG**) reflète la nature exothermique et la spontanéité du processus d'adsorption sur la surface de **XC48** et **l'aluminium**.

Résumé

L'objectif de notre travail est de tester l'efficacité inhibitrice d'un nouveau composé de base de **SCHIFF** (synthétisé) sur l'acier au Carbone **XC-48** et l'aluminium **Al 1050** dans un milieu acide (**H₂SO₄ 1M**), par des méthodes électrochimiques.

Les résultats obtenus montrent que la substance étudiée agit comme inhibiteur mixte et son efficacité inhibitrice atteint **80.85%** et **82.59%** pour l'acier **XC48** et l'aluminium avec des concentrations de **400 ppm** et **40 ppm** respectivement.

L'adsorption de ce dernier sur la surface de l'acier **XC48** et l'aluminium se fait selon l'isotherme de **Langmuir**, et Les données thermodynamiques obtenues montrent que cet inhibiteur s'adsorbe à la surface métallique par des interactions physique et chimique en même temps.

Mots clés : base de **SCHIFF**, inhibiteur, Acier, Aluminium, électrochimique.

Abstract

The aim of our work is to test the inhibitory efficiency of a new **SCHIFF** base compound (synthesized) on **XC-48 carbon steel** and **Al 1050 aluminum** in an acid medium (**H₂SO₄ 1M**), using electrochemical methods.

The results obtained show that the substance studied acts as a mixed inhibitor, with inhibitory efficiencies reaching **80.85%** and **82.59%** for **XC48 steel** and **aluminum** at concentrations of **400 ppm** and **40 ppm** respectively.

The adsorption of the latter on the surface of **XC48 steel** and **aluminum** occurs according to the Langmuir isotherm, and the thermodynamic data obtained show that this inhibitor adsorbs to the metal surface by physical and chemical interactions at the same time.

Key words: **SCHIFF** base, inhibitor, steel, aluminum, electrochemical.

المخلص

الهدف من عملنا هو اختبار الكفاءة المثبطة لمركب جديد من قاعدة شيف على الكربون الصلب XC48 والالمنيوم Al1050 في وسط حمضي H₂SO₄ 1M بالطرق الكهروكيميائية .

أظهرت النتائج أن المادة المدروسة تعمل كمثبط مختلط وأن كفاءتها التثبيطية تصل إلى 80.85% و 80.59% للصلب XC48 والالمنيوم بتركيز 400 جزء من المليون و 40 جزء من المليون على التوالي.

ينم امتصاص هذا الأخير على سطح الصلب XC48 و الالمنيوم وفقا لميزان Langmuir، وتظهر البيانات الديناميكية الحرارية التي تم الحصول عليها أن هذا المثبط يتم امتصاص على سطح المعادن من خلال التفاعلات الفيزيائية والكيميائية في نفس الوقت.

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيف، مثبط، فولاذ، ألمنيوم، كهروكيميائية.