

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études  
Master



**Spécialité : Chimie physique**

*Présentés par :*

*Djaima Imane*

*Mazouni Achouak*

---

---

**SYNTHESE, CARACTERISATION ET ETUDE DE L'EFFET DE  
L'INHIBITION DES COMPOSES AZOTES VIS-A-VIS LA CORROSION DE  
L'ACIER EN MILIEU ACIDE**

---

---

**Sous la Direction de :** Dr. SELAIMIA Radia  
Dr. SERIDI Saida

**Juillet 2021**



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'université 8 Mai 1945 de Guelma.

Nous tenons tout d'abord à remercier beaucoup **ALLAH** qui nous a données la santé, le savoir et le courage pour réaliser ce modeste travail et le mener jusqu'au bout.

En tout premier lieu, nous tenons à remercier vivement nos encadreurs **Dr. SELAIMIA Radia** et **Dr. SERIDI Saida** qui sont toujours disponibles tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi que pour leurs encadrement et leurs soutien, leurs présence, leurs patience. Merci pour la confiance et pour ses conseils pertinents et ses aides précieuses lors de la rédaction de ce travail.

Nous adressons également nos sincères remerciements aux membres du jury qui ont consacré une partie de leur temps à la lecture et à l'évaluation de ce travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à notre chef de département **Pr. HAMEL Abdelouahab** et un grand merci pour tous les enseignants de notre département « **Sciences de la matière** » pour leurs informations durant toutes nos études universitaires.

Nous tenons particulièrement à adresser nos remerciements à Monsieur le **Dr. CHELAGHMIA M<sup>ed</sup> Lyamine** Docteur en Chimie au sein du Laboratoire **LAIGM** pour son aide précieuse dans l'étude électrochimique et **Dr. BOUZIT Habiba**, Docteur en Chimie au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée (LCA) pour la caractérisation UV-Vis. Ainsi que, les ingénieurs du laboratoire de la pédagogie de Sciences de la matière pour nous avoir donnés la chance de réaliser notre travail dans les meilleures conditions possibles.

Un merci encore est adressé à Melle **Benmabrouk Marwa** pour leur information, leur conseilles et leur présence avec nous.

Finalement, Le plus grand merci à nous chers parents pour leur soutien, leurs encouragements et leur affection.

# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I-1 :</b>	Structure d'une base de Schiff .....	4
<b>Figure I-2 :</b>	Exemples de bases de Schiff .....	5
<b>Figure I-3 :</b>	Mécanisme de formation d'une base de schiff.....	6
<b>Figure I-4 :</b>	Exemple d'une base de Schiff monodentate.....	7
<b>Figure I-5 :</b>	Exemple de base de Schiff bidentate .....	7
<b>Figure I-6 :</b>	Exemple de base de Schiff bidentate de type NO donneur.....	8
<b>Figure I-7 :</b>	Base de schiff tridentate.....	8
<b>Figure I-8 :</b>	Base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs) .....	8
<b>Figure I-9 :</b>	Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs) .....	9
<b>Figure I-10 :</b>	Base de Schiff polydentate .....	9
<b>Figure I-11 :</b>	Base de Schiff tétradentée inhibitrice de corrosion du cuivre en milieu acide .....	10
<b>Figure I-12 :</b>	Bases de Schiff dérivées de l'aldéhyde benzoïque, inhibitrices de corrosion de l'acier doux .....	10
<b>Figure I-13 :</b>	Base de Schiff dérivée du 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde, inhibitrice de corrosion de l'acier carboné .....	11
<b>Figure I-14 :</b>	Bases de Schiff dérivées de l'isatine, inhibitrices de corrosion des aciers mous .....	11
<b>Figure I-15 :</b>	Bases de Schiff tétradentée de type H <sub>2</sub> Salen, inhibitrices de corrosion de l'alliage d'aluminium AA6063 .....	12
<b>Figure I-16 :</b>	Base de Schiff de type N-(salicylidène)-2-hydroxyaniline à effet inhibiteur sur les champignons phytopathogènes .....	14
<b>Figure I-17 :</b>	Structure de ligand de base de Schiff type malonyldihydrizide.....	14
<b>Figure I-18 :</b>	Structure de base de Schiff fluorobenzothiazole .....	15
<b>Figure I-19 :</b>	Bases de Schiff à vertu antimicrobienne et antitumorale, élaborées par G. G.Mohamed et coll .....	16
<b>Figure I-20 :</b>	Base de Schiff à vertu antituberculeuse, dérivée de l'isoniazide.....	16
<b>Figure I-21 :</b>	Structure de base de Schiff dérivée de 1-amino-3-hydroxyguanidinetosylate .....	17

# Liste des figures

## Chapitre II

<b>Figure II-1 :</b>	La corrosion généralisée .....	25
<b>Figure II-2 :</b>	Corrosion localisée .....	26
<b>Figure II-3 :</b>	Corrosion galvanique .....	26
<b>Figure II-4 :</b>	Corrosion par piqûre .....	27
<b>Figure II-5 :</b>	Attaque par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion :(a)érosion du film, (b) corrosion de la surface métallique, (c) formation d'une figure d'attaque .....	28
<b>Figure II-6 :</b>	Fissures de CSC .....	28
<b>Figure II-7 :</b>	Classification des inhibiteurs de corrosion .....	34
<b>Figure II-8 :</b>	Mode de fixation des molécules organiques sur la surface métallique..	35
<b>Figure II-9 :</b>	Mécanismes d'adsorption d'inhibiteurs cathodique et anodique .....	36
<b>Figure II-10 :</b>	Représentation du processus d'inhibition cathodique(a)sans Inhibiteur, (b) avec inhibiteur .....	40
<b>Figure II-11 :</b>	Représentation du processus d'inhibition anodique (a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur .....	41
<b>Figure II-12 :</b>	Système potentiostat-cellule électrochimique à trois électrodes. Et : électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode..	42
<b>Figure II-13 :</b>	Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux .....	44

## Chapitre III

<b>Figure III-1 :</b>	L'appareil de Banc Kofler .....	58
<b>Figure III-2 :</b>	Principaux éléments utilisés de la CCM .....	59
<b>Figure III-3 :</b>	Spectrophotomètre UV-visible .....	59
<b>Figure III-4 :</b>	Spectromètre FTIR « Spectrum One » .....	60
<b>Figure III-5 :</b>	Image photographique de montage au reflux .....	61
<b>Figure III-6 :</b>	Structures chimiques des deux bases de Schiff synthétisées .....	61
<b>Figure III-7 :</b>	Le produit 1 se forme des cristaux .....	62
<b>Figure III-8 :</b>	Le produit 2 se forme des cristaux .....	62
<b>Figure III-9 :</b>	Image photographique de matériels utilisés .....	62

## Liste des figures

<b>Figure III-10:</b>	Formule chimique du DPPH .....	63
<b>Figure III-11:</b>	Structures de DPPH durant l'oxydation .....	63
<b>Figure III-12:</b>	Les pièces acier A9 utilisé .....	65
<b>Figure III-13:</b>	Polissage des pièces .....	66
<b>Figure III-14:</b>	Mesure des surfaces .....	66
<b>Figure III-15:</b>	(a) solution corrosive sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur .....	70
<b>Figure III-16:</b>	Immersion sans inhibiteur .....	70
<b>Figure III-17:</b>	Immersion avec inhibiteur1 .....	70
<b>Figure III-18:</b>	Immersion avec inhibiteur 2 .....	71
<b>Figure III-19:</b>	Bain marie isotherme « fisherscientific » .....	71
<b>Figure III-20:</b>	Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure .....	72
<b>Figure III-21:</b>	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel .....	74

## Chapitre IV

<b>Figure IV-1:</b>	Plaque CCM .....	77
<b>Figure IV-2:</b>	Spectre d'absorption UV-Visible du produit 1 dans le méthanol .....	79
<b>Figure IV-3:</b>	Spectre d'absorption UV-Visible du produit 2 dans le méthanol .....	79
<b>Figure IV-4:</b>	Spectre IR du produit 1 .....	81
<b>Figure IV-5:</b>	Spectre IR du produit 2 .....	82
<b>Figure IV-6:</b>	Pourcentage de l'activité antioxydante des deux produits en fonction de concentration .....	84
<b>Figure IV-7:</b>	Evaluation de vitesse de corrosion en fonction de concentration des deux inhibiteurs .....	86
<b>Figure IV-8:</b>	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps dans HCl 1M .....	88
<b>Figure IV-9:</b>	Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier en milieu HCl 1M .....	90
<b>Figure IV-10:</b>	Effet de la température sur la vitesse de corrosion .....	90
<b>Figure IV-11:</b>	Variation de $\ln(V)$ en fonction de l'inverse de la température du blanc .....	91
<b>Figure IV-12:</b>	Variation de $\ln(V)$ en fonction de l'inverse de la température du Inh .....	

## Liste des figures

---

	(1) et (2) .....	91
<b>Figure IV-13:</b>	Variation de $\ln(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température du blanc .....	93
<b>Figure IV-14:</b>	Variation de $\ln(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température du Inh (1) et (2) .....	93
<b>Figure IV-15:</b>	Isotherme d'adsorption de <b>Temkin</b> de l'acier A9 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs à 25°C.....	96
<b>Figure IV-16:</b>	Isotherme d'adsorption de <b>Freundlich</b> de l'acier A9 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs à 25°C.....	97
<b>Figure IV-17:</b>	Isotherme d'adsorption de <b>Langmuir</b> de l'acier A9 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs à 25°C.....	97
<b>Figure IV-18:</b>	Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acierA9 en milieu acide à différente concentration d'inhibiteurs .....	99

# Liste des tableaux

## Chapitre II

<b>Tableau II-1:</b>	Comparaison entre la chimisorption (adsorption chimique) et la physisorption (adsorption physique) .....	37
<b>Tableau II-2:</b>	Travaux relatifs à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion organiques pour la protection des aciers .....	38
<b>Tableau II-3:</b>	Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl .....	45

## Chapitre III

<b>Tableau III-1:</b>	Composition chimique de l'acier A9.....	65
<b>Tableau III-2:</b>	Propriétés physico-chimiques des produits utilisés .....	66

## Chapitre IV

<b>Tableau IV-1:</b>	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés .....	76
<b>Tableau IV-2:</b>	Solubilité des produits synthétisés .....	78
<b>Tableau IV-3:</b>	Valeurs numériques des $\lambda$ (nm) et $\epsilon$ ( $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) par l'analyse UV-Visible .....	80
<b>Tableau IV-4:</b>	Principales bandes caractéristiques de l'IR du produit 1.....	81
<b>Tableau IV-5:</b>	Principales bandes caractéristiques de l'IR du produit 2 .....	82
<b>Tableau IV-6:</b>	Le pourcentage de l'activité antioxydante des deux produits .....	84
<b>Tableau IV-7:</b>	Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion .....	85
<b>Tableau IV-8:</b>	Vitesse de corrosion et temps d'immersion de l'acier dans HCL 1M à 20°C .....	87
<b>Tableau IV-9:</b>	Les valeurs de vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température .....	89
<b>Tableau IV-10:</b>	Les valeurs d'énergie d'activation des inhibiteurs .....	92
<b>Tableau IV-11:</b>	Enthalpie $\Delta H^{\circ}$ a et entropie $\Delta S^{\circ}$ a d'activation pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs .....	94
<b>Tableau IV-12:</b>	Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorptions (Langmuir, Freundlich, Temkin) des deux inhibiteurs .....	96

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau IV-13:</b>	Les valeurs de la constante d'adsorption et l'énergie d'adsorption à partir de l'isotherme de Langmuir .....	98
<b>Tableau IV-14:</b>	Paramètres électrochimiques obtenus de l'acier dans HCl 1M avec et sans addition d'inhibiteurs .....	101

## Liste des Abréviations et Symboles

---

<b>A</b>	Absorbance
<b>b<sub>c</sub></b>	Les pentes de Tafel cathodiques
<b>b<sub>a</sub></b>	Les pentes de Tafel anodiques
<b>C<sub>inh</sub></b>	Concentration de l'inhibiteur dans la solution
<b>CCM</b>	Chromatographie Sur Couche Mince
<b>°C</b>	Degré celcius
<b>DPPH</b>	2,2-Diphényl-1-Picrylhydrazyl
<b>E<sub>a</sub></b>	Energie d'activation
<b>E %</b>	Efficacité inhibitrice
<b>ECS</b>	Une électrode de référence au calomel saturée
<b>g</b>	Gramme
<b>h</b>	Heure
<b>I %</b>	Pourcentage d'Inhibition
<b>Inh 1</b>	2-(((3-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol
<b>Inh 2</b>	4-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)-2-methoxyphenol
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>K<sub>ads</sub></b>	Constante d'adsorption
<b>R</b>	Rendement
<b>R<sub>f</sub></b>	Rapport Frontal
<b>S</b>	Surface
<b>UV</b>	Ultra-Violet
<b>V<sub>Corr</sub></b>	Vitesse de corrosion
<b>V<sub>inh</sub></b>	Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur
<b>VIS</b>	Visible

## Liste des Abréviations et Symboles

---

$\lambda$	Longueur d'Onde
$\theta$	Taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur
$\varepsilon$	Coefficient d'extinction molaire
$\Delta m$	La perte de masse de l'échantillon
$\Delta G_{ads}$	L'énergie libre d'adsorption
$\Delta H^{\circ a}$	L'enthalpie standard d'activation
$\Delta S^{\circ a}$	L'entropie standard d'activation

### *Résumé*

L'objectif de notre travail est de synthétiser et caractériser deux ligands bases de Schiff 2-(((3-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol et 4-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)-2-methoxyphenol. Ces deux ligands ont été préparés par condensation de l'aldéhyde salicylique avec M.anisidine et p-vanilline avec para-aminophénol. Chacun des deux bases de Schiff subi des analyses spectrales et physicochimique tels que : UV-Vis, IR, CCM et point fusion. Ensuite testé l'évaluation de l'activité antioxydante de ces ligands par la méthode de piégeage de radical libre DPPH.

Dans la deuxième partie nous avons étudié l'effet de l'addition de ces ligands sur la corrosion d'un acier A9 en milieu acide chlorhydrique. L'effet de cette addition a été étudié à l'aide des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation) et gravimétriques.

Les résultats de cette étude confirment l'efficacité de ces deux produits inhibiteurs à procurer une protection contre la corrosion suite à leur qualité d'adsorption.

**Mots-clés :** Base de Schiff, activité antioxydante, DPPH, Inhibiteur, acier A9, corrosion, Acide.

### *Abstract*

The objective of our work is to synthesize and characterize the two schiff base ligands 2 - (((3-methoxyphenyl) imino) methyl) phenol and 4 - (((4-hydroxyphenyl) imino) methyl) -2-methoxyphenol. These two ligands were prepared by the condensation of salicylic aldehyde with M.anisidine and p-vanillin with para-aminophenol. Each of the two schiff bases underwent spectral and physicochemical analyzes such as: UV-Vis, IR, CCM and melting point. Then tested the evaluation of the antioxidant activity of these ligands by the DPPH free radical scavenging method.

In the second part we studied the effect of the addition of these ligands of Schiff bases on corrosion of steel A9 in hydrochloric acid medium. This addition was studied using electrochemical methods (potentiodynamic polarization) and by weight loss methods.

The results of this study confirm the effectiveness of these two inhibitor products in providing protection against corrosion due to their quality of adsorption.

**Keywords:** Schiff bases, antioxidant activity, DPPH, Inhibitor, A9 steel, corrosion, Acid.

### المخلص

الهدف من عملنا هو تمييز و تركيب اثنين من روابط قاعدة شيف 2 - ((3 ميثوكسي فينيل) إيمينو) ميثيل) الفينول و 4 - ((4-هيدروكسي فينيل) إيمينو) ميثيل) -2 ميثوكسي فينول. تم تحضير هذين الربيطين بتكثيف ألدهيد الساليسيليك مع ما. نيسيدين وفانيلين مع بارا أمينوفينول. خضعت كل من قاعدتي شيف لتحليلات طيفية وفيزيائية كيميائية مثل: الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية، الطبقة الرقيقة كروماتوغرافيا ونقطة الانصهار. ثم اختبر تقييم النشاط المضاد للأكسدة لهذه الروابط بواسطة طريقة الكسح الجذور الحرة.

في الجزء الثاني درسنا تأثير إضافة هذه الروابط من قواعد شيف على سلوك تآكل الفولاذ A9 في وسط حمض الهيدروكلوريك باستخدام الطرق الكهروكيميائية (منحنيات الاستقطاب) وطريقة فقدان الوزن. تؤكد نتائج هذه الدراسة فعالية هذين المنتجين المثبتين في توفير الحماية ضد التآكل بسبب جودة امتصاصهما.

**الكلمات المفتاحية:** قاعدة شيف، نشاط مضاد للأكسدة، المثبطات، فولاذ A9، تآكل، حمض

# SOMMAIRE

---

## Remerciements

## Sommaire

Liste des Figures.....	i
Liste des Tableaux.....	v
Liste des Abréviations et Symboles.....	vii
Résumé.....	ix
Introduction Générale .....	1
Références bibliographiques .....	3

## Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES BASES DE SCHIFF

I.1 Introduction .....	4
I.2 Définition de base de Schiff .....	4
I.3 Mécanisme réactionnel de formation d'une base de Schiff .....	6
I.4 Classification des bases de Schiff .....	7
I.5 Applications des bases de Schiff .....	9
I.6 Activité antioxydante .....	17
I.6.1 Définition d'un radical libre .....	17
I.6.2 Les antioxydants .....	18
I.6.3 Mécanismes d'action des antioxydants .....	19
I.6.4 Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante .....	19
I.6.4.1 Méthode du DPPH .....	19
Références bibliographiques .....	20

## Chapitre II : CORROSION ET INHIBITION

II.1 Définition de corrosion .....	24
II.2 Les types de corrosion .....	24

II.2.1 Corrosion chimique (sèche) .....	24
II.2.2 Corrosion biochimique (bactérienne) .....	24
II.2.3 Corrosion électrochimique .....	25
II.3 Morphologie de la corrosion .....	25
II.3.1 La corrosion uniforme ou généralisée .....	25
II.3.2 La corrosion localisée .....	26
II.4 L'origine de la corrosion .....	29
II.5 Les facteurs de la corrosion .....	29
II.6 Influence du milieu corrosif sur la vitesse de corrosion .....	30
II.6.1 Effet de l'acidité .....	31
II.6.2 Effet de la température .....	31
II.6.3 Hydrodynamique .....	31
II.6.4 Salinité .....	31
II.7 Méthode de lutte contre la corrosion .....	32
II.8 Les inhibiteurs de corrosion .....	33
II.8.1 Définition .....	33
II.8.2 Condition d'utilisations et propriétés .....	33
II.8.3 Classification des inhibiteurs de corrosion .....	34
II.8.3.1 Selon le mécanisme d'action interfaciale .....	35
II.8.3.2 Nature des molécules inhibitrices .....	38
II.8.3.3 Mécanisme d'action électrochimique .....	39
II.8.4 Méthodes d'évaluation des inhibiteurs de corrosion .....	41
II.8.4.1 Détermination de la vitesse de corrosion .....	41
II.8.5 Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide .....	42
II.8.5.1 Mécanismes d'action .....	43
II.8.5.2 Les inhibiteurs spécifiques aux métaux	
Ferreux .....	44
II.8.6 Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur .....	45
II.8.6.1 Isotherme Langmuir .....	45
II.8.6.2 Isotherme de Temkin .....	46
II.8.6.3 Isotherme de Frumkin .....	46
II.8.6.4 Isotherme de type Freundlich .....	47
II.8.7 Les facteurs affectant la performance des inhibiteurs ...	47

II.8.7.1 Vitesse d'écoulement .....	47
II.8.7.2 Electrolytes .....	47
II.8.7.3 Le pH .....	48
II.8.7.4 La nature de métal .....	48
II.8.7.5 Effet de la température .....	48
II.8.7.6 Effet de la concentration d'inhibiteur .....	48
II.8.7.7 Les cations métalliques .....	49
Références bibliographiques .....	50

## **Chapitre III : MATERIELS ET METHODES**

### **Partie 1 : Synthèse et caractérisation des bases de Schiff**

III.1.1 Produits utilisés .....	56
III.1.2 Matériels utilisés .....	57
III.1.2.1 Techniques expérimentales utilisés .....	57
III.1.3 Montage expérimental .....	60
III.1.4 Procédure de synthèse de ligand base de Schiff .....	61
III.1.5 Activité antioxydante .....	62

### **Partie 2 : Etude de l'efficacité inhibitrice de deux bases de Schiff vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone A9 en milieu HCl 1M**

III.2.1 Matériau .....	65
III.2.2 Préparation des pièces .....	65
III.2.3 Les produits chimiques utilisés .....	66
III.2.3.1 Composés utilisés pour l'inhibition .....	66
III.2.3.2 Solution agressive .....	67
III.2.4 Dispositifs et protocoles expérimentaux .....	67
III.2.4.1 Dispositifs .....	67
III.2.4.2 Techniques d'étude .....	67
Références bibliographiques .....	75

## **Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSION**

### **Partie 1 : Synthèse et caractérisation des bases de Schiff**

IV.1.1 Caractérisations physico-chimique des ligands .....	76
--	----

IV.1.2 Chromatographie sur couche mince (CCM) .....	76
IV.1.3 Solubilité des produits obtenus .....	77
IV.1.4 Caractérisation spectroscopique des ligands .....	78
IV.1.4.1 Analyse par UV-Visible .....	78
IV.1.4.2 Analyse par infrarouge .....	80
IV.1.5 Activité antioxydante .....	83
<b>Partie 2 : Etude de l'efficacité inhibitrice de deux bases de Schiff vis-à-vis la</b>	
<b>corrosion de l'acier au carbone A9 en milieu HCl 1M</b>	
IV.2.1 Etude gravimétrie .....	85
IV.2.1.1 Influence de la concentration .....	85
IV.2.1.2 Influence d'immersion sur la vitesse de corrosion .....	86
IV.2.1.3 Influence de la température sur la vitesse de	
Corrosion .....	88
IV.2.2 Isotherme d'adsorption .....	94
IV.2.3 Etude électrochimique .....	99
IV.2.3.1 Courbe de polarisation .....	99
Références bibliographiques .....	102
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>104</b>



INTRODUCTION  
GENERALE

## Introduction Générale

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion, ils sont considérés comme efficaces pour la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide comme les composés à base d'imidazoline ou d'amine quaternaire [1, 2].

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) [3].

Les recherches effectuées sur la protection des aciers contre la corrosion ont montré qu'un grand nombre d'inhibiteurs efficaces sont des espèces organiques contenant dans leurs structures des éléments tels que l'azote, l'oxygène et le soufre. Les bases de Schiff et les amines dont les domaines d'application sont très variés ont donné satisfaction en milieux acide.

Le présent travail envisage d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acier sans et avec ajout d'inhibiteurs de corrosion. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et être les moins toxiques possibles.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier A9 en milieu acide chlorhydrique (1M) par deux dérivés de bases de Schiff à savoir le **2-(((3-méthoxyphényl)imino)méthyl)phénol** et **4-(((4-hydroxyphényl)imino)méthyl)-2-méthoxyphénol**.

Nous avons scindé notre travail en quatre chapitres distincts :

- Le premier donne un aperçu bibliographique sur les bases de Schiff : définition, mécanisme réactionnel, classification et leurs applications.
- Le deuxième présente des rappels bibliographiques sur la corrosion et ses types, la protection et la lutte contre la corrosion, notion théorique, classifications et utilisations des inhibiteurs de corrosion.

- Le troisième parle de la description du protocole expérimental. Il comprend deux parties :
  - La première partie présente le protocole de la synthèse des produits, l'explication des techniques d'analyse utilisées, matériels et matières utilisés.
  - La deuxième partie étudie l'effet d'inhibiteur de l'acier au carbone A9 en milieu acide et présente la composition chimique de l'acier ainsi que la préparation des échantillons d'acier.
- le quatrième regroupe les résultats expérimentaux obtenus et la discussion sur ces résultats.

Enfin, ce mémoire se termine par la conclusion de ces travaux.

**Références :**

- [1] : A.Jayarman, Corrosion 96, papern° 221 Nace international, Houston (1996).  
[2] : J.Buchweishaja, G.Hagen, IOM Communication, 401-409 (1999).  
[3] : E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S. Sez. V, Suppl. 6, 432 (1975).



# Chapitre I

ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE  
SUR LES BASES DE  
SCHIFF

## I.1 Introduction :

Les bases de Schiff qui portent le nom de leur inventeur Hugo Schiff, constituent une famille de composés organiques. Le grand intérêt accordé à ces composés est due principalement à leur procédé facile de préparation, réalisé en général en une seule étape, leur obtention avec de bons rendements, leur grande stabilité thermique et photonique ainsi que leur grand pouvoir de coordination, en solution ou à l'état solide [1].

Ces bases jouent un rôle important en chimie grâce aux grands nombres de réactions qu'ils subissent [2]. Ils ont une large utilisation dans plusieurs domaines de la chimie à savoir, la catalyse, l'extraction liquide-liquide et en corrosion, où ils sont utilisés comme inhibiteurs [1].

## I.2 Définition de base de Schiff :

C'est en 1864 que la première synthèse des composés iminiques fut réalisée par Schiff, ainsi que ces composés ont pris ensuite son nom (bases de Schiff) [3].

Une base de Schiff est synonyme d'azométhine. Ce type de composé obtenu par la réaction de condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde sur une amine primaire et conduit une molécule comportant une fonction imine (C=N) [4].

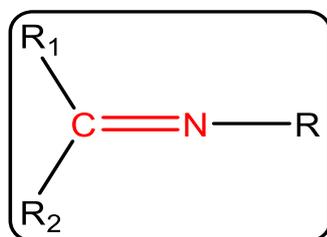


Figure I -1 : Structure d'une base de Schiff.

Selon la nature des radicaux R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> pouvant être aliphatique ou aromatique, les bases de Schiff acquièrent des comportements divers, aussi bien sur le plan de leur stabilité, de leur basicité, de leur mode de coordination que de la diversité de leurs domaines d'application [5].

En effet, bien que dotées d'une basicité relativement élevée, les bases de Schiff comportant des radicaux alkyle (**structure 1**, Fig I .2) s'avèrent les moins stable, du fait de leur facilité à contracter les réactions d'hydrolyse [6].

La présence d'un ou de plusieurs noyaux aromatiques (**structure 2**, Fig I .2) a pour effet de diminuer la basicité du système, mais lui confère par contre une stabilité plus élevée [7].

La présence du groupement hydroxyle aromatique (**structure 3**, Fig I .2) induit une plus grande stabilité du système, du fait de l'établissement de liaisons hydrogène intramoléculaires. Un tel groupement constitue en outre, un site de coordination supplémentaire, conférant à la base de Schiff des propriétés de coordination intéressantes vis-à-vis d'entités acides diverses, aussi bien organique que minérales [8-10].

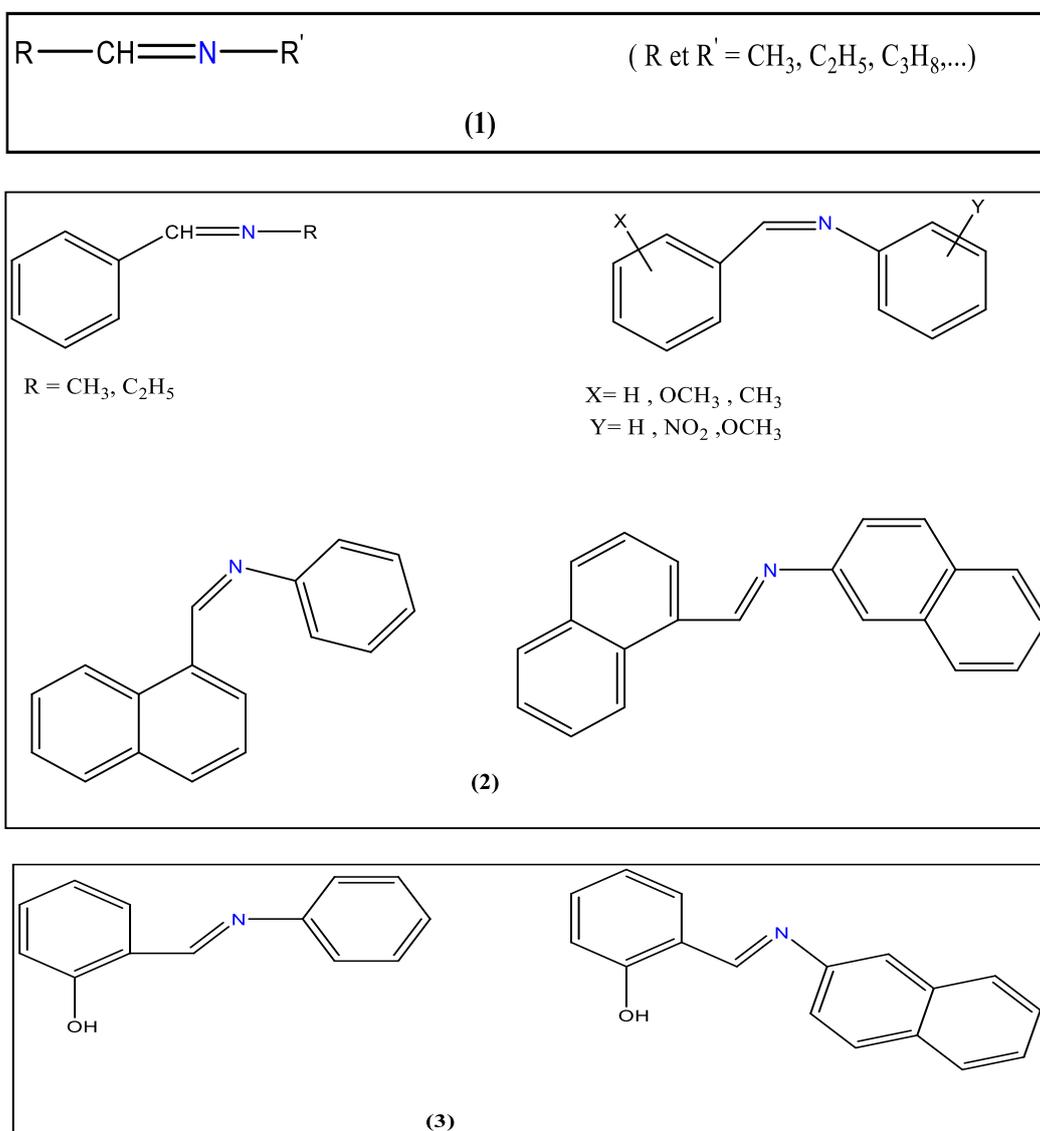
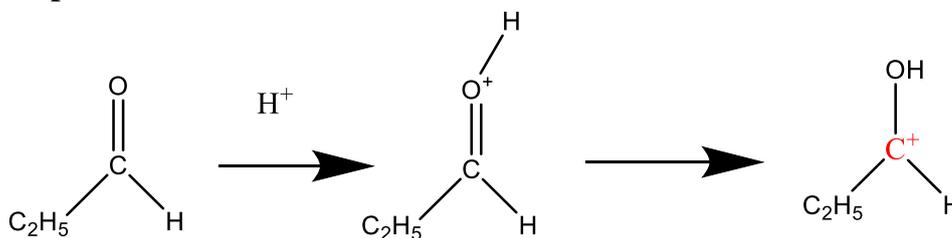


Figure I -2 : Exemples de bases de Schiff.

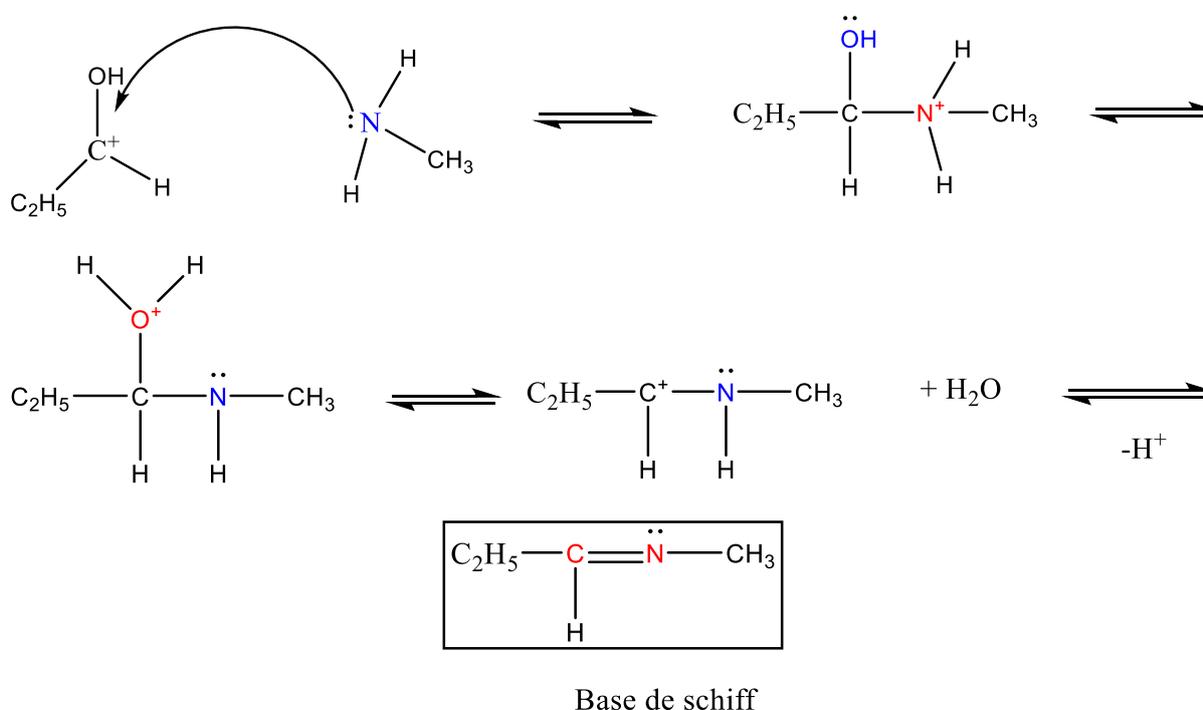
### I.3 Mécanisme réactionnel de formation d'une base de Schiff :

Le mécanisme réactionnel de base de Schiff est résumé en deux étapes essentielles l'une est la réaction d'addition suivie par une deuxième réaction d'élimination [11].

- **Etape 1 :** Formation du carbocation.



- **Etape 2 :** Attaque de nucléophile sur le carbocation et élimination de l'eau.



**Figure I -3 :** Mécanisme de formation d'une base de Schiff.

Cette réaction est réalisée habituellement dans un milieu alcoolique à reflux [11]. En général, la réversibilité de cette réaction impose souvent l'élimination de l'eau du milieu réactionnel afin de déplacer l'équilibre vers la droite ou vers la formation de la base de Schiff [12].

On note que dans cette réaction l'attaque de nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le carbone de carbonyle, qui conduit à un intermédiaire instable dont un atome de carbone est porteur de deux fonctions électroattractrices (la fonction hydroxyle et la fonction amine

NHR). La réaction peut adopter le chemin inverse conduisant à la formation des produits de départ. Enfin, lorsque le groupe hydroxyle se trouve éliminé, la fonction imine C=N est aussitôt formée et la base de Schiff est alors obtenue [12].

#### I.4 Classification des bases de Schiff :

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff [13]. Selon plusieurs structures: mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadentate comme suit :

➤ **Base de Schiff monodentate :**

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle donne au métal central doublet non liant avec la création d'une liaison.

Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthylamine avec le benzaldéhyde [14].

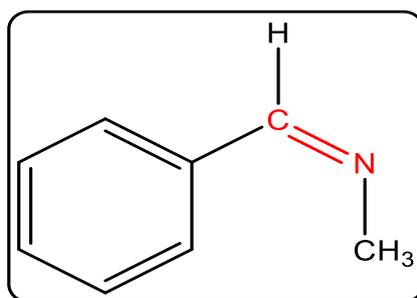


Figure I -4 : Exemple d'une base de Schiff monodentate.

➤ **Base de Schiff bidentate :**

Ce type de base Schiff peut exister sous la forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être O, O ou bien N, N tels que le composé suivant [13] :

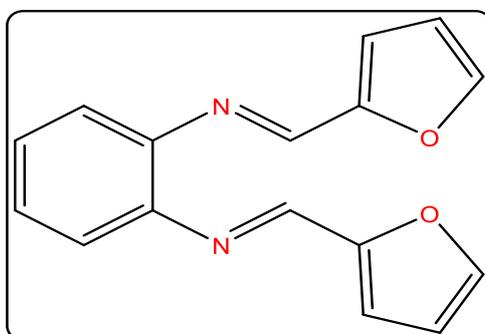


Figure I -5 : Exemple de base de Schiff bidentate.

De plus, on peut trouver des ligands bases de Schiff contenant des sites N, O donateurs :

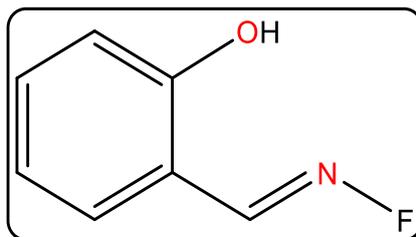


Figure I -6 : Exemple de base de Schiff bidentate de type NO donneur.

➤ **Base de Schiff tridentate :**

L'utilisation des ligands tridentates dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [15].

Les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [16].

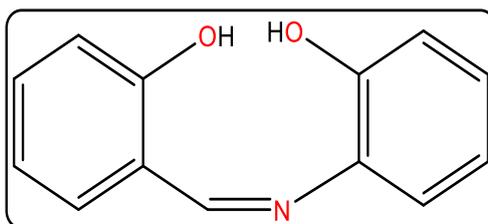


Figure I -7 : Base de Schiff tridentate.

➤ **Base de Schiff tétradentate :**

Les bases de Schiff tétradentate sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à chélater les ions métalliques, et les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisé par leur structures relatives [17,18].

- **Type NNOO donneurs :**

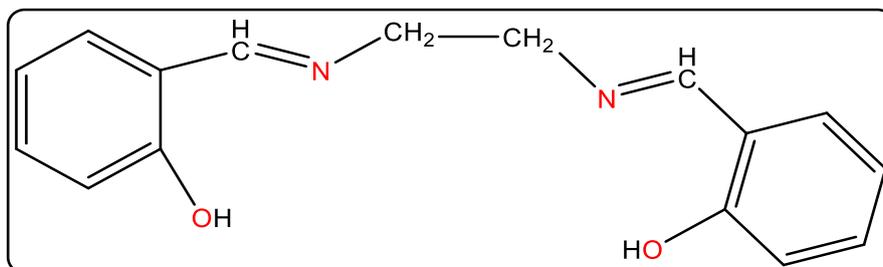


Figure I -8 : Base de Schiff tétradentate (NNOO donneurs).

- Type NNNO donneurs :

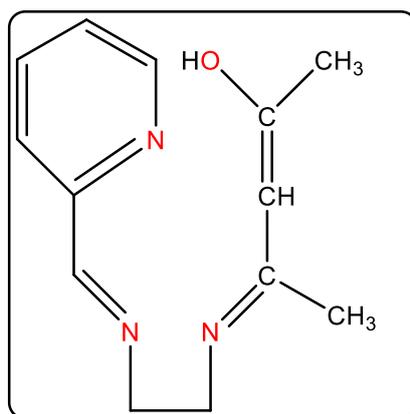


Figure I -9 : Base de Schiff tétradentate (NNNO donneurs).

➤ **Base de Schiff polydentate :**

Des ligands à plusieurs dents, qui possèdent plusieurs sites de fixation [13].

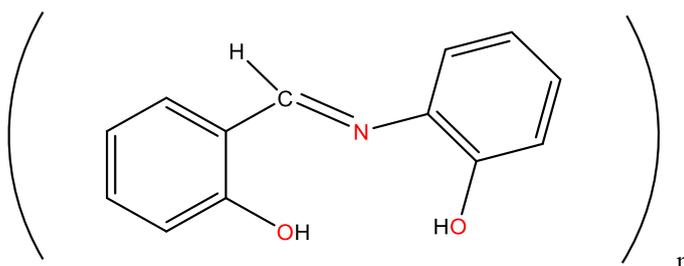


Figure I -10 : Base de Schiff polydentate.

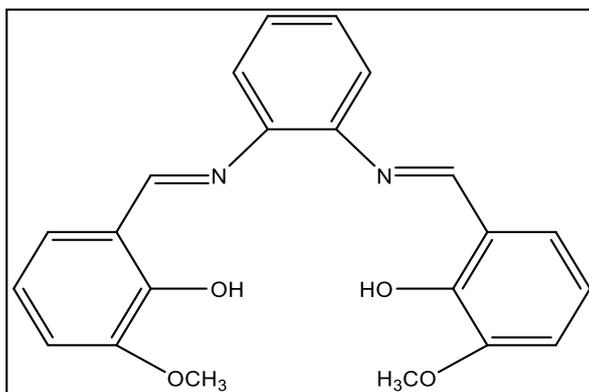
## I.5 Applications des bases de Schiff :

Les chercheurs ont prêté une grande importance à la synthèse et la caractérisation des bases de Schiff à cause de la diversité de leurs structures, 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.

➤ **Applications des bases de Schiff en corrosion :**

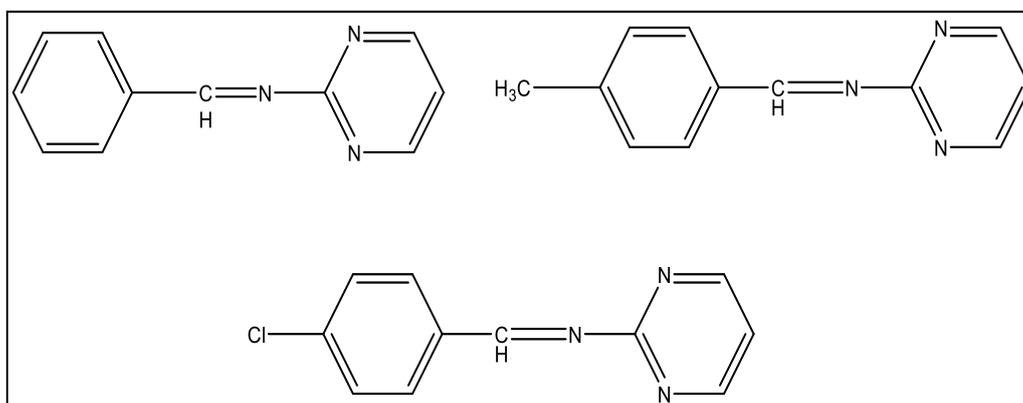
De nombreuses études réalisées sur les bases de Schiff ont mis en exergue pour ces systèmes, d'excellentes propriétés inhibitrices de corrosion, vis-à-vis des matériaux divers tels, l'acier [19, 20], le cuivre [21], l'aluminium [22, 23] et le zinc [24].

L'inhibition de la corrosion du cuivre en solution d'acide chlorhydrique 1M et en présence de NaCl par la N,N'-O-phénylène-bis(3-méthoxysalicylidèneimine) a été explorée par S. L. Li et coll. (Fig I .11) [25]. Une inhibition remarquable de la corrosion du cuivre a été observée en présence de la base de Schiff organique.



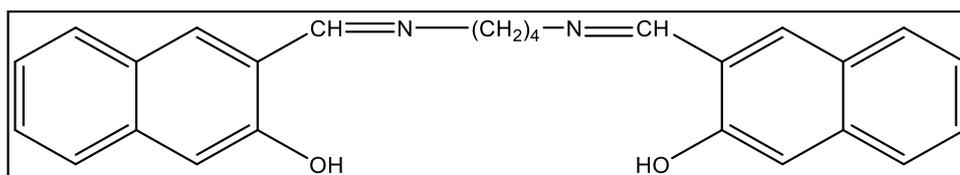
**Figure I -11** : Base de Schiff tétradentée inhibitrice de corrosion du cuivre en milieu acide [25].

Un autre exemple de certaines bases de Schiff dérivées de l'aldéhyde benzoïque dont, la benzylidène-pyrimidin-2-yl-amine, la (4-méthyl-benzylidène)-pyrimidine-2-yl-amine et la (4-chlorobenzylidène)-pyrimidine-2-yl-amine, qui est révélé d'excellents inhibiteurs de corrosion de l'acier doux, en milieu chlorhydrique (Fig I .12) [26].



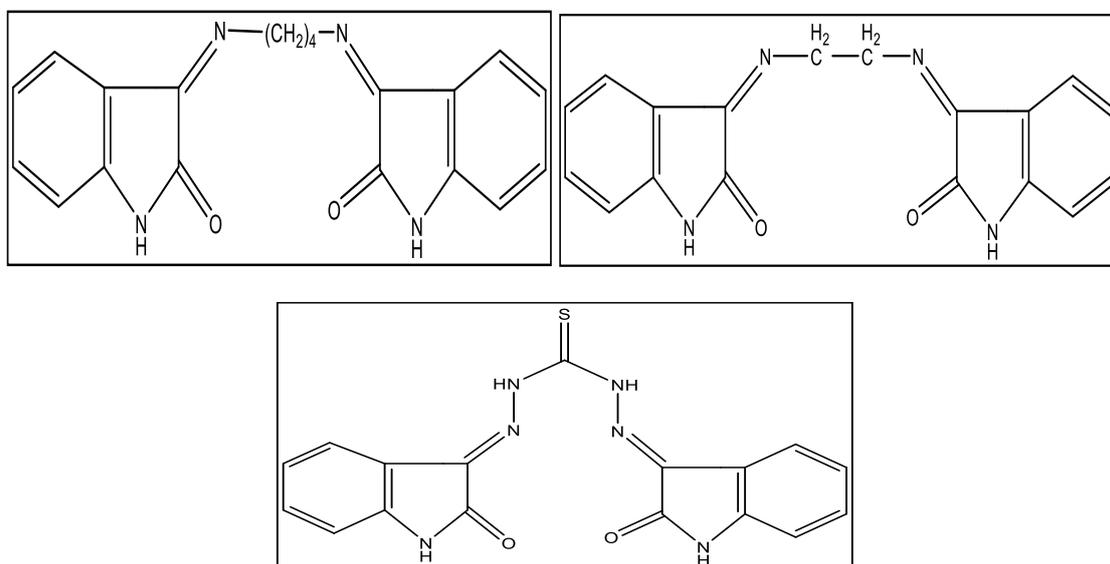
**Figure I -12** : Bases de Schiff dérivées de l'aldéhyde benzoïque, inhibitrices de corrosion de l'acier doux [26].

A. Dadgarnezhad et coll. ont exploré l'effet inhibiteur de corrosion de la bis-(2- hydroxy-1-naphthaldéhyde)-1,6-hexdiamine sur l'acier carboné en milieux acide sulfurique 0.5M et chlorhydrique 1M (Fig I .13) [27]. Les résultats obtenus ont montré une efficacité d'inhibition d'environ 95% pour une concentration de 100 mg/L en base de Schiff.



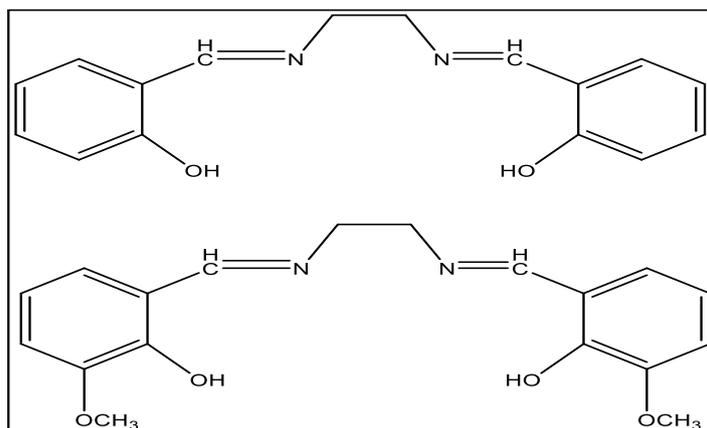
**Figure I -13 :** Base de Schiff dérivée du 2-hydroxy-1-naphthalaldéhyde, inhibitrice de corrosion de l'acier carboné [27].

Les vertus inhibitrices de corrosion de certaines bases de Schiff dérivées de l'isatine dont, la bis-(isatine) éthylènediamine (BIED), la bis-(isatine) hexane-1,4-diamine (BIHD) et la bis (isatine) thiocarbohydrazide (BITC) ont été explorées par A. K. Singh et coll. vis-à-vis de certains aciers mous, en milieu fortement acide (Fig I .14) [28]. Un pouvoir inhibiteur notable a particulièrement été mis en exergue pour la BITC comparée à ces autres analogues.



**Figure I -14 :** Bases de Schiff dérivées de l'isatine, inhibitrices de corrosion des aciers mous [28].

L'utilisation des bases de Schiff tétradentées telles, la N,N'-bis(salicylidène)-1,2-diaminoéthane (H<sub>2</sub>Salen) et la N,N'-bis(3-méthoxysalicylidène)-1,2-diaminoéthane (MSalen), comme agents inhibiteurs de corrosion, vis-à-vis de l'alliage d'aluminium AA6063, en présence d'acide chlorhydrique 1M a été étudié par P. F. Sanulla et coll. (Fig I .15) [29]. L'introduction du groupement méthoxy en position ortho de l'hydroxyle s'est avérée améliorer notablement les vertus anticorrosives de la base de Schiff.



**Figure I -15** : Bases de Schiff tétradentées de type H<sub>2</sub>Salen, inhibitrices de corrosion de l'alliage d'aluminium AA6063 [29].

➤ **En catalyse :**

Dans le domaine de catalyse. Effectivement, l'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de la fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools [30], oxydation des amines primaire [31].

Les bases de Schiff aromatiques et leurs complexes sont utilisés comme catalyseur dans différentes oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de fonction chimique portée par ces composés organiques, tels que l'oxydation des alcools [32], carboxylation des halogénures [33,34], oxydation des amines primaire [35], hydrolyse, électro-réduction, ainsi les réactions de décomposition [36]. Les complexes de cuivre dérivés d'aminoacides ont augmenté de 10 à 50 fois le taux d'hydrolyse comparable avec l'ion simple de cuivre. Aussi les complexes de fer à base de Schiff démontrés une activité catalytique via électro-réduction d'oxygène [37,38].

D'autres bases de Schiff dérivés de l'hydroxybenzaldéhyde et leurs complexes avec des métaux notamment le Cobalt(II), le Fer(III) et le Ruthénium(III) sont utilisés dans l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanole et cyclohexanone en présence de peroxyde d'hydrogène [39].

➤ **Applications en 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 métallurgie. On peut par exemple solubiliser l'or contenu dans un minerai sous forme d'un

complexe à base de cyanures, puis traiter la solution par des réactions de décomplexation pour récupérer enfin l'or solide par précipitation [40, 41].

➤ **Applications thérapeutiques :**

les bases de Schiff jouent un rôle très important dans plusieurs domaines, la présence d'une paire d'électron d'azote du groupe azométhine présente un intérêt primordiale dans le système biologique [42], les bases de Schiff en servant des ligands chélatons dans la chimie de coordination des métaux de transition, en raison de leur stabilité dans différentes conditions oxydatives et réductrices, l'interaction de ligands de base de Schiff donneurs et des ions métalliques donne des complexes de différentes géométries où des études bibliographiques révèlent que ces complexes sont des composés biologiquement plus actifs tels que anticancéreux, antifongique, antibactérien, antipaludéen, anti-inflammatoire, antiviral et antipyrétique[43], il convient de noter que la chélation des métaux peut améliorer d'une façon intensive le comportement antimicrobien/bioactif des ligands organiques.

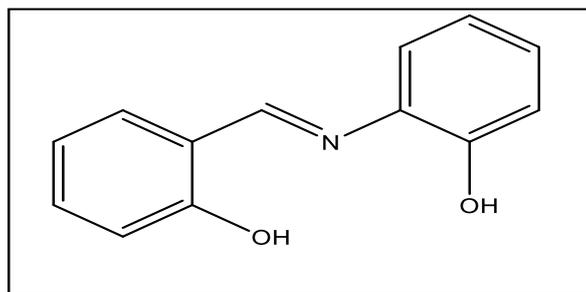
**1. Activité antimicrobien :**

Les bases de Schiff d'acide aminé et leurs complexes avec le Co et Fe montrent une activité bactériostatique vers B. Sublitis, E. Coli et S. Aureus. Cependant, les complexes de Zn(II), Cd(II), Ni(II) et Cu(II) avec les bases de Schiff composés du furfural, semi-carbazide et avec la diamine furfuralidene montrent une activité antibactérienne [44].

Les bases de Schiff ont été présentées comme agents antibactériens prometteurs, par exemple, le N-(salicylidène)-2-hydroxyaniline est efficace contre la tuberculosemycobacterienne [45].

Rehman et coll. ont par ailleurs réussi à inhiber la croissance de certains champignons phytopathogènes affectant la production de la plupart des cultures de crucifères (brocoli, chou-fleur, navet etc...), par utilisation des vertus antimicrobiennes d'une base de Schiff de type N-(salicylidène)-2-hydroxyaniline (Fig I .16) [46].

Le taux d'inhibition s'est avéré atteindre 70%, avec une concentration de 500 ppm en base de Schiff.

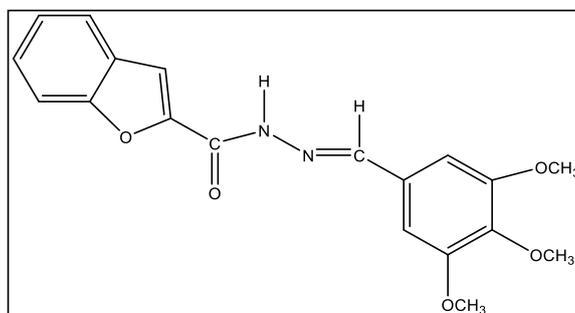


**Figure I -16 :** Base de Schiff de type N-(salicylidène)-2-hydroxyaniline à effet inhibiteur sur les champignons phytopathogènes [46].

## 2. Activité antifongique :

Les infections fongiques sont de plus en plus résistantes aux traitements utilisés, le développement de nouveaux agents antifongiques est donc nécessaires, et fait l'objet de beaucoup d'études [47]. Plusieurs complexes de bases de Schiff sont décrits pour leur pouvoir antifongique important [48].

Autre série des complexes base de Schiff de type malonyldihydrazide ont été analysés contre la croissance de deux champignons à savoir (*Aspergillus. flavus* et *Aspergillus niger*) les données obtenues ont manifesté une augmentation de l'activité antifongique chez les complexes par comparaison à celle de base de Schiff [49].



**Figure I -17 :** Structure de ligand de base de Schiff type malonyldihydrazide [49].

## 3. Activité antioxydant :

De nos jours, Il existe un intérêt croissant vis-à-vis de la biologie des radicaux libres. Ce n'est pas seulement dû à leur rôle dans des phénomènes aigus tels que le traumatisme ou l'ischémie, mais aussi à leur implication dans de nombreuses pathologies chroniques associées au vieillissement tels que le cancer, les maladies cardiovasculaires et inflammatoires et la dégénérescence du système immunitaire [50].

Les ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques ont montré une excellente activité antioxydant. Par ailleurs, la combinaison de groupes fonctionnels antioxydants est toujours améliorée le potentiel antioxydant, donc on cherche toujours d'améliorer les propriétés antioxydants de celui déjà synthétisés et synthétisé d'autres nouveaux complexes portent des groupes fonctionnels antioxydants et avec des propriétés améliorées [51].

Une nouvelle base de Schiff N-(2-hydroxyacetophenone)-3-oxapentane-1,5-diamine et son complexe métallique avec le Nickel(II) ( $\text{Ni}_2(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2$ ) ont été synthétisés et ont montré une activité inhibitrice remarquable, d'ailleurs, le vitamine C et le mannitol ont été employés comme contrôle positif et selon les résultats obtenus ils ont observé une inhibition du complexe de Nickel avec ( $\text{IC}_{50} = 8.1 \pm 0.078 \mu\text{M}$ ), tandis que l'inhibition de mannitol est présente une ( $\text{IC}_{50} = 9.6 \mu\text{M}$ ), alors que le ligand de base de Schiff est dépourvu d'activité antioxydant [61]. Cette excellente résistance antioxydant est due à la présence des groupes 4-nitro, 4-methyl et 3-nitro respectivement par contre le composé qui porte le groupe 4-hydroxy ne révèle aucune résistance. On peut conclure que les substituants nitro, 4-alkyl, peut enjoindre une activité antioxydant élevée induite par le mécanisme de transfert d'un électron [52].

#### 4. Activité anti-inflammatoire :

Sathe et al (2011) ont trouvés que les bases de Schiff fluorobenzothiazole représentent une activité anti-inflammatoire importante avec des valeurs thérapeutiques très intéressantes et une toxicité minimale en comparaisant avec l'ibuprofène utilisé comme un antibiotique standard [42].

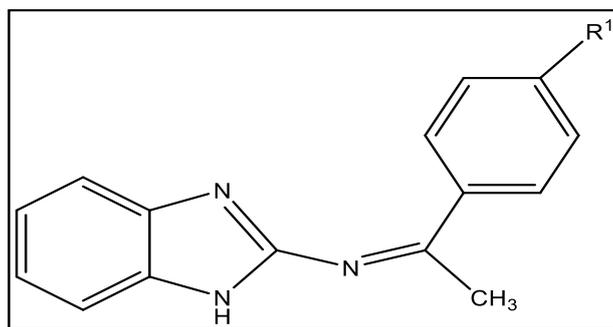
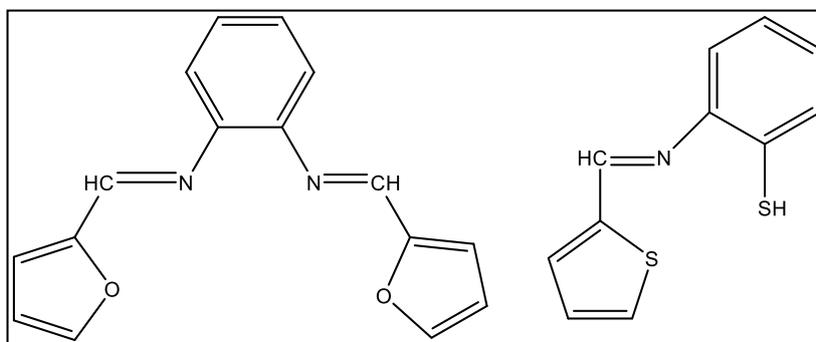


Figure I -18 : Structure de base de Schiff fluorobenzothiazole [42].

### 5. Activité anti-tumorale :

Certains dérivés bases de Schiff sont étudiés depuis quelque temps en clinique, comme agents antitumorales, mais de façon assez limitée à cause de la crainte d'une certaine genotoxicité et de leurs effets secondaires comme l'hypokaliémie [53].

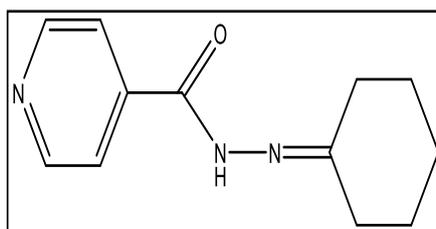
Une série de complexes de Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II) et UO<sub>2</sub>, issus de bases de Schiff dérivées du 2-furancarboxaldéhyde ou 2-thiophenecarboxaldéhyde et de l'ophenylènediamineou la 2-aminothiophenol a été élaborée par G. G. Mohamed et coll. et leur activité biologique évaluée à l'égard de souches antimicrobiennes diverses (Fig I .19) [54].



**Figure I -19 :** Bases de Schiff à vertu antimicrobienne et antitumorale, élaborées par G. G.Mohamed et coll [54].

### 6. Activité antituberculeuse :

Hearn et coll. ont décrit en 2004 la mise au point d'une base de Schiff dérivée d'isoniazide, dotée de vertus thérapeutiques intéressantes (Fig I .20) [55]. Celle-ci a en effet révélé une excellente activité antituberculeuse, autrement plus puissante que celle de l'hydrazide isonicotinique de référence. Ces propriétés bioactives ont été corrélées avec la présence dans ce composé du cycle hexylique saturé.



**Figure I -20 :** Base de Schiff à vertu antituberculeuse, dérivée de l'isoniazide [55].

## 7. Activité antivirale :

Les différentes bases de Schiff dérivées de 1-amino-3-hydroxyguanidine tosylate sont trouvées, aussi très actifs envers le virus de l'hépatite de la souris (MHV) [42].

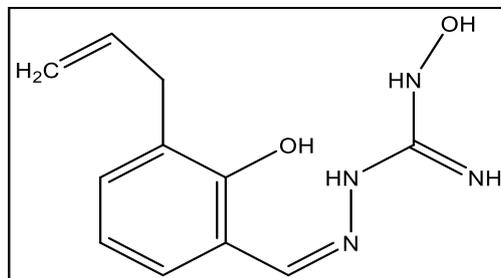


Figure I -21 : Structure de base de Schiff dérivée de 1-amino-3- hydroxyguanidine tosylate [42].

### ➤ Applications dans le domaine pharmaceutique :

Vu les diverses propriétés de la fonction imine ( $C=N$ ), elle est très connue dans le domaine pharmaceutique et utilisée comme un pont reliant le médicament et le porteur de médicament; en vue de la facilité de réduire cette fonction en milieu physiologique et donc la simple libération du médicament. S. Chirani et coll. [56], ont fait réagir le 2-amino thiazole avec un dérivé de benzaldéhyde, formant une base de Schiff sous forme d'un monomère ; qui après copolymérisation est utilisé comme un médicament et vue que la fonction iminique peut être facilement hydrolysée en milieu physiologique donnant encore une fois le 2-amino thiazole qui est le médicament de base et qui sera dans ce cas libérer facilement.

## I.6 Activité antioxydante :

De nos jours, Il existe un intérêt croissant vis-à-vis de la biologie des radicaux libres. Ce n'est pas seulement dû à leur rôle dans des phénomènes aigus tels que le traumatisme ou l'ischémie, mais aussi à leur implication dans de nombreuses pathologies chroniques associées au vieillissement tels que le cancer, les maladies cardiovasculaires et inflammatoires et la dégénérescence du système immunitaire [50].

### I.6.1 Définition d'un radical libre :

Les radicaux libres sont des atomes ou des molécules portant un électron non apparié. Cette propriété rend ces éléments très réactifs du fait de la tendance de cet électron à se ré-apparier, déstabilisant ainsi d'autres molécules. Les molécules ainsi transformées deviennent

à leur tour d'autres radicaux libres et initient ainsi une réaction en chaîne. C'est typiquement ce qui se passe lors de la peroxydation lipidique [57].

Parmi toutes les espèces radicalaires susceptibles de se former dans les cellules, il convient de distinguer les composés radicalaires qui jouent un rôle particulier en physiologie et que nous appellerons radicaux libres primaires, qui dérivent directement de l'oxygène:

Radical superoxyde  $O_2^{\bullet-}$ , radical hydroxyl  $OH^{\bullet}$ , monoxyde d'azote  $NO^{\bullet}$ , mais aussi certains dérivés oxygénés réactifs non radicalaires dont la toxicité est importante: peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , peroxynitrite  $ONOO^-$  [58]. Les autres radicaux libres, dits radicaux secondaires (radical peroxyde  $ROO^{\bullet}$ , radical alkoxyde  $RO^{\bullet}$ ), se forment par réaction de ces radicaux primaires sur les composés biochimiques de la cellule [59].

### **I.6.2 Les antioxydants :**

Les antioxydants sont des molécules qui possèdent la propriété de protéger les tissus vivants d'être endommagés par les radicaux libres. Donc inhibe les processus d'oxydation dans ces phases initiales. Le pouvoir antioxydant est un caractère déterminant la tendance d'une molécule de piéger les radicaux libres en faible concentration et de grande efficacité [60].

- **Antioxydante synthétiques :**

Présentent la plus part des antioxydants. Ils sont les plus utilisés surtout dans l'industrie alimentaire parce qu'ils sont représentés les antioxydants les plus efficaces et les moins chers tels que l'hydroquinone, pyrogallol, acide gallique et gallate et le butylhydroxytoluène [61].

- **Antioxydante naturels :**

Les bénéfices santé des fruits et légumes sont largement dus aux vitamines antioxydantes présentées par un grand nombre de composés phytochimiques. En effet, les sources de tocophérols, de caroténoïdes et de l'acide ascorbique et leurs bénéfices sur la santé sont bien connus et investigués dans plusieurs publications de recherches scientifiques. Mais, les phénols végétaux n'ont pas été complètement étudiés en raison de la complexité de leur nature chimique et leur énorme abondance dans plusieurs matières végétales [62].

### I.6.3 Mécanismes d'action des antioxydants :

Les mécanismes d'action des antioxydants sont divers, incluant le captage de l'oxygène singulier, la désactivation des radicaux par réaction d'addition covalente, la réduction de radicaux ou de peroxydes, la chélation des métaux de transition [63].

### I.6.4 Méthodes d'évaluation de l'activité antioxydante :

Plusieurs méthodes sont utilisées pour évaluer, in vitro et in vivo, l'activité antioxydante par piégeage des radicaux différents, comme les peroxydes ROO• par les méthodes ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) et TRAP (Total Radi Trapping Antioxidant Parameter) [64]; les ions ferriques par la méthode FRAP (ferric ion ReducingAntioxidantParameter) [65] ou les radicaux ABTS• (Sel d'ammonium de l'acide 2,2'-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonique) [66], ainsi que la méthode utilisant le radical libre DPPH• (diphényl-picrylhydrazyle) [67].

#### I.6.4.1 Méthode du DPPH :

De point de vue méthodologique, le test au radical libre DPPH• est recommandé pour des composés contenant, SH-, NH- et OH-[68]. Il s'effectue à température ambiante, les groupes permettant d'éliminer tout risque de dégradation thermique des molécules thermolabiles. Le test est largement utilisé au niveau de l'évolution des extraits hydrophiles en provenance de thé vert, des jus de fruits et de raisins, pépins et pulpes, très riches en composés phénoliques [69-70].

## Références

- [1] : J. Mar. Chim. Heterocycl, Volume 19, Issue 4, 16-22 (2020).
- [2] : Donald Voet, G. Voet; « Biochimie » ; De Boeck, Paris. 500 (2005).
- [3]: H.S.Schiff; Ann.Chim. Paris. 118 (1964).
- [4]: S. Dyagi; Y. Degani, Inspatai, New York, wiley. Intescience, V 71.
- [5] : N. Noiret, T. Benvegnu et D. Plusquellec, N. Noiret, T. Benvegnu et D.Plusquellec. Actualité Chimique.70, 11 (2002).
- [6] : Dossier Tensioactifs, information chimie, 67, 347 (1993).
- [7]: <http://www.icis.com/Articles/development-and-demand-for-sugar-based-surfactants-are-on-the.html/2011/05/09/9457923/>.
- [8]: Market study: Surfactants report, Ceresana Research (2012).
- [9] : [www.celic.be/cesio/](http://www.celic.be/cesio/), Statistiques CESIO (2007).
- [10]: F. E. Bailey et J. V. Koleske; Poly (ethyleneoxide). New York: Academic Press (1976).
- [11] : S.Dyagi, et Y.Degani. 71 (1970).
- [12] : Greig, L. M.; Philp, D. Chem. Soc. Rev., 30, 287-302 (2001).
- [13] : M. colligaris, L. Rand, Acio, Acta, 35, 2775 (1979).
- [14] : R.J. Burt, Leigh et C. J. Pickett; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 940 (1996).
- [15] : C.Y.Wong et R.Mc Donald; Inorg. Chem., 35. 325 (1996).
- [16] : Y.Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y.Wang; Chem. Commun. 155 (2000).
- [17]: T.L.Sidall, N.Miyaura, J.C.Huffman et J.K.Kochi; J. Chem. Soc. Chem. Com., 1185 (1983).
- [18]: M.S.Ray, R.BhaHacharya, S.Chaudhuri, L.Rigi, G.Bocelli, et G.Mukhopadhyay, A.Ghsosh; Polyhedron, 22, 617 (2003).
- [19] : K. Materna, J. Szymanowski, J. Colloid Interface Sci., 255, 195 (2002).
- [20] : A. S. Sadaghiana, A. Khan, J. Colloid Interface Sci., 144, 191 (1991).
- [21] : S. K. Goel, J. Colloid Interface Sci., 212, 604 (1999).
- [22] : L. J. N.Duarte, Thèse de Doctorat, INP, Toulouse (2005).
- [23] : Y.Diaz-Fernandez, S.Rodriguez-Calvo, A. Perez-Gramatges, Phys.Chem. Chem. Phys., 4, 5004 (2002).

- [24] : T. GU et P.A. Galera-Gomez, A: Phys. Eng.Asp., 147, 365 (1999).
- [25] : K.S.M.S.Raghavarao, T.V. Ranganathan, N.D.Srinivas et R.S.Barhate Clean Technol. Environ. Policy, 5(2), 136 (2003).
- [26] : A.V. Bommel et R.M. Palepu, Colloids and Surfaces A: Phys. Eng. Asp., 233, 109 (2004).
- [27] : F. H. Quina et W. L. Hinze, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 4150 (1999).
- [28] : A.K. Singh et M. A. Quraishi, Int. J. Electrochem. Sci., 7, 3222 (2012).
- [29] : J.G. Huddleston, H.D. Willauer, S.T.Griffin, R.D. Rogers, Ind. Eng. Chem.Res., 38, 2523 (1999).
- [30] : M.Y. Khuhawar, M.A. Mughal, A.H. Channar European Polymer, 805 (2004).
- [31] : M.Y. Khuhawar, A.H. Channer. MacromolRep, 523 (1995).
- [32] : Mirkhani V, Tangestaninejad S, Moghadamb M, et Moghbel M. Cytochrome. 12, 4673–4677 (2004).
- [33] : Orlandi M, Rindone B, Molteni G, Rummakkoc P, et Brunow G. Tetrahedron., 57(2), 371-378 (2001).
- [34] : Debabrata C, Anannya M, Inorganicchimicaacta, 357, 980–990 (2004).
- [35] : Isse A A, GraziaFerlin M. Gennaro A. Journal of electroanalytical chemistry 541,93-101 (2003).
- [36] : Costes J P, Dahan F, Dupuis A, et Laurent J P., Inorganic chemistry, 36 (16), 3429–3433 (1997) .
- [37] : Gupta K C, et Sutar A K, Coordination chemistry reviews, 252(12-14), 1420-1450 (2008).
- [38] : kumar S, NathDhar D, et Saxena P N. Journal of scientific and industrial research 68(3), 181-1870 (2009).
- [39] : Prakash A, et Adhikari D., International Journal of chemistry technology research, 3(4), 1891-1896 (2011).
- [40] : I. E. Dickson, R. R. Robson, Ibid., 13, 1301(1974).
- [41] : Nishida, Yuzo, Sigeo Kida. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 12, 2633-2640 (1986).
- [42] : Munawar K S, Haroon S M, Hussain S A, et Raza H. 14, 217-229 (2018).

- [43] : Vadivel R, et Jayakumar R. Organic and medicinal chemistry 5(3), 1-6 (2018).
- [44] : F. Z. Chiboub Fellah, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algerie (2008).
- [45] : OuahibaBouchaala ; mémoire Magister ; Université KasdiMarbah –Ouargla (2012-2013).
- [46] : A. Ohashi, H. Ito, C. Kanai, H. Imura et K. Ohashi, Talanta, 65, 525 (2005).
- [47] : M.AmineGacem; mémoire de Magister ; Université KasdiMerbah-Ouargla (2011-2012).
- [48] : V.Thuy DAO ; Thèse de Doctorat ; Université de Paris-sud U.F.R scientifique d'Orsay (2002).
- [49] : El-ajaily M, Maihub A, Mahanta U, et Badhei k.Rasayan journal of chemistry, 11(1), 166-174 (2018).
- [50] : Guinebert E. Durand P. Prost M. Grinand R. and Bernigault R. Sixièmes Journées de la Recherche Avicole, 554-558 (2005).
- [51] : Tadele , Journal of pharmaceutical and medicinal research, 3 (1), 73-77 (2017).
- [52] : Kajal A, Bala S, Kamboj S, Sharma N et Saini V.Journal of catalysts, 1-15 (2013).
- [53] : YasminaAdjeroud ; mémoire de Magister ; Université Badji Mokhtar-Annaba (2011).
- [54] : E. Pramauro, C. Mineroet E. Pelizzetti, Ordered Media in chemical Separation.W.L. Hinze and D.W. Armstrong .Eds. ACS Sypm.Ser. 342, American Chemical Socitey.Washington D.C. 152 (1987).
- [55] : J.L. Manzoori et A. Bavili-Tabrizi, Anal. Chim.Acta, 470, 215 (2002).
- [56] : S. Chirani, K. Diaf, A. Moulay, A. Mesli, N. Chafi, Congrès National de Chimie M'sila ,61 (2004).
- [57] : Dacosta Y. Les phytonutriments bioactifs : 669 réfeérences bibliographiques. Ed. Yves Dacosta, Paris, 317 (2003).
- [58] : F. Michel, D. Bonnefont-Rousselot, E. Mas, J. Draï et P. Théron ; Ann. Biol. Clin. ; 66 (6), 605-20 (2008).
- [59] : ChahinezZoubeidi ; Universitéde Ouargla (2003-2004).
- [60] : Pincemail, J. Bonjean, K. Cayeux, K., Defraigne, J. O., 16(4), 233-239 (2002).
- [61] : Yehye W A, Rahman N A, Ariffin A, et Abd Hamid S B. European journal of medicinal chemistry, 101. 295-312 (2015).

- [62] : C. Popovici, I. Saykova, B. Tylkowski ; Revue de Génie Industriel ; Université de technologie chimique et de métallurgie (2009).
- [63] : Favier A. Ann. Pharm. Fr. 64, 390-396 (2006).
- [64] : J.M. Ricardo da Silva, N. Darmon, Y. Fernandez, S. Mitjavila. J. Agric. & Food Chem. 39, 549-1552 (1991).
- [65] : I. F. Benzie, J. Strain. Analytical Biochemistry., 239, 70-76 (1996).
- [66] : R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente, A. Pannala, M. Yang, C. Rice- Evans..Free Radic. Biol& Med., 26, 1231-1237 (1999).
- [67] : P. Sharma Om, T.K. Bhat. Food chem., 113 (4), 1202 (2009).
- [68] : N. Salah, N. J. Miller, G. Paganga, L. Tijburg, G.P.Bolwell, C. A. Rice-Evans. Arch. Biochem&Biophys., 339-346 (1995).
- [69] : Y. Z. Cai, M. Sun, J. Xing, Q. Luo, H. Corke. Life Sci., 78, 2872-2888 (2006).
- [70] : E. F. Hatzidimitriou, N. Nenadis, M. Z. Tsimidou. Food Chem., 105, 1504-151 (2007).



## Chapitre II

CORROSION ET  
INHIBITION

## II.1 Définition de corrosion :

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par sa réaction avec l'environnement. Notez que le mot "corrosion" désigne la dégradation d'un métal et son milieu environnant. Les matériaux comme le plastique, le béton, le bois, la céramique et les matériaux composites subissent tous la détérioration lorsqu'ils sont placés dans un environnement, le mot "rouille" s'applique à la corrosion du fer et d'acier au carbone [1].

Ce phénomène traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime qu'elle détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [2].

## II.2 Les types de corrosion :

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut déterminer le type de la corrosion :

### II.2.1 Corrosion chimique (sèche) :

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. L'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution non aqueuse peut être considérée comme une corrosion chimique. Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement [3].

### II.2.2 Corrosion biochimique (bactérienne) :

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure  $H_2S$ . La pollution locale du milieu corrosif en  $H_2S$  et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries [4]. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [3].

### II.2.3 Corrosion électrochimique :

Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique [3].

Produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosif existant dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [5].

### II.3 Morphologie de la corrosion :

Selon les produits et les aspects des formes de la corrosion on distingue deux grandes familles :

La corrosion généralisée et la corrosion localisée.

#### II.3.1 La corrosion uniforme ou généralisée :

C'est la forme la plus classique. Elle se manifeste avec la même vitesse et se traduit par une dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique sur toute la surface du métal [6].

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides [7]. Dans ce mode de corrosion on ne distingue pas, à l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques des lieux anodiques (Fig II.1) [8].

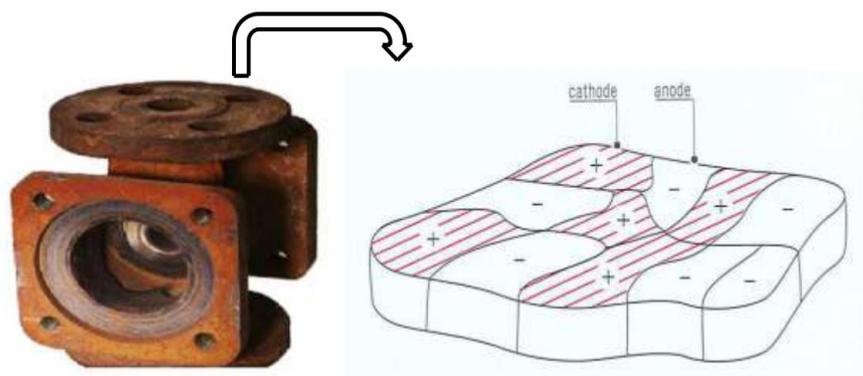


Figure II -1 : La corrosion généralisée.

### II.3.2 La corrosion localisée :

Ce phénomène caractérise par une attaque très localisée, elle est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète dans le cas d'une quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple. La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées (Fig II .2) [9].



Figure II -2 : Corrosion localisé.

Ce type de corrosion subdivisé par les chercheurs sous plusieurs types :

➤ **La corrosion galvanique :**

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie .Elle se produit Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents. L'attaque peut être considérée comme localisée à un endroit précis, mais la forme de l'usure est généralisée (Fig II .3) [10].

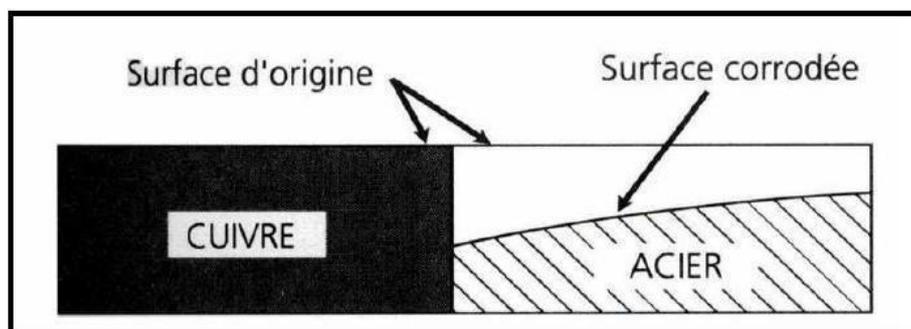


Figure II -3 : Corrosion galvanique [10].

➤ **Corrosion par piqûre :**

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (des solutions neutres ou faiblement acides) en présence d'anions, notamment les ions  $\text{Cl}^-$  (Fig II .4) [6].



**Figure II -4 :** Corrosion par piqûre.

➤ **Corrosion Caverneuse :**

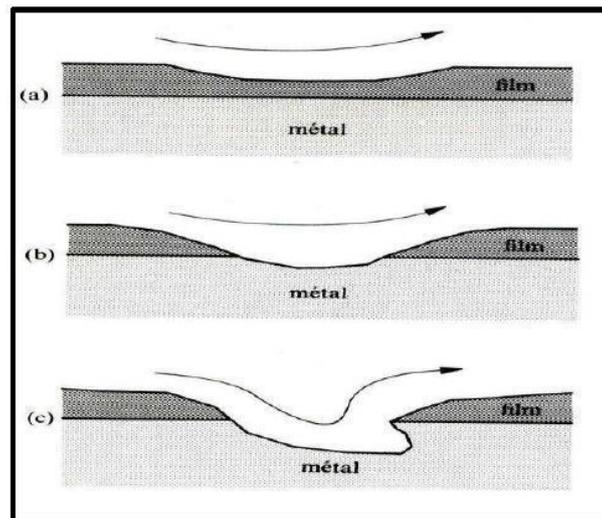
Elle est généralement localisée dans des zones confinées de faible volume ou dans des milieux stagnants, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints. Le mécanisme de l'attaque est lié à une modification locale de la composition du milieu [9].

➤ **Corrosion inter-granulaire :**

La corrosion inter-granulaire est un mode de corrosion structurale qui manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Les cas les plus fréquents de corrosion inter granulaire se développent dans le cas d'aciers inoxydables [9].

➤ **Corrosion érosion :**

Cette corrosion due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide (Fig II .5).



**Figure II -5 :** Attaque par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion : (a)érosion du film, (b) corrosion de la surface métallique, (c) formation d'une figure d'attaque [11].

➤ **Corrosion sous contrainte :**

La corrosion sous contrainte est le résultat de l'action simultanée d'un milieu corrosif et d'une contrainte mécanique [12]. Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif (Fig II .6) [4].



**Figure II -6 :** Fissures de CSC.

➤ **Corrosion sélective :**

Ce type de corrosion traduit l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse, Dans les structures multiphasées, ce même type de corrosion galvanique peut dissoudre sélectivement l'une des phases [13].

➤ **Fragilisation par l'hydrogène :**

L'hydrogène peut pénétrer dans le métal quand il est produit à l'interface métal/film d'oxyde lors d'une réduction liée à la corrosion. En fond de fissure, le métal est nu. Il réagit avec l'eau et libère de l'hydrogène naissant qui se concentre aux joints de grains et facilite une décohésion inter cristalline [13].

## **II.4 L'origine de la corrosion :**

Les causes de la corrosion sont multiple elles résultent d'interactions chimiques et / ou physique entre le matériau et son environnement.

On peut dire donc que la corrosion dépend du matériau et du milieu environnant.

Le comportement à la corrosion d'un matériau dépend d'une multitude de facteurs :

- La composition du métal (structure métallurgique, composition chimique...).
- La composition chimique de l'environnement.
- Les sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement,...).
- Les paramètres physiques (température, convection,...) [14].

## **II.5 Les facteurs de la corrosion :**

Fluence de différents facteurs sur la corrosion des métaux peuvent être classés en quatre groupes principaux [13].

### **1-Facteurs relatifs du milieu corrosif :**

- Concentration du réactif.
- Teneur en Oxygène, en impuretés, en gaz.
- Acidité du milieu, salinité, résistivité.
- Température, pression.

**2-Facteurs métallurgiques :**

- Composition d'alliage.
- Procédés d'élaboration.
- Impuretés dans l'alliage, inclusions.
- Traitements thermiques, mécaniques.

**3-Facteurs définissant les conditions d'emploi :**

- Etat de surface, défauts de fabrication.
- Formes de pièces.
- Procédés d'assemblage.
- Emploi d'inhibiteurs.
- Force électromotrice extérieure (électrolyse).

**4-Facteurs dépendants du temps :**

- Vieillessement.
- Tensions mécaniques internes ou externes.
- Modification des revêtements protecteurs.
- Apparition d'un dépôt (calcaïque ou autre).

**II.6 Influence du milieu corrosif sur la vitesse de corrosion :**

L'influence du milieu a été étudiée par de nombreux auteurs. NEFF a déterminé, par mesures de polarisation, l'influence de l'aération et du pH de l'électrolyte sur la corrosion des aciers non alliés [15]. Le rôle primordial de la réduction du dioxygène par rapport à celle des protons a également été démontré en mesurant le courant de corrosion de ces matériaux métallique, respectivement par des tests potentiostatiques ou par des mesures directes de courant (technique ZRA) [16, 17, 18]. L'influence de la température du milieu a été étudiée, par des mesures respectivement de polarisation et de perte de masse, sur des aciers au carbone [19].

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de deux paramètres la température et le pH, ces deux paramètres ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production).

Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle [20,21].

### II.6.1 Effet de l'acidité :

La susceptibilité du matériau métallique aux corrosions est fonction du pH de l'électrolyte [15]. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La migration d'ions  $Cl^-$  vers les zones fortement concentrées en ions  $H^+$  conduit à une acidification encore plus forte au voisinage des zones cathodiques, qui n'est limitée que par l'équilibre de la réaction d'hydrolyse des cations métalliques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [22].

### II.6.2 Effet de la température :

Selon BOMMERSBACH et JAUBERT, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau métallique [23, 24].

En général, la corrosion croît avec la température et peut devenir très dangereuse si ce paramètre dépasse une certaine limite [19].

### II.6.3 Hydrodynamique :

La migration des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier les cinétiques des réactions électrochimiques en changeant les concentrations des espèces et donc les potentiels d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réaction en contrôlant le transport de matière par établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst [19].

ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [21].

### II.6.4 Salinité :

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires : d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif d'alumine

en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de rompre localement.

Un autre effet la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [25].

## II.7 Méthode de lutte contre la corrosion :

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu [26].

La protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie [27].

Les modes de protection portent essentiellement sur le matériau et l'environnement chimique, ainsi pour la prévention de la corrosion il est possible d'agir sur le matériau (choix du matériau, géométrie de la structure), pour la protection contre la corrosion il y'a trois méthodes;

- protection cathodique (rendre la surface du matériau métallique stable dans le milieu).
- protection anodique (rendre la surface électro chimiquement non active dans le milieu).
- protection par revêtements (rendre la surface du matériau inerte dans le milieu).
- finalement agir sur le milieu par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion [28].

Puisque notre sujet se focalise sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion comme moyen de protection on se concentre sur cette partie.

## II.8 Les inhibiteurs de corrosion :

### II.8.1 Définition :

Le mot « **inhiber** » est dérivé du latin *inhibere* qui signifie arrêter, retenir.

Le mot « Inhibition » est employée en chimie et en corrosion depuis 1907 [29].

Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [30].

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une “substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif” [31].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par National Association of corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une substance chimique ou une combinaison des substances qui lorsqu'elle est ajoutée à un environnement, empêche ou réduit la corrosion [32].

### II.8.2 Condition d'utilisations et propriétés :

D'une manière générale un inhibiteur doit :

Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;

- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- être stable aux températures d'utilisation.
- être efficace à faible concentration.
- être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux [33].

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- L'industrie du pétrole : l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est importante pour la protection des installations pétrolière.
- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).

- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [34].
- La protection temporaire des métaux, notamment pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère.

### II.8.3 Classification des inhibiteurs de corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différentes possibilités, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières, sont regroupées dans le diagramme de la (Fig II .7). Elles seront détaillées dans les sous- paragraphes suivants [35].

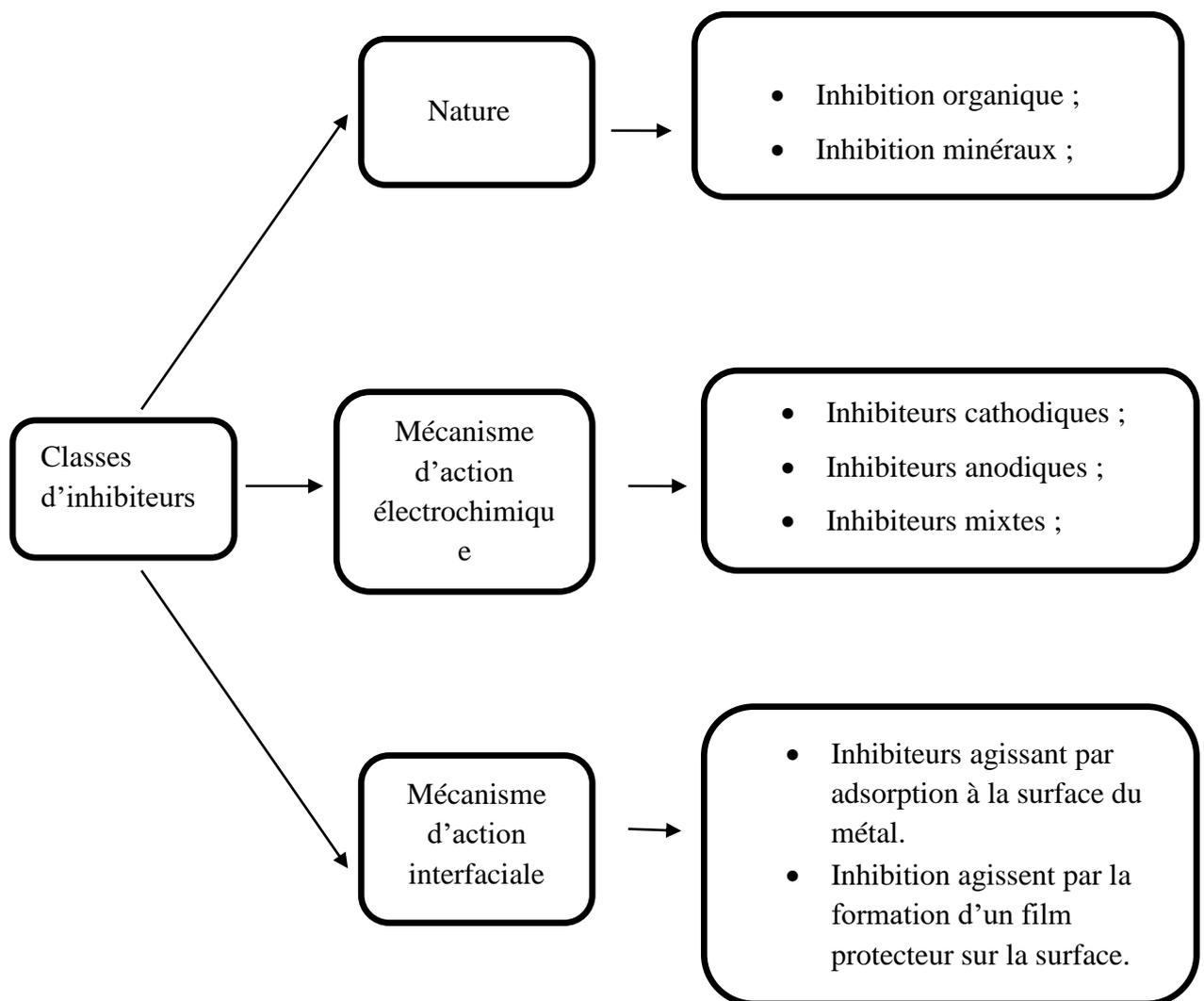


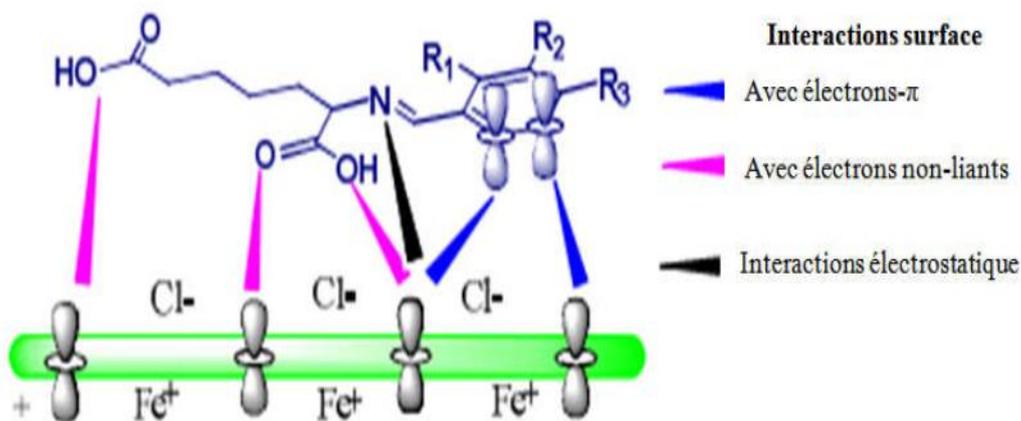
Figure II -7 : Classification des inhibiteurs de corrosion.

### II.8.3.1 Selon le mécanisme d'action interfaciale :

#### ✚ Inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal :

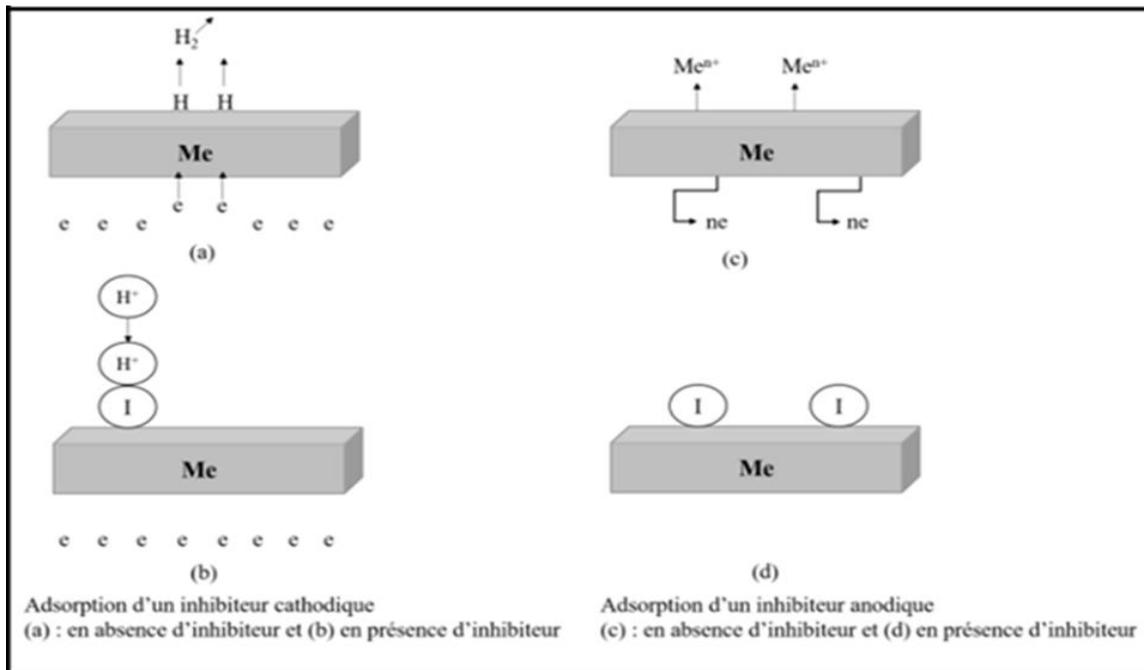
Ce mode de classification, consiste à séparer les inhibiteurs par type de mécanisme d'action interfaciale, c'est-à-dire le mode de leur fixation sur la surface métallique, soit par adsorption, soit par formation d'un film intégrant souvent les produits de corrosion du substrat.

Les inhibiteurs agissant par adsorption, ils correspondent en général aux inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par leurs fonctions actives, soient les parties polaires (-COOH, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H) ou/et les doublets non liants des atomes (O, N, S...) [36]. Ces différents centres actifs sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal et former des complexes (Fig II .8) [37].



**Figure II -8 :** Mode de fixation des molécules organiques sur la surface métallique.

D'une manière générale, un inhibiteur cathodique s'adsorbe sur les sites cathodiques de réduction des protons H<sup>+</sup> ou de l'oxygène O<sub>2</sub>. Par ailleurs, un inhibiteur anodique s'adsorbe sur les sites anodiques pour empêcher le passage des atomes métalliques en solution (Fig II .9) [38].



**Figure II -9 :** Mécanismes d'adsorption d'inhibiteurs cathodique et anodique.

Différents types de forces peuvent être mis en jeu lors de l'adsorption d'un inhibiteur sur la surface métallique, impliquant la distinction entre la physisorption et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées, et met en jeu des forces de Van der Waals ou des forces électrostatiques. Cependant, la chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, ce qui favorise une adsorption et/ou formation d'un film protecteur.

**Tableau II-1 :** Comparaison entre la chimisorption (adsorption chimique) et la physisorption (adsorption physique) [39].

	<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
<b>Type d'interaction des électrons</b>	Van der Waals ou des forces électrostatiques	Le transfert de charges ou de partage de charge
<b>Réversibilité</b>	Espèces adsorbées facilement éliminées (réversible)	L'adsorption est irréversible
<b>Energétique</b>	Faible chaleur d'adsorption <40 KJ/mol	Chaleur d'adsorption élevée >40KJ/mol
<b>Cinétique</b>	Adsorption rapide	Adsorption lente
<b>Spécificité</b>	Espèces adsorbées relativement indifférentes à l'identité de la surface	Interaction spécifique, forte dépendance sur l'identité de la surface

#### ✚ Les inhibiteurs agissent par formation d'un film protecteur :

Il existe deux types, les inhibiteurs passivants et les inhibiteurs de précipitation.

##### 1- Les inhibiteurs passivants :

La passivation est le fait de rendre un métal non-réactif suite à l'application d'un revêtement ou au moyen d'une modification plus spécialisée de sa surface. Certains inhibiteurs oxydants agissent en provoquant une passivation spontanée du métal, ce qui diminue la vitesse de corrosion. La passivation peut être favorisée également par des agents tampons qui augmentent le pH près de la surface métallique [40]. Ce sont les inhibiteurs minéraux en générale qui agissent par passivation. Ils provoquent la passivation spontanée du substrat métallique en renforçant la couche protectrice d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal.

Les chromates  $\text{CrO}_4^{2-}$  sont des inhibiteurs passivants typiques, et avec le fer ou l'acier, l'ion chromate est réduit à  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  sur la surface du métal pour produire un oxyde

mixte protecteur se compose de chrome et les oxydes de fer [41]. Mais son usage est limité à cause de son caractère cancérigène et sa forte toxicité.

## 2- Les inhibiteurs de précipitation :

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [42]. Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly-phosphates et les sels de zinc [43].

### II.8.3.2 Nature des molécules inhibitrices :

#### ✚ Les inhibiteurs organiques :

Il existe une multitude d'inhibiteurs de corrosion organiques pour les aciers et le Tableau II.2 ci-dessous, qui présente une liste non exhaustive des travaux récents, en témoigne.

**Tableau II -2 :** Travaux relatifs à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion organiques pour la protection des aciers.

Molécules inhibitrices	Type d'acier	Milieu corrosif	Référence
<b>4-phenylthiazole</b>	Acier 304L	HCl (3M)	[44]
<b>Oxo-triazole</b>	Acier doux	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[45]
<b>Acide undécanoïque</b>	Acier doux	HCl (2M)	[46]
<b>Hydrazide</b>	Acier doux	HCl (1M)	[47]
<b>Indole</b>	Acier 316L	NaCl (0.3M)	[48]
<b>Acide oxalique</b>	Acier doux	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[49]
<b>Fonction amine</b>	Acier A24	NaCl (2g/L)	[50]
<b>Acide phosphonocarboxylique</b>	Acier XC35	NaCl (0.2g/L)	[51]

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin.

L'utilisation des inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous –produits de l'industrie pétrolière [52]. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal et de lui fixation sur le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore et le soufre.

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont :

- Le radical amine (-NH<sub>2</sub>)
- Le radical mercapto (-SH)
- Le radical hydroxyle (-OH)
- Le radical carboxyle (-COOH)

ces groupement sont polaire, hydrophile et aussi l'inhibiteur comporte une autre partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaines hydrocarbonées.

#### Les inhibiteurs inorganiques :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les inhibiteurs se dissocient en solution et leurs produits de dissociation assurent les phénomènes d'inhibition (anions, ou cations).

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO<sub>4</sub><sup>n-</sup> tels que les chromates, les molybdates, les phosphates et les silicates. Les cations sont essentiellement Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> et (CaCl<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>) ceux qui forment les sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH<sup>-</sup>) [53].

#### II.8.3.3 Mécanisme d'action électrochimique :

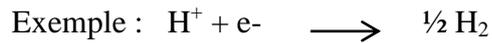
Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

- Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



- Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :





- Si l'inhibiteur diminue la vitesse de la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé inhibiteur anodique. (Fig II . 10) [54].

- S'il ralentit par contre la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), il est appelé inhibiteur cathodique. (Fig II .11) [54].

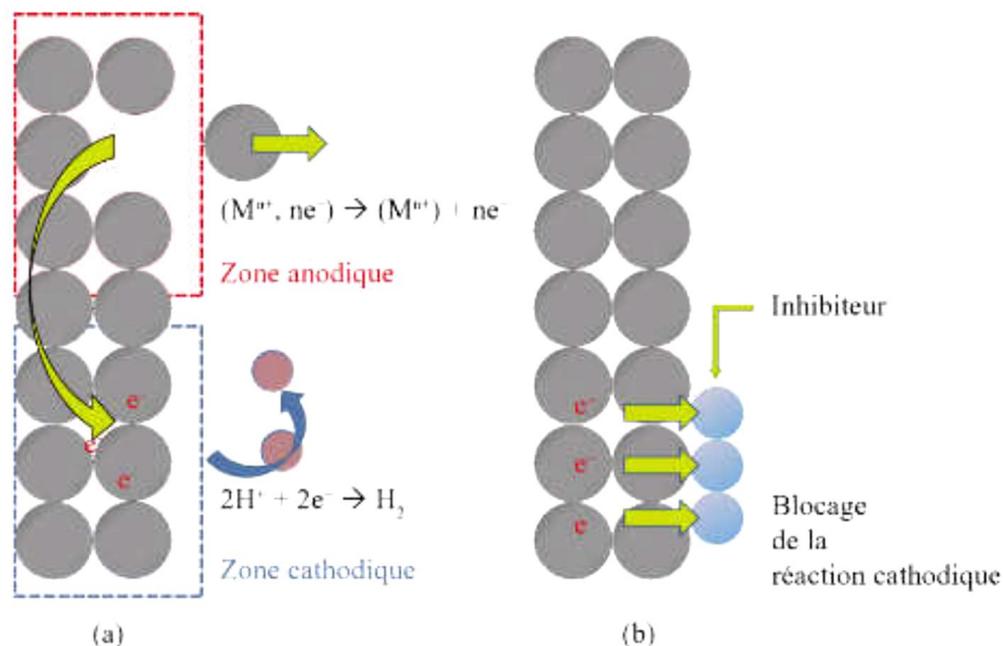
- Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique.

Somme toute, on peut considérer que l'action de l'inhibiteur se fait par :

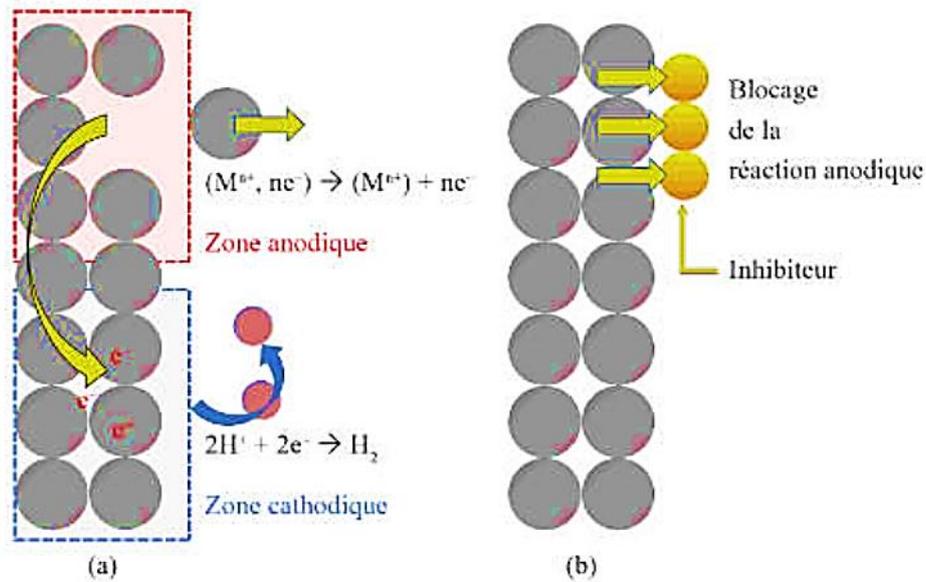
- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. En milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera prépondérant.

- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général une couche d'oxyde ou d'hydroxyde.

- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et un ou plusieurs éléments du milieu agressif (milieux neutres ou alcalins).



**Figure II -10** : Représentation du processus d'inhibition cathodique(a)sans. Inhibiteur, (b) avec inhibiteur.



**Figure II-11:** Représentation du processus d'inhibition anodique (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.

#### II.8.4 Méthodes d'évaluation des inhibiteurs de corrosion :

##### II.8.4.1 Détermination de la vitesse de corrosion :

Avec le développement industriel et technologique, les méthodes d'évaluations de la corrosion sont plus diversifiées. Les plus utilisées et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu HCl sont les suivantes :

- La gravimétrie (ou la perte de masse).
- Les techniques de polarisation potentiodynamique.
- La voltamétrie cyclique.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Méthode d'évolution de l'hydrogène.

##### ✚ La gravimétrie :

D'une façon générale, l'étude de la corrosion fait appel en premier lieu aux méthodes directes ; par excellence c'est la mesure de perte de masse. Mais dans des conditions spécifiques, on fait appel à la détermination de la teneur en espèce dissoute dans le bain acide par la torche à plasma, mesure de l'épaisseur de l'échantillon avant et après expérimentation [55].

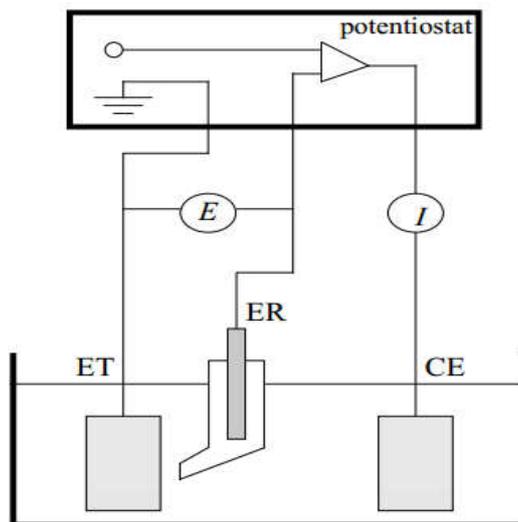
### ✚ Méthode électrochimique stationnaire :

Cette technique se base sur la polarisation du système électrochimique (Fig II .12).

La réponse en potentiel-courant de la cellule électrochimique est déterminée sur une plage de potentiel souhaitée. Par la suite, la relation entre le potentiel-courant (E-I), est déterminée. Les expériences peuvent être déterminées en deux façons : mode potentiostat, où le potentiel est contrôlé et le courant résultant est mesuré  $I = f(E)$ , ou mode galvanostat, où le courant est contrôlé et le potentiel résultant est mesuré  $E=f(I)$ .

Suivant la valeur de la surtension, deux cas se présentent :

- Surtension élevée : L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , donne la densité de courant de corrosion  $I_{\text{corr}}(\text{A.cm}^2)$ .  
C'est la méthode d'extrapolation des droites de Tafel basée sur l'équation  $\log I = f(E)$ .
- Surtension faible ; On s'intéresse à la résistance de polarisation  $R_p$ , qui est la pente  $(\Delta I/\Delta E)$  à  $I=0$ , de la courbe stationnaire,  $I=f(E)$ .



**Figure II -12 :** Système potentiostat-cellule électrochimique à trois électrodes. Et : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode [56].

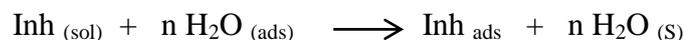
#### II.8.5 Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide :

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

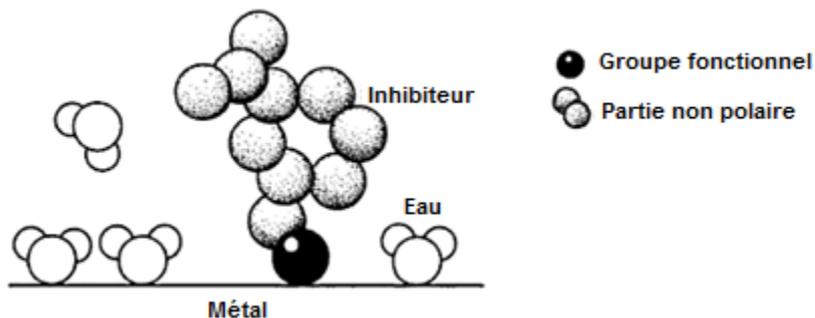
Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques. Ces substances organiques ayant des atomes de N, S ou O avec des paires d'électrons libres, ou certains composés d'ammonium quaternaire sans électrons donneurs. La thiourée  $CS(NH_2)_2$ , les amines, les polyamines, les amides, les imidazolines, l'orto- et para-tolylthiourée, la quinoléine, les dérivés de l'acide thioglycolique et l'acide 3-mercaptopropionique, la gélatine, la caséine, le sorbitol, l'agar agar, ladekstrine et la katapine, à des concentrations de 0,01 à 0,2% en poids (100 à 2000 ppm) sont utilisés dans des milieux acides [57].

#### II.8.5.1 Mécanismes d'action :

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (Fig II .13). D'après Bockris [58], l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n n'est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.



**Figure II-13** : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

### II.8.5.2 Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux :

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs.

Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques en milieu acide chlorhydrique, une revue de la littérature nous a permis de répertorier dans le Tableau II.3 et de façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

**Tableau II -3** : Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.

Composés	Exemples	Références
<b>Azotés</b>	Hexaméthylènetétramine ou méthénamine	[59]
	Diazoles : imidazole et ses dérivés	[60]
	Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole	[61,62]
	Dérivés du bipyrazole	[63,64]
	Oxadiazoles	[65,66]
	Dérivés de la quinoléine	[67,68]
	Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione	[69]
	Dérivés de la pyridine	[70]
<b>Soufrés</b>	Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde	[71,72]
	Thiourée et ses dérivés	[73,74]
<b>Oxygénés</b>	Thiadiazole et ses dérivés	[75,76]
	Lactones	[77]

Toutes ces molécules inhibitrices contiennent des atomes tels que l'azote, le soufre ou l'oxygène qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par un mécanisme d'adsorption spontanée (essentiellement chimique) selon le modèle de Langmuir. Ces inhibiteurs permettent de surcroît d'obtenir de bons rendements en termes d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.

#### II.8.6 Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur :

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

**II.8.6.1 Isotherme Langmuir :**

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [78].

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

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

Où  $\theta$  : est le taux de recouvrement,  $C_{inh}$  : concentration de l'inhibiteur,  $b$  : coefficient d'adsorption.

Le taux de recouvrement de la surface est donné par la formule :

$$\theta = (b C_{inh}) / (1 + b C_{inh}) \quad (2)$$

**II.8.6.2 Isotherme de Temkin :**

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

$$b C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (3)$$

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

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

**II.8.6.3 Isotherme de Frumkin :**

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

$$\ln [\theta / C (\theta - 1)] = \ln K + 2a \theta \quad (4)$$

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm<sup>3</sup>, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si  $a \rightarrow 0$ , l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

#### II.8.6.4 Isotherme de type Freundlich :

La relation de type Freundlich est rarement utilisée pour restituer graphiquement le phénomène d'adsorption d'inhibiteur sur le métal étudié. Elle d'une forme exponentielle entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur :

$$\theta = k C_{inh}^n \quad (5)$$

La transformation logarithmique de cette dernière donne :

$$\text{Ln } \theta = \text{Ln}K + n\text{Ln}C_{inh} \quad (6)$$

Ou K est la constante d'équilibre d'adsorption et n représente le degré de non linéarité dans la relation entre  $\theta$  et  $C_{inh}$  ( $\theta < n < 1$ ).

Cependant l'ajustement des données à l'aide d'une relation de type Freundlich ne signifie nullement que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites. Il s'agit le plus souvent d'un simple ajustement. En effet, l'adsorption doit être considérée comme le résultat de différents mécanismes d'interactions aux interfaces liquides-solides faisant intervenir aussi les interactions latérales.

### II.8.7 Les facteurs affectant la performance des inhibiteurs :

#### II.8.7.1 Vitesse d'écoulement :

La performance d'inhibiteurs est généralement affectée par une forte agitation. La vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement. Une relation linéaire a été observée entre la vitesse du fluide et la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl en présence des inhibiteurs commerciaux [79].

#### II.8.7.2 Electrolytes :

La nature de l'électrolyte a un effet considérable sur la protection des inhibiteurs. Par exemple, la quinoléine et les amines retardent la vitesse de corrosion des aciers en milieu acide chlorhydrique beaucoup plus fortement que dans l'acide sulfurique [79].

### II.8.7.3 Le pH :

De nombreux inhibiteurs deviennent satisfaisants à un pH inférieur ou supérieur à pH optimum. Par exemple, le benzoate de sodium n'est pas efficace dans des électrolytes avec pH inférieur à 5,5 [79].

### II.8.7.4 La nature de métal :

L'action des inhibiteurs est sélective et dépend de la nature de métal à protéger, sa composition et son traitement métallurgique. Un inhibiteur qui est très efficace pour un métal peut ne pas être satisfaisant pour un autre. De nombreux inhibiteurs pour les métaux ferreux sont inefficaces pour les métaux non ferreux comme le zinc et l'aluminium. Toutefois, certains inhibiteurs ou leurs mélanges protègent plus d'un métal [79].

### II.8.7.5 Effet de la température :

Avec l'augmentation de la température, la vitesse de corrosion des métaux augmente et l'efficacité de la plupart des inhibiteurs diminue à cause de diminution de recouvrement de la surface de métal par les inhibiteurs adsorbés. Mais, en présence de certains inhibiteurs, par exemple, sulfure de dibenzyle, le dibenzyl-sulfoxyde, l'aniline et la gélatine, la vitesse de corrosion est réduite [79].

Une courbe de type Arrhenius ( $\log(\text{vitesse de corrosion})$  en fonction de  $1/T$ ) est souvent linéaire en présence d'inhibiteurs, comme dans le système désinhibé.

### II.8.7.6 Effet de la concentration d'inhibiteur :

Avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dissous, l'efficacité de l'inhibiteur augmente et la vitesse de corrosion diminue car l'adsorption de l'inhibiteur augmente également. Si l'adsorption de l'inhibiteur atteint le degré de saturation, la vitesse de corrosion atteint sa valeur minimum et ne change pas avec des nouvelles augmentations de la concentration en inhibiteur [80]. Mais, ils y a des inhibiteurs qui ont un comportement différent que les précédents, où la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur jusqu'à une concentration critique, et puis augmente brusquement à partir de cette concentration critique, par exemple : quaternary alkynoxymethyl amine (IMC-80-Q) [81].

**II.8.7.7 Les cations métalliques :**

Plusieurs cations métalliques sont considérés comme des oxydants. Ils augmentent la vitesse de corrosion du métal lorsque leur concentration dépasse une concentration critique.

## Références

- [1] : M. C. Lafont, N. Pebere, F. Moran, P. Bleriot, Revue des sciences de l'eau, 8, 57-75 (1995).
- [2] : R.M. Latanision, Mater. Perform, 26, 9 (1987).
- [3] : Rouibah, K. Mémoire de Magistère, USTHB, Algiers (2003).
- [4] : Diamant, A. Document sur La Corrosion (Mars 2003).
- [5] : S. Bensaada. Université Mohamed Khider, B.P 145 Biskra (2013).
- [6] : Lefevre, B. Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI (2014).
- [7] : V.Q. Kintz Corrosion et protections des matériaux métalliques, callaque chimie (2008).
- [8] : B. Schramm, A. Dwars, A. Kuhlles revêtement et la corrosion Technique compact 10 édition, décembre (2004).
- [9] : M. Oly. Thèse de doctorat, Toulouse, France (2011).
- [10] : X.Jiang, Y.G.Zheng, D.R.Qu, W.Ke., Corrosion Science, 48, 3091–3108 (2006).
- [11] : S.Papavinasam<sup>1</sup>, R.Revie<sup>1</sup>, W.I.Friesenre view of model stop redict internal pitting corrosion of oil and gaz pipelines Natural Resources. Canada (2006).
- [12] : Lamoureux, J. Précis de Corrosion, Edition Beau Chemin, Canada (1994).
- [13] : Landolt, D. Corrosion et Chimie de Surfaces des métaux, Traité des Matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2003).
- [14] : A Short introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention, National Corrosion Service, NPL (2003).
- [15] : Neff, D. Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne (2003).
- [16] : Le Bozec, N. Thèse de doctorat (Spécialité Chimie Fine) de Université de Bretagne Occidentale (2000).
- [17] : Yeager, E. Journal of Molecular Catalysis, 38, 5 (1986).

- [18] : Delahay, P.J. *Electrochem. Soc*, 97, 50 (1950).
- [19] : Wiley, J .F. Laque, *Marine corrosion, causes and prevention* (1975).
- [20] : H. Uhlig, « corrosion et protection ». Ed. DUNOD, Paris (1970).
- [21] : P. Olav Gartland, *Corr Ocean USA, Paper, Nace, Houston* (1998).
- [22] : Aymonier, C. Thèse de doctorat, université de bordeaux (2000).
- [23] : Bommersbach, P. Thèse de doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon Spécialité : Microstructure et comportement mécanique et macroscopique des matériaux – Génie des matériaux (2005).
- [24] : Jaubert, L. Thèse de doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon Spécialité : Microstructure et comportement mécanique et macroscopique des matériaux - Génie des matériaux (2004).
- [25] : P. Boumersbach, C. Dumont, J. P.Millet, 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City Canada (2005).
- [26] : Audisio, S. Mazille, H. Sinicki, C. *Corrosion des métaux et alliages: Corrosion et génie industriel* (document de stage, formation continue), Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon (1984).
- [27] : Landolt, D. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux* (Traité des matériaux), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, ISBN 2-88074-245-5. 165-205 (1993).
- [28] : B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Presses Polytechniques et universitaires, Romandes (2004).
- [29] : Christian Vargel, *technique et ingénierie*, Dunod (2002).
- [30] : NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4, 79 (1965).
- [31] : C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, *Corrosion et anticorrosion*, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [32] : NACE Glossary of Corrosion-Related Terms, NACE Corrosion Engineer's Reference Book, NACE International Third Edition (2002).

- [33] : K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
- [34] : C.FIAUD, « Inhibiteur de corrosion », Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor, 1005, 1-14 (2006).
- [35] : G. Béranger and H. Mazille, Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes. Hermès Science Publications (2002).
- [36] : H. Ouici, O. Benali, Y. Harek et al. Research on Chemical Intermediates, vol, 39, no. 7, 3089-3103 (2013).
- [37] : C. B. Verma, and M. Quraishi, International journal of innovative research in science, engineering and technology vol,3, 14601 (2014).
- [38] : G. Béranger and H. Mazille, Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes. Hermès Science Publications (2002).
- [39] : E. Mccafferty, Introduction to Corrosion Science. Springer (2010).
- [40] : Mendoza, A.R. Corrosion of Reinforcing Steel in Loaded Cracked Concrete exposed to de-icing Salts ; University of Waterloo, Ontario, Canada, 126 (2000).
- [41] : E. Mccafferty, M. K. Bernett J. S. Murday, An XPS study of passive film formation on iron in chromate solutions. Corrosion Science, 28(6), 559-576 (1988).
- [42] : Gentil, V. Corrosão, 4<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC (2003).
- [43] : Landolt, D. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes ; Lausanne (1997).
- [44] : A.S. Fouda, A.S. Ellithy, Corr. Sci, 51, 868-875 (2009).
- [45] : Z. Tao, S. Zhang, W. Li, Corr. Sci, 51, 2588-2595 (2009).
- [46] : A. Yildirim, M. Cetin, Eur. J. Lipid Sci. Technol, 110, 570-575 (2008).

- [47] : L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, Progress in Organic Coatings, 54, 256-262 (2005).
- [48] : M. Dudukcu, B. Yazici, M. Erbil, Mater. Chem. and Ph, 87, 138-141 (2004).
- [49] : C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, J.A.A. Baptista, A. Spinelli Anti-Corr. Methods Mater, 51, 105-111 (2004).
- [50] : H.E. Jamil, A. Shrir, R. Boulif, M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, Electrochimica Acta, 49, 2753-2760 (2004).
- [51] : N. Srisuwan, N. Ochoa, N. Pébère, Corr. Sci, 50, 1245-1250 (2008).
- [52] : C. Fiaud, C. Lemaitre et N. Pebere, inhibiteurs de corrosion, In G.Beranger et H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle) Edit. Hermès Science Publication, Paris, 245 (2002).
- [53] : I.L.Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, Edit. Mc graw-hill (1981).
- [54] : S. Audisio, and G. Béranger, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels: Presses polytechniques et universitaires romandes (2010).
- [55] : V. Ghetta, J. Fouletier, and P. Taxil, Sels fondus à haute température: Presses polytechniques et universitaires romandes (2009).
- [56] : J. R. Davis, Corrosion: Understanding the Basics: ASM International (2000).
- [57] : A. Groysman, Corrosion for Everybody: Springer Netherlands 2009.
- [58] : J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc, 111, 736 (1965).
- [59] : E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, Mater. Chem. Phys, 104, 74 (2007).
- [60] : J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, Corros. Sci, 51, 1836 (2009).
- [61] : H.H. Hassan, Electrochim. Acta, 53, 1722 (2007).
- [62] : H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amina, Electrochim. Acta, 52, 6359 (2007).

- [63] : M. Benabdellah, R. Touzani et al, Mater. Chem. Phys, 105, 373.
- [64] : Tebbji, H. Ouddad, B. Hammouti, Appl. Surf. Sci, 241, 326 (2005).
- [65] : M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini et al, Electrochim. Acta, 55, 1670 (2010).
- [66] : M.Z.A. Rafiquee, N. Saxena et al, Mater. Chem. Phys, 107, 528 (2008).
- [67] : G. Achary, H.P. Sachin et al, Mater. Chem. Phys, 107, 44 (2008).
- [68] : V. R. Saliyan, A. V. Adhikari, Corros. Sci, 50, 55 (2008).
- [69] : Y. Abboud, A. Abourriche et al, Mater. Chem. Phys, 105, 1 (2007).
- [70] : S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fouda, Mater. Chem. Phys, 93, 84 (2005).
- [71] : A.B. da Silva, E. D'Elia et al, Corros. Sci, 52, 788 (2010).
- [72] : N. Soltani, M. Behpour et al, Corros. Sci, 52, 1351 (2010).
- [73] : E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, B.I. Ita et al, Mater. Chem. Phys, 60, 79 (1999).
- [74] : S. D. Shetty, P. Shetty, H.V. Sudhaker Nayak, Mater. Lett, 61, 2347 (2007).
- [75] : A.K. Singh, M.A. Quraishi, Corros. Sci, 52, 1373 (2010).
- [76] : F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée et al, Electrochim. Acta, 52, 6865 (2007).
- [77] : K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi et al, Mater. Chem. Phys, 106, 260 (2007).
- [78] : D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 489 (1993).
- [79] : B. Sanyal, Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments. Progress in Organic Coatings, 9, 165-236 (1981).
- [80] : X. Li, S. Deng H. Fu, Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. Corrosion Science, 53(1), 302-309 (2011).

**[81]** : X. Jiang, Y. G. Zheng W. Ke, Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO<sub>2</sub> corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution. Corrosion Science, 47(11), 2636-2658 (2005).



## **Chapitre III**

**MATERIELS ET  
METHODES**

**❖ Le but :**

Le but de ce travail est :

- Synthèse et caractérisation de deux ligands bases de Schiff.
- Evaluation de l'activité antioxydante.
- Etude de l'effet d'inhibition sur la corrosion de l'acier en milieu acide.

**Partie 1 : Synthèse et caractérisation des bases de Schiff.****III.1.1 Produits utilisés :****➤ Solvants :**

Dans notre étude nous avons utilisé le solvant suivant:

\* **Le méthanol** : c'est un solvant protique, ses propriétés physicochimiques sont les suivantes :

Point d'ébullition : 64.7°C,

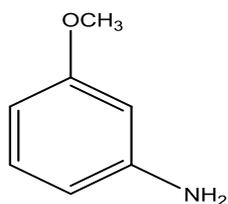
Masse molaire : 32.04 g/mol,

Formule brute : CH<sub>3</sub>OH,

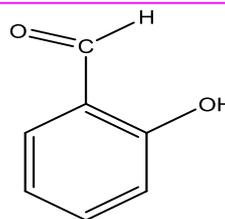
Densité: 0.79.

**➤ Réactifs :**

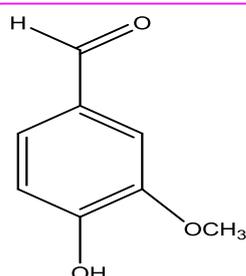
Les réactifs qui nous avons utilisé sont :



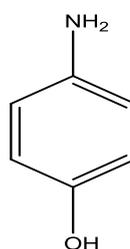
**M-anisidine**  
 M=123.15g/mol  
 Formule brute : C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO  
 Forme : solide  
 Couleur : noire



**Aldéhyde salicylique**  
 M= 122.12 g/mol  
 Formule brute : C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>  
 Forme : liquide  
 Couleur : jaune



**P-vanilline**  
 M= 152.15g/mol  
 Formule brute: C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>  
 Forme: solide  
 Couleur : blanc



**P-amino-phénol**  
 M= 109.14g/mol  
 Formule brute: C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO  
 Forme: solide  
 Couleur : blanc

### III.1.2 Matériels utilisés :

La verrière utilisée dans notre étude est :

Ballon Bicol ( 250 ml ) - barreau magnétique - plaque chauffante - réfrigérant - pipettes pasteurs -  
 entonnoir - papiers filtres - plaque CCM - cristalliseur - verre de montre - béchers - éprouvette -  
 agitateur magnétique - tubes - papiers absorbant.

#### III.1.2.1 Techniques expérimentales utilisés :

##### ➤ Point de fusion :

Point de fusion est une propriété physique vitale d'un composé. Il peut être utilisé pour identifier une substance et comme indication de sa pureté.

Les températures de fusion des produits synthétisés ont été évaluées à l'aide d'un appareil à plaque chauffante (à gradient de température 60 à 260) appelé Banc Kofler.



**Figure III-1 :** L'appareil de Banc Kofler.

➤ **Chromatographie sur couche mince (CCM) :**

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1938 (Ismailor et Shraiber) [1].

La chromatographie sur couche mince est une méthode d'analyse extrêmement utile. On l'utilise en générale pour suivre l'avancement des réactions et contrôler la pureté des produits. Elle est basée sur le phénomène d'adsorption où la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants (éluant) et une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou plastique en gel de silice ou une feuille semi-rigide d'aluminium. Les substances à analyser sont déposées sur les plaques en question sur lesquelles les substances déposées migrent chacune à une vitesse spécifique à sa propre structure moléculaire qui dépend en fait de sa polarité, l'éluant utilisé et le type de plaques CCM employé.

Chaque tache observée sur la plaque aura sa constante physique, exprimée sous forme de facteur de rétention ( $R_f$ ) qui est défini par le rapport suivant :

$R_f = \text{distance parcourue par le soluté} / \text{distance parcourue par le front de solvant.}$

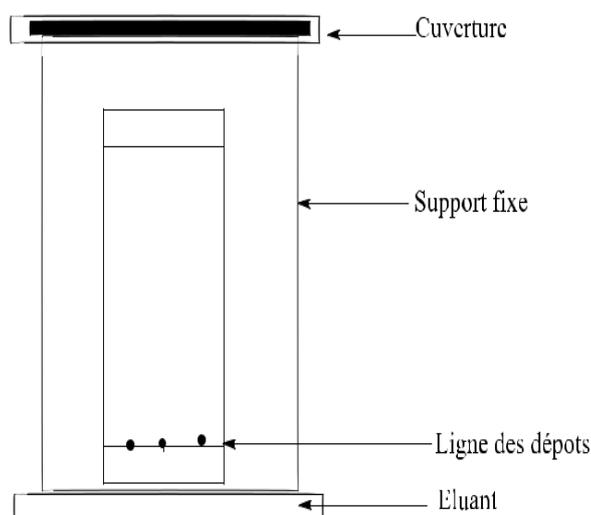


Figure III-2 : Principaux éléments utilisés de la CCM [2].

➤ **Spectroscopie d'absorption UV-Visible :**

Type de spectroscopie optique qui mesure l'absorption de la lumière dans les régions du spectre correspondant aux rayonnements visible et ultraviolet. Les spectres UV visible apportent surtout des données structurales sur le type et l'étendue de la conjugaison dans les liaisons multiples des composés étudiés [3].

Elle utilise la lumière sur la gamme des ultraviolets de  $\lambda = 100$  nm à  $\lambda = 400$  nm et la gamme visible de  $\lambda = 400$  nm à  $\lambda = 800$  nm, du spectre de rayonnement électromagnétique.



Figure III-3 : Spectrophotomètre UV-visible.

➤ **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 [4]. 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).



**Figure III-4 :** Spectromètre FTIR « Spectrum One ».

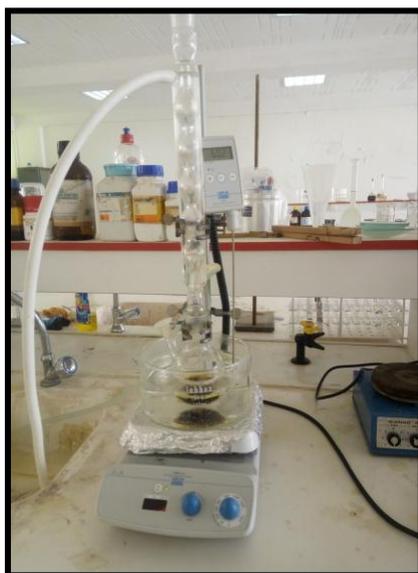
Ce spectromètre est caractérisée par :

- Un large compartiment à échantillons que l'on peut purger. Le Spectrum One peut fonctionner en mode rapport, faisceau simple ou interférogramme.
- Un système optique qui permet de recueillir les données sur un éventail total de 4500 à 400  $\text{cm}^{-1}$  (220  $\text{cm}^{-1}$  avec le fractionneur de faisceau CsI) avec une résolution idéale de 0.5  $\text{cm}^{-1}$ .
- Un détecteur à infrarouge central.
- Un système électronique basé sur le processeur à signaux numériques.

### III.1.3 Montage expérimental :

Le montage expérimental utilisé pour la synthèse est le montage classique de synthèse au reflux, il est constitué de :

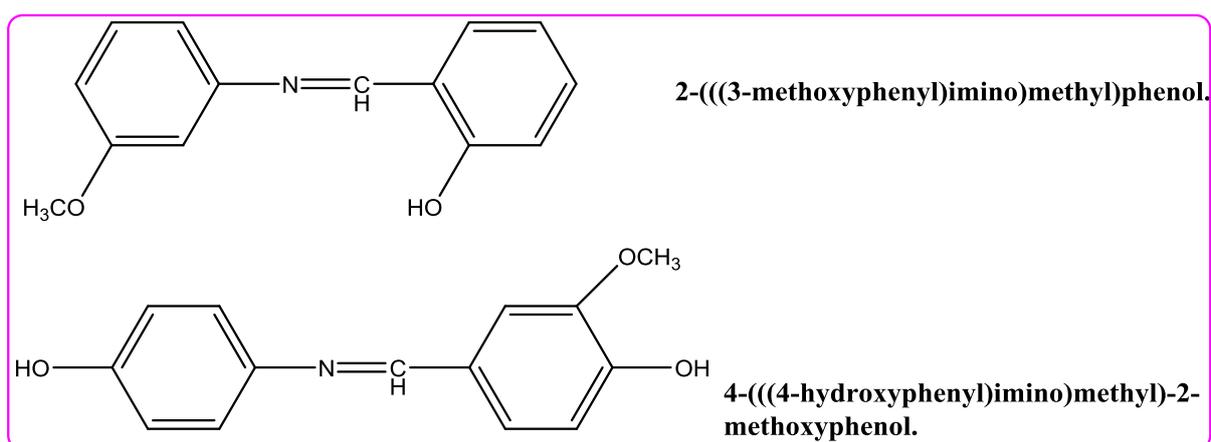
(Ballon Bicol - Agitateur magnétique – réfrigérant - barreau magnétique).



**Figure III-5** : Image photographique de montage au reflux.

### III.1.4 Procédure de synthèse de ligand base de Schiff :

Les bases de Schiff utilisées dans ce travail (Fig III.6) ont été synthétisées selon la méthode opératoire classique, par condensation directe dans de le méthanol à reflux [5]. Un mélange équimolaire de l'aldéhyde salicylique sur M.anisidine et p-vanilline sur para-aminophénol. L'ensemble est maintenu à reflux et sous agitation magnétique pendant environ deux heures. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante, lavé plusieurs fois. Les produits obtenus, ont été isolés sous forme de solide, est enfin purifiés par recristallisation et leur pureté a été vérifiée par CCM.



**Figure III-6** : Structures chimiques des deux bases de Schiff synthétisées.



**Figure III-7 :** Le produit 1 se forme des cristaux.



**Figure III-8 :** Le produit 2 se forme des cristaux.

Une fois élaborée, ces bases de Schiff ont été caractérisées par spectroscopies infra-rouge et par UV-visible.

### III.1.5 Activité antioxydante :

Dans le cadre de l'étude de l'activité antioxydante de nos produits, on a choisi la méthode du radical DPPH.

#### ➤ Matériels utilisés :

- Tubes à essais, DPPH, Spectrophotomètre, Bêchers.



**Figure III-9 :** Image photographique de matériels utilisés.

## ➤ Méthode du radical DPPH :

DPPH signifie 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle, de formule chimique  $C_{18}H_{12}N_5O_6$  et de masse molaire  $M=394,32$  g/mol est connu comme un radical libre stable en raison de la délocalisation d'électron non apparié dans toute la molécule. Cette délocalisation lui confère une coloration violette qui devient jaune pâle lors de la neutralisation. Aussi, caractérisée par une bande d'absorption à environ 517 nm [6]. Selon la réaction suivante :



(AH) représente un composé capable de céder un hydrogène au radical DPPH pour le transformer en Diphenylpicryl hydrazine. Le test au DPPH est simple, très rapide et indépendant de la polarité des échantillons ce qui peut expliquer cette hiérarchie [7].

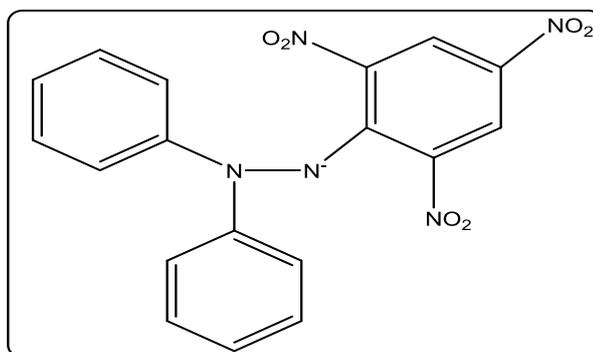


Figure III-10 : Formule chimique du DPPH.

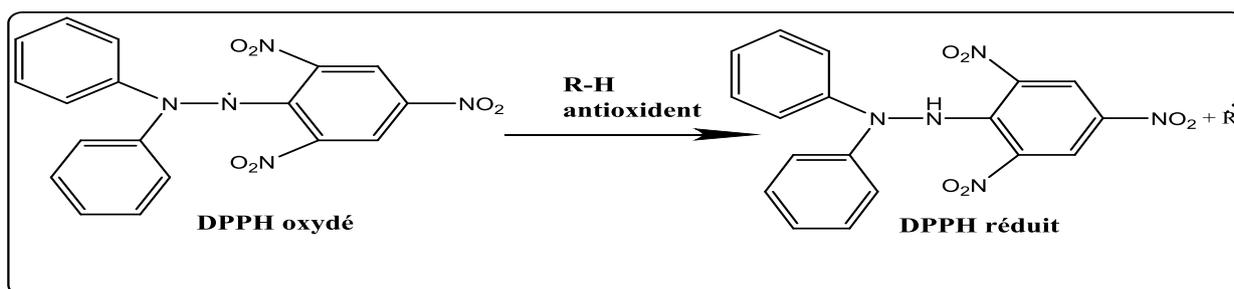


Figure III-11 : Structures de DPPH durant l'oxydation [8].

➤ **Manipulation :**

On prépare une solution du DPPH dans le méthanol. Ensuite, différentes concentrations des deux bases de Schiff à tester sont préparées dans un **15mL** de méthanol, et par la suite ont été ajoutés à la solution de DPPH préparée. Après une agitation par un vortex, les tubes sont placés à l'abri de la lumière à température ambiante pendant 30 minutes. La décoloration des mélanges par rapport au contrôle négatif contenant uniquement la solution de DPPH est mesurée à **517 nm** en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis.

Les résultats exprimés en tant qu'activité anti-radicalaire où inhibition des radicaux libres, ces derniers sont calculés en pourcentages (I %) par la formule suivante :

$$I\% = \frac{A_{\text{blanc}} - A_{\text{échantillon}}}{A_{\text{blanc}}} \times 100$$

**Avec : I%** : Pourcentage d'inhibition.

**A blanc** : Absorbance du blanc.

**A échantillon** : Absorbance de l'échantillon.

## Partie 2 : Etude de l'efficacité inhibitrice de deux bases de Schiff vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone A9 en milieu HCl 1M.

### III.2.1 Matériau :

La plupart des outils que nous utilisons habituellement sont en grande majorité constitués de métaux ferreux, ou ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant, de fait, vulnérables face à la corrosion.

Le matériau testé dans cette étude est l'acier A9 dont la composition chimique (%) est donnée dans le tableau III.1.

Tableau III-1 : Composition chimique de l'acier A9.

composant	Acier	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	Cr	Ni	Fe
Pourcentage %	A9	0.1	0.29	0.04	0.004	0.005	0.07	0.034	0.007	0.011	99.439

### III.2.2 Préparation des pièces :

Le matériau a été découpé en plaques de dimensions 2.8cm x 1.1cm x 0.4cm (Fig III.12).

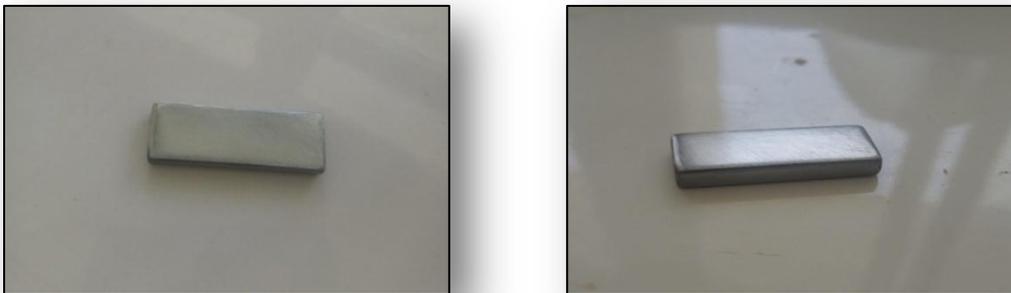


Figure III-12 : Les pièces acier A9 utilisé.

Leur préparation nécessite plusieurs étapes :

- ✚ Polissage des pièces à l'aide des disques abrasifs Sic de différentes granulométries (P180, P400, P800, P1000, P1200).
- ✚ Rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'éthanol puis séchage des pièces.
- ✚ Mesure des surfaces de chaque pièce à l'aide de pied à coulisse.
- ✚ Pesée de chaque pièce à l'aide d'une balance analytique.



**Figure III-13 :** Polissage des pièces.

**Figure III-14 :** Mesure des surfaces.

### III.2.3 Les produits chimiques utilisés :

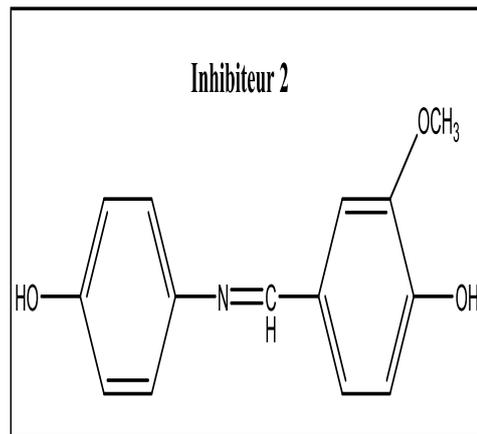
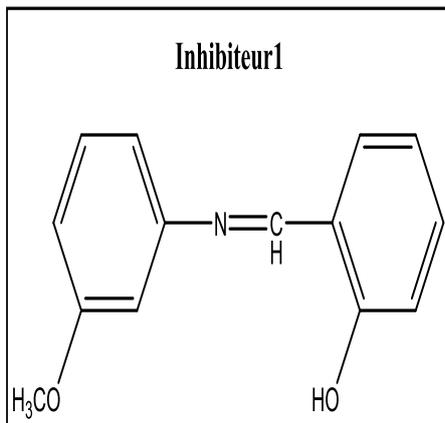
Les produits sont utilisés sans purification, et sont essentiellement ceux d'ALDRICH. Les propriétés physico-chimiques de ces produits sont regroupées dans le tableau III.2.

**Tableau III-2 :** Propriétés physico-chimiques des produits utilisés.

Le produit	La masse molaire(g/mole)	La densité (g/mL) en 20°C	Société de production
L'eau distillée	-	0.997	Laboratoire
Ethanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	46.07	0.789	SIGMA-ALDRICH
L'acide chlorhydrique (HCl)	36.458	1.19	SIGMA-ALDRICH

#### III.2.3.1 Composés utilisés pour l'inhibition :

Les inhibiteurs utilisés dans le cadre de ce travail, sont des produits chimiques, ils ont été réalisés au laboratoire par condensation, ils sont comme suit :



### III.2.3.2 Solution agressive :

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

### III.2.4 Dispositifs et protocoles expérimentaux :

#### III.2.4.1 Dispositifs :

- ✓ Des béchers de 100ml.
- ✓ des fils isolés utilisés comme support des échantillons.
- ✓ une balance analytique (à précision de quatre chiffres après la virgule).
- ✓ Un bain marie a été utilisé pour le maintien de l'électrolyte à la température désirée.
- ✓ Une spatule.
- ✓ Une éprouvette graduée.
- ✓ Une fiole jaugée de 1000ml.

#### III.2.4.2 Techniques d'étude :

Il existe quelques méthodes pour évaluation l'action des inhibiteurs dans la lutte contre la corrosion des métaux. Ces méthodes peuvent être électrochimiques ou non électrochimiques, à savoir :

✚ **Méthode par perte de masse (méthode gravimétrique) :**

C'est une des plus anciennes techniques d'étude de la corrosion. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Cette méthode consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

❖ **Mesure du taux et la vitesse de corrosion :**

Le taux de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminé par la formule suivante :

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

$m_0$  (mg) : la masse de l'échantillon avant l'essai.

$m_1$  (mg) : la masse de l'échantillon après l'essai.

$\Delta m$  (mg) : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon.

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

$$W = \frac{\Delta m}{s.t}$$

$\Delta m$  : la perte de masse en mg.

$S$  : la surface exposée en  $cm^2$ .

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

- ❖ L'efficacité inhibitrice (%EI) d'un composé est évaluée par l'intermédiaire de la mesure des vitesses de la corrosion du système électrochimique en absence et en présence de l'inhibiteur.

Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$\%EI = (1 - (W'_{\text{corr}} / W_{\text{corr}})) \times 100$$

Où  $W_{\text{corr}}$  et  $W'_{\text{corr}}$  sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

- ❖ Le taux de recouvrement  $\theta_i$  de la surface métallique est calculé à l'aide de la relation :

$$\theta_i = \%EI / 100$$

La méthode gravimétrique a été utilisée pour étudier l'effet :

- ✚ De la concentration des inhibiteurs à la température de 293.15 K avec un temps d'immersion : 2h.
- ✚ De temps d'immersion pour une concentration optimal.
- ✚ De la température pour un temps d'immersion de 2h.

#### A. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de la corrosion :

Afin de tester l'influence de la masse d'inhibiteurs sur la vitesse de corrosion, les différents poids des inhibiteurs ont été effectués dans un volume constant de HCl.

Les différentes concentrations pour l'inhibiteur 1 et 2 sont :  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$ M. Ces concentrations ont été déterminées après étude de la solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif. Les inhibiteurs 1 et 2 sont solubles dans l'HCl 1M.

L'étude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteur des composés testés dépend à immerger les échantillons d'acier A9 dans l'acide chlorhydrique sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 2 h d'immersion, à température 20°C.

Les essais de perte de poids sont effectués en fixant un échantillon sur un file support en polymère dans un bêcher contenant une solution corrosive sans et avec ajout de l'inhibiteur (FigIII. 15).



(a)



(b)

Figure III-15 : (a) Solution corrosive sans inhibiteur, (b) Avec inhibiteur.

### B. Effet du temps d'immersion sur la vitesse de la corrosion :

La vitesse de corrosion est déterminée pendant différent temps d'immersion (1J/2J/3J/7J), à température égale à 25°C (Fig III.16).

Dans le présent travail les échantillons d'acier, préalablement préparés et pesés. Les essais de perte de poids sont effectués en fixant un échantillon sur un file support en polymère dans un bêcher de 100ml contenant un volume d'HCl, en absence et en présence des inhibiteurs, avec différent temps d'immersion (1J/2J/3J/7J).(FigIII.17et FigIII.18).

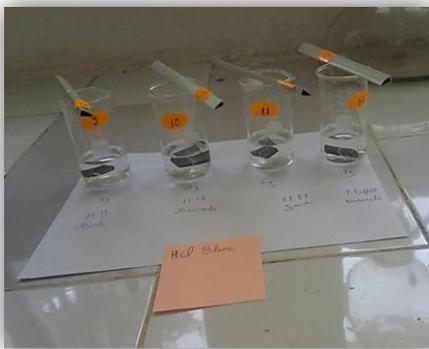


Figure III-16 : Immersion sans inhibiteur.

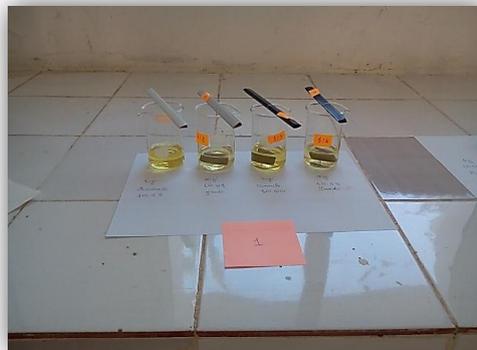


Figure III-17 : Immersion avec inhibiteur 1.



Figure III-18 : Immersion avec inhibiteur 2.

### C. Effet de la température sur la vitesse de la corrosion :

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice, les échantillons d'acier, préalablement préparés et pesés, ont été immergés dans un volume constant d' HCl 1M, en absence et en présence des inhibiteurs.

On a plongé trois béchers contenant l'acier et l'inhibiteur 1 et 2 dans un Bain marie isotherme à différentes températures 30,40 et 50°C et pendant 2h (Fig III.19).



Figure III-19 : Bain marie isotherme « fisherscientific ».

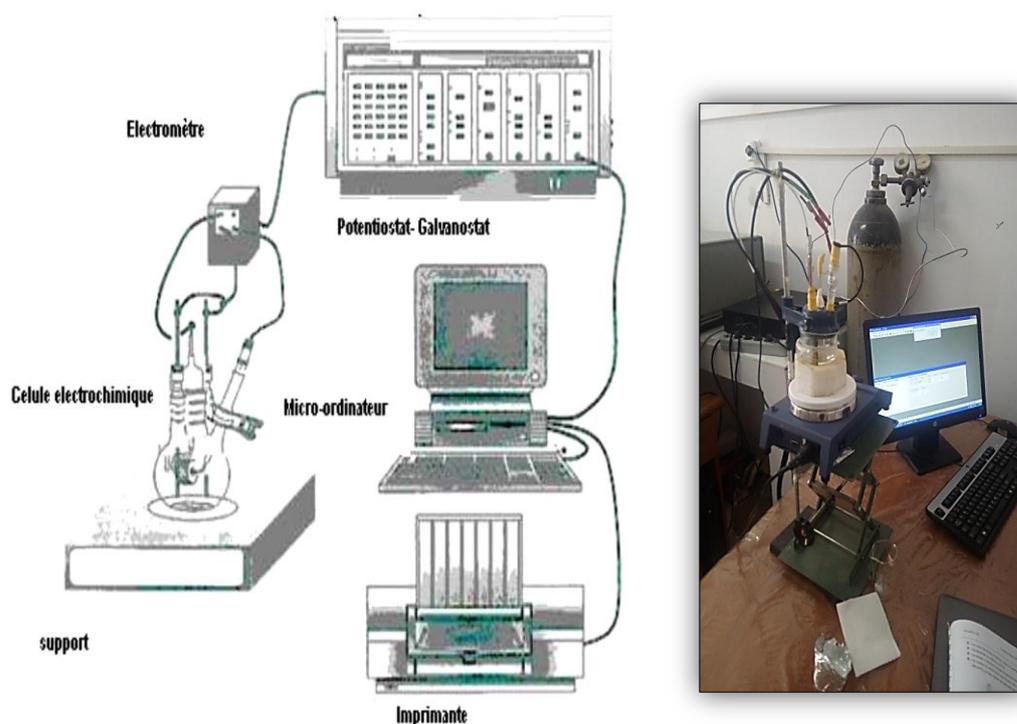
#### ✚ Etude électrochimiques :

##### A. Dispositif :

L'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'une chaîne électrochimique qui comprend :

- Un potentiostat /galvanostat 273A EG&G PAR de la société Princeton appliedresearch (PAR).
- Une unité de traitement informatique comprenant un microordinateur PC doté d'un logiciel « power suite software » permettant de calculer les paramètres électrochimiques.
- Une cellule d'électrolyse en verre pyrex à trois électrodes de capacité de 50 ml de forme cylindrique.
- Une électrode de travail (acier) sous forme rectangulaire  $1\text{cm}^2$ .

- Une contre électrode en platine assure le passage du courant.
- Une électrode de référence (ECS).
- Les mesure s'effectuent lorsque le potentiel libre devient stable.
- Les courbe de polarisation sont tracer dans un domaine de potentielle -200 a 200 mV/Ecorr a une vitesse de balayage de 5 mv/s.



**Figure III-20** : Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.

Le potentiostat est l'instrument électronique qui réalise l'expérience de polarisation électrochimique. Il comprend une alimentation pour le courant imposé sur la cellule électrochimique et des circuits qui mesurent et contrôlent le potentiel de réglage des valeurs. Un voltmètre à haute impédance mesure le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence sans affecter le potentiel de l'électrode de travail. Un ampèremètre à faible résistance mesure le flux de courant entre le compteur et les électrodes de travail, sans affecter le flux de courant.

Une cellule électrochimique comprend l'échantillon de métal, ou électrode de travail, la contre-électrode et une électrode de référence. Une sonde à pont de sel s'étend depuis le compartiment de l'électrode de référence jusqu'à l'électrode de travail sans la toucher.

**B. Electrolyte :**

Les solutions d'acide chlorhydrique « HCl 1M » ont été préparées à partir de l'acide commercial concentré « 37% » et d'eau distillée, l'électrolyte est une solution composée d'une masse pesée de chacun des produits synthétisés (inhibiteurs), selon la concentration désirée, on solubilise les inhibiteurs dans un volume 3ml d'acide chlorhydrique.

Les différentes concentrations de l'inhibiteur 1 et 2 sont:  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$ M.

**C. Préparation des échantillons :**

Les échantillons d'acier A9 sont coupés à l'aide d'une tronçonneuse sous une forme rectangulaire puis enrobés dans une résine thermodurcissable pour avoir à la fin une surface de contact de  $1 \text{ cm}^2$ .

**D. Courbe de Polarisation intensité-potentiel :**

Les valeurs du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la densité de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) anodique et cathodique des pentes de Tafel ( $b_a$  et  $b_c$ ) peuvent être évaluées à partir de la région anodique et cathodique des parcelles de Tafel. Les segments linéaires de Tafel, des courbes anodiques et cathodiques, ont été extrapolés au potentiel de corrosion pour obtenir les densités de courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ) (Fig III.21).

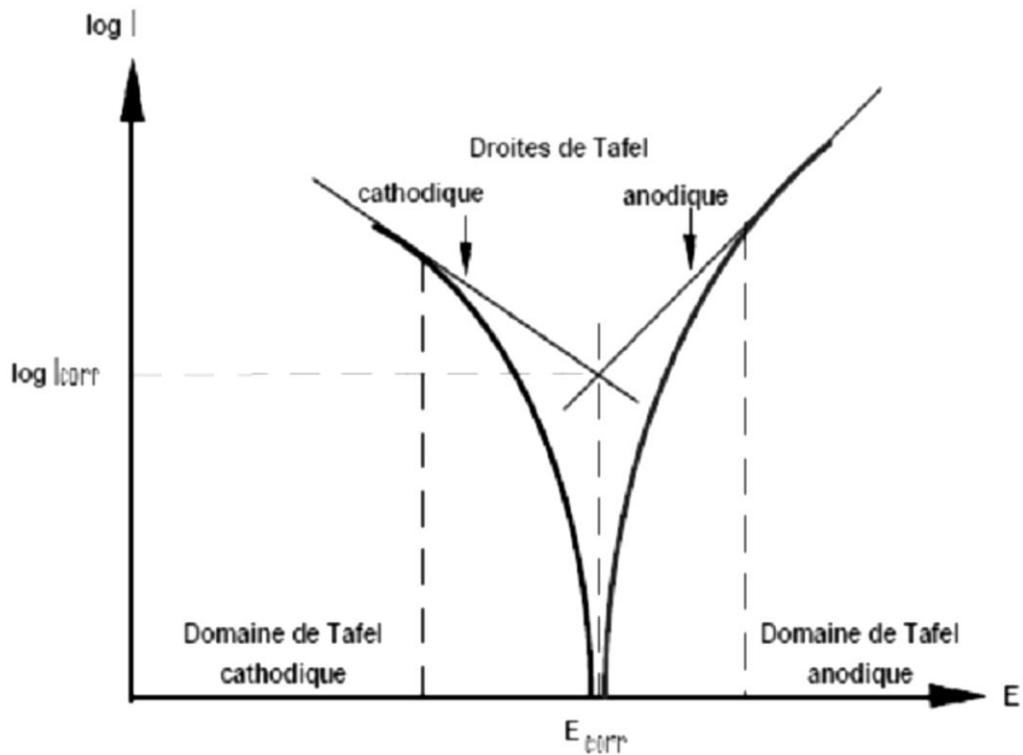


Figure III-21 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

### Référence

- [1] : K.Randerath et G.Villars ; Chromatographie sur couche mince (1971).
- [2] : Université de Sherbooke, Techniques : principes de la chromatographie, 10-14.
- [3] : M.Chavanne, A.Jullien et G.J.Odermato; Chimie organique expérimentale (1991).
- [4] : J.P. Sutter, S. Dhers. Inorgchem, 48, 5820 (2009).
- [5] : G. Verquin, G. Fontaine, M. Bria, E. Zhilinskaya, JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry, 9 (3), 345-353 (2004).
- [6] : Brand-Williams W, Cuvelier M E, Berset C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. Food science technology, 28, 25-30 (1995).
- [7] : Athamena S, Chalghem I, Kassah-Laouar A, Laroui S, et Khebri S . Activité antioxydante et antimicrobienne d'extraits de *cuminum cyminum* L, Lebanese science journal, 11(1), 69-81 (2010).
- [8] : S, B, Zangade. A, C, Shinde. Y, Vibhute. The electronic journal of chemistry 7(3), 208-214 (2015).



## **Chapitre IV**

**RESULTATS ET  
DISCUSSION**

Dans ce chapitre nous sommes intéressés plus particulièrement par la discussion des résultats obtenus par le chapitre III.

## Partie 1 : Synthèse et caractérisation des bases de Schiff.

### IV.1.1 Caractérisations physico-chimique des ligands :

Les bases de Schiff synthétisées ont été obtenues avec un bon rendement 92.40% et 90.44%. Ces bases ont des caractéristiques différentes et elles sont des solides jaunâtres.

Les rendements et les points de fusion des produitsobtenus sont calculés et mesurés. Les résultats ainsiobtenus sont regroupés dans le tableau IV.1.Suivant :

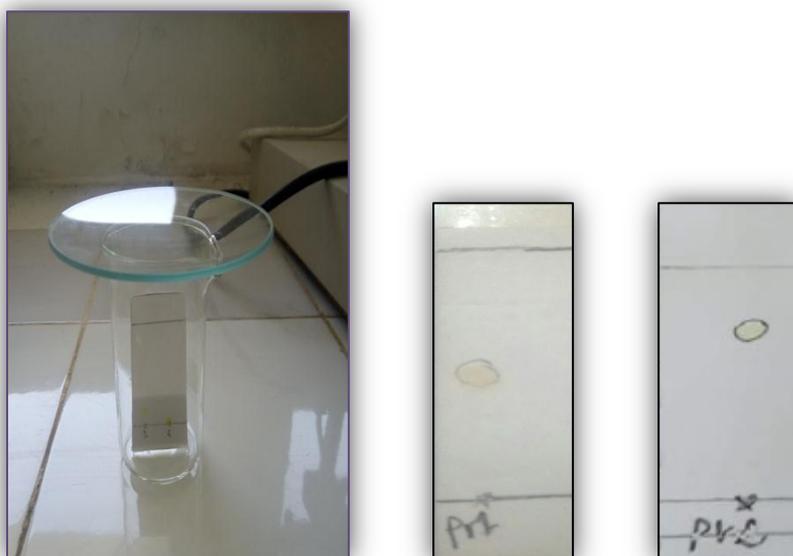
**Tableau IV-1** : Caractéristiques physico-chimiques des produits synthétisés.

Produit	Rendement %	Couleur	Point de fusion (°C)
1	92.40	Jaune	62
2	90.44	Jaune	208

### IV.1.2 Chromatographie sur couche mince (CCM) :

La pureté du ligand est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM), sur des plaques en gel de silice, pour cela on a préparé une petite plaque CCM sur laquelle on a déposé des taches des produits obtenus et celle du produit de départ. Ensuite on a posé la plaque dans le bécher contient un système d'éluant **chloroforme/acétone** nommé éluant avec un pourcentage de (1,1) (V/V) respectivement.

La révélation des produits a été effectuée par une lampe 250nm.



**Figure IV-1 :**Plaques CCM.

Les rapports frontaux de ces produits sont :

Base de Schiff	RX/R	Rf
Pr1	2.3/4	0.575
Pr2	2.5/4	0.625

Selon les résultats obtenus, On constate l'apparition d'une seule tache pour les produits obtenus qui indique leurs puretés.

### IV.1.3 Solubilité des produits obtenus :

Dans ce teste nous avons utilisé une série des solvants organique qui ont des propriétés physico-chimiques différents, les résultats sont regroupés dans le tableau IV.2 suivant :

**Tableau IV-2:** Solubilité des produits synthétisés.

Solvants	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Densité	La solubilité avec le produit 1	La solubilité avec le produit 2
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	0,81	soluble	soluble
Méthanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	32	0.79	soluble	soluble
Chloroforme	$\text{CHCl}_3$	119.38	1.84	soluble	soluble
Dichlorométhane	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	84.93	1.32	soluble	soluble
Acétone	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	58	0.79	soluble	soluble
Hexane	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	86.18	0.66	insoluble	insoluble
L'eau	$\text{H}_2\text{O}$	18	1	insoluble	insoluble

Selon ce tableau on résulte que :

Les deux produits sont fortement solubles dans les solvants organiques polaires, protiques et insolubles dans l'eau et les solvants organiques apolaires, aprotiques.

#### IV.1.4 Caractérisation spectroscopique des ligands :

##### IV.1.4.1 Analyse par UV-Visible :

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés au laboratoire (LCA) à l'aide d'un spectromètre UV-visible Shimadzu model (RF-5301 PC) relié à un ordinateur sous Windows XP doté du logiciel Personal Software version 2.43. Toute opération est effectuée par une solution diluée en utilisant le méthanol comme solvant.

Les ligands bases de Schiff sont facilement détectables par spectroscopie UV-visible, car ils présentent des bandes d'absorption caractéristiques dont la longueur d'onde varie, selon la structure.

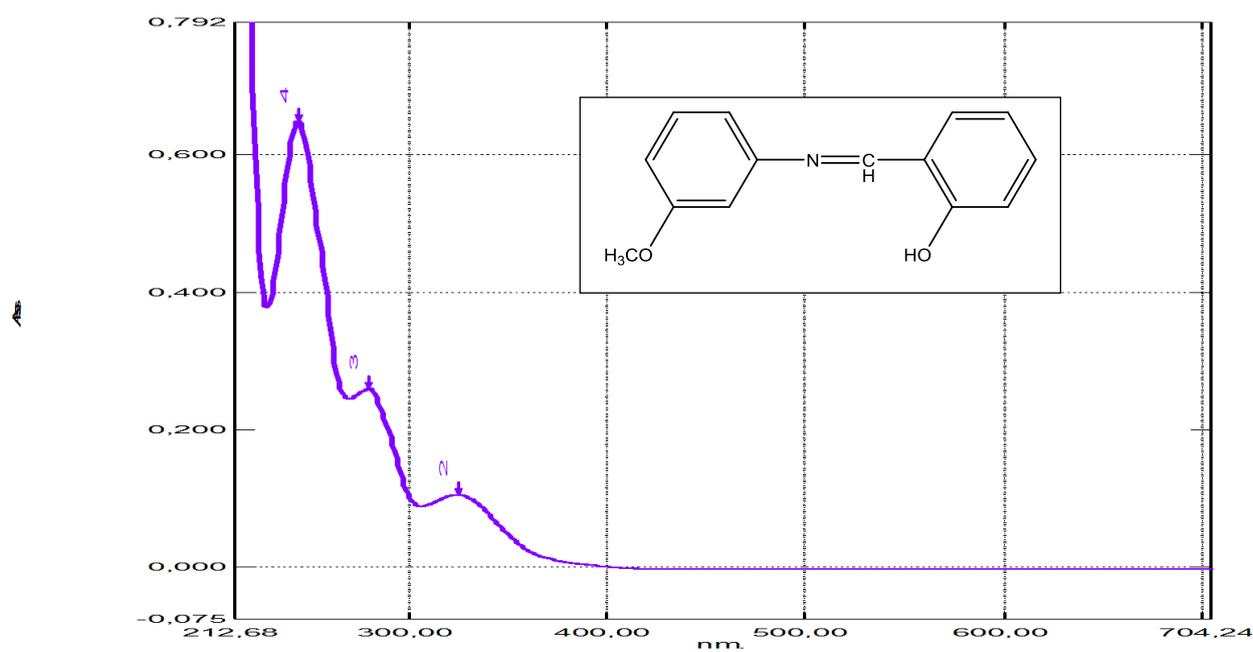


Figure IV-2 : Spectre d'absorption UV-Visible du produit 1 dans le méthanol.

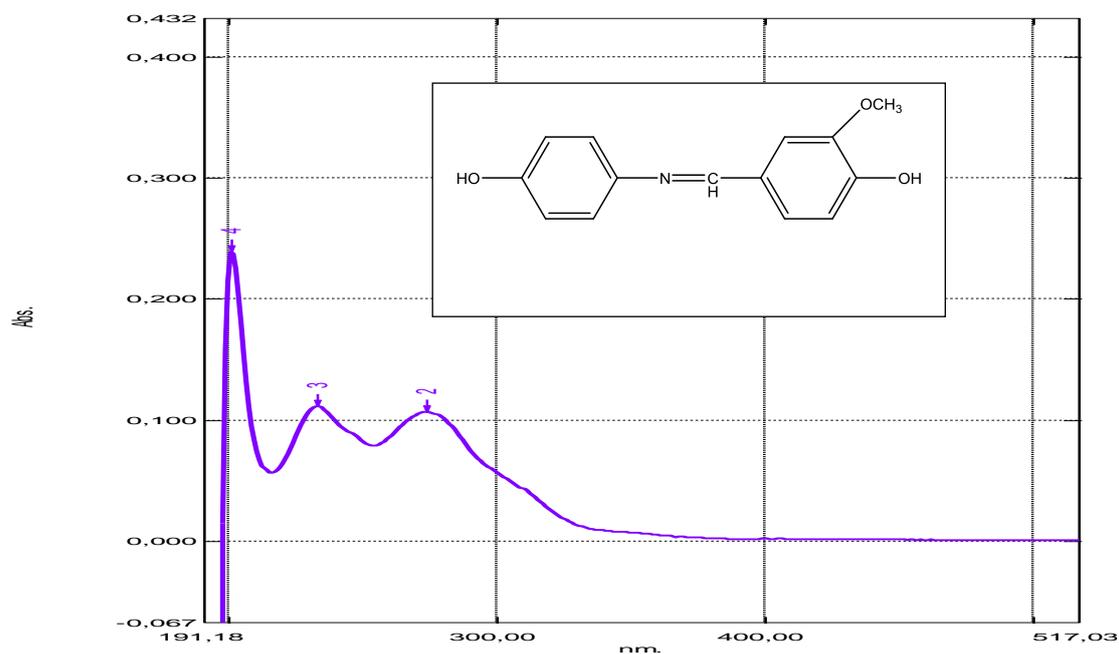


Figure IV-3 : Spectre d'absorption UV-Visible du produit 2 dans le méthanol.

### ❖ Interprétation des spectres UV-Visibles :

Les spectres UV-Vis des produits synthétisés, enregistrés dans le domaine 212-704 nm pour le produit 1 à concentration  $10^{-5}\text{M}$  et 101-517 nm pour le produit 2 à concentration  $10^{-4}\text{M}$  en milieu méthanol absolu. Les spectres des deux produits présentent trois absorbances à 245, 280 et 325 nm pour le 1<sup>er</sup> et 201, 233 et 274 nm pour le 2<sup>ème</sup>.

Les bandes à 245, 280 nm pour le produit 1 et 201, 233 nm pour le produit 2 sont dues aux transitions intra-ligand  $\pi-\pi^*$  de groupement chromophore C=N et C=C du cycle aromatique.

On observe aussi une bande à 325 et 274 nm pour 1 et 2 respectivement correspondant aux transitions intra-ligand  $n-\pi^*$  du groupe chromophore azométhine C=N.

Les spectres UV-Vis sont le plus souvent utilisés en analyse quantitative par application de la loi de Beer Lambert, ce qui permet de calculer le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$ .

**Tableau IV-3:** Valeurs numériques des  $\lambda$  (nm) et  $\epsilon$  ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) par l'analyse UV-Visible.

Composés	$\lambda$ (nm)	A	$\epsilon$ ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	Transition
Produit 1	325	0.105	10500	$n-\pi^*$
	280	0.260	26000	$\pi-\pi^*$
	245	0.649	64900	$\pi-\pi^*$
Produit 2	274	0.107	1070	$n-\pi^*$
	233	0.111	1110	$\pi-\pi^*$
	201	0.239	2390	$\pi-\pi^*$

#### IV.1.4.2 Analyse par infrarouge :

L'étude par infrarouge (FTIR) est réalisée au niveau du laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (LAIGM), université Guelma.

Les spectres (IR) des bases de Schiff obtenues ont été enregistrés à l'aide de disques de KBr, par le spectrophotomètre à transformée de Fourier de Perkin Elmer.

Le spectre IR est représenté par les deux figures suivantes IV.4 et IV.5 respectivement :

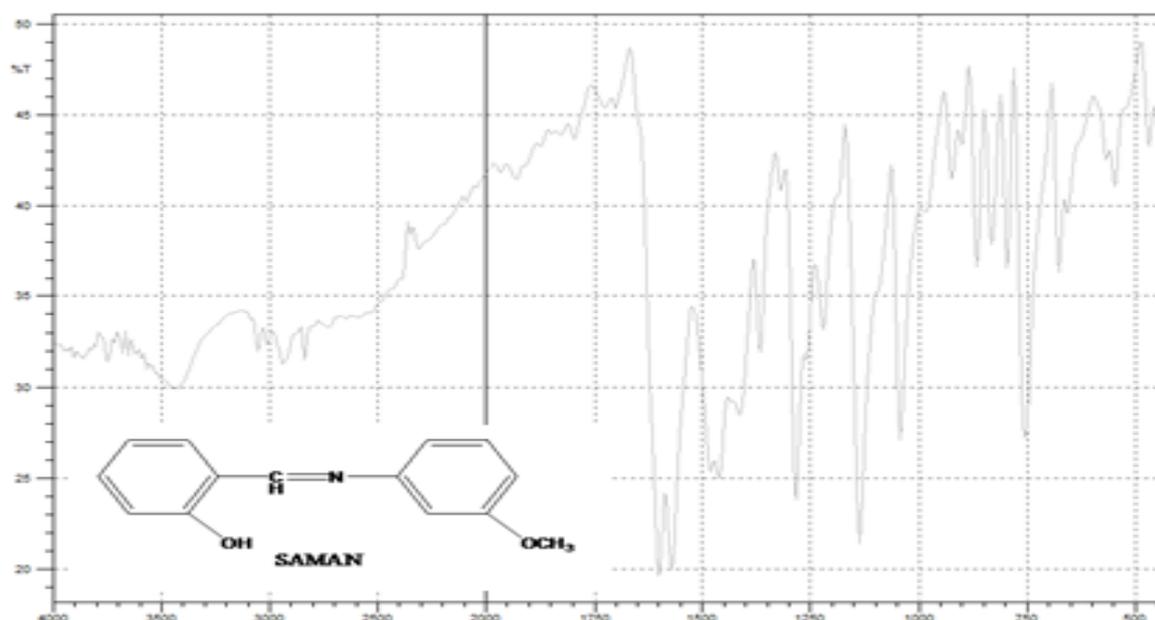


Figure IV-4 : Spectre IR du produit 1.

Le tableau suivant résume les principales bandes de vibration enregistrées sur le spectre IR du produit 1.

Tableau IV-4: Principales bandes caractéristiques de l'IR du produit 1.

formules	Fréquence (cm-1)	Intensité
OHlié	3441.82	Fort
C=N	1600	Moyenne / multiple
C-N	1284.53	Faible
C-O(éther) élongation	1262.71	Fort
C-H <sub>aliph</sub>	3047.41	Fort
C-O (alcool)	1015	Faible

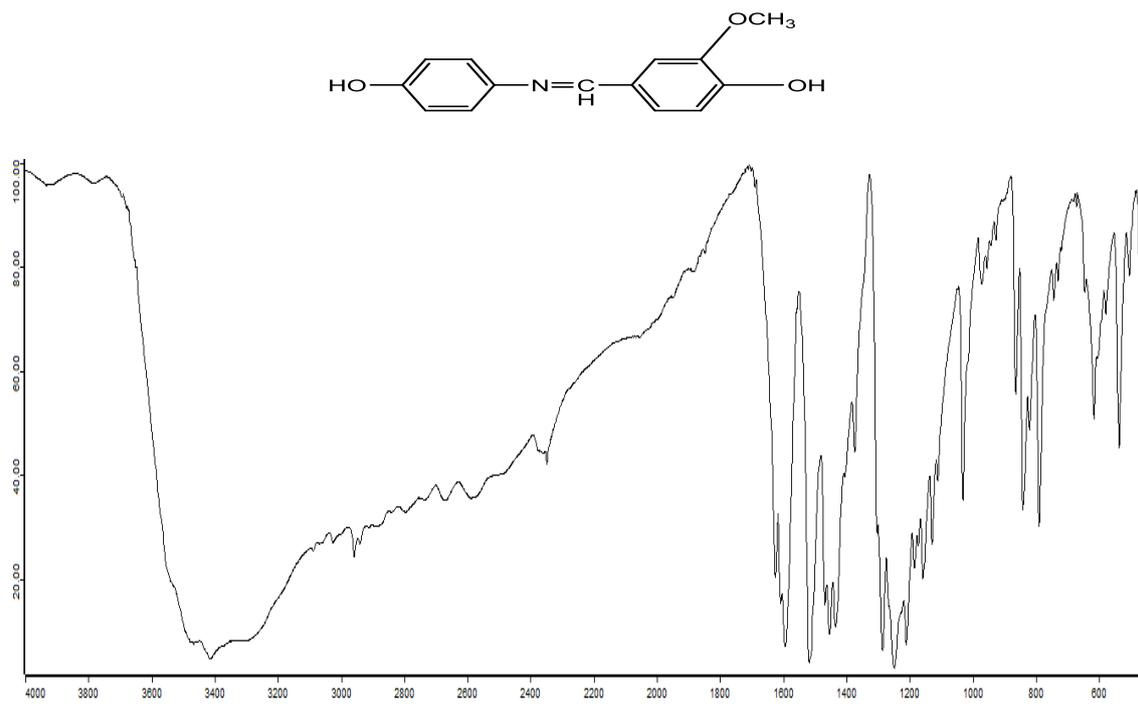
#### ❖ Interprétation de spectre infra-rouge de produit 1 :

Les spectres infrarouges et les résultats obtenus ont permis distingué les principales bandes caractéristiques de vibration qui concernent le ligand base de Schiff.

L'analyse de ces spectres montre l'apparition d'une bande large d'intensité grande vers  $3441\text{cm}^{-1}$ , elle correspond aux groupements phénolique (OH)[1].

Les vibrations de groupement **C-H** aliphatique apparaissent à  $3047.41\text{cm}^{-1}$ . On note également une intense bande d'absorption au voisinage de  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupe azométhine (**C=N**)[2], une autre bande intense au voisinage de  $1284.53\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration d'élongation (**C-N**).

Une bande d'intensité forte à  $1262.71\text{ cm}^{-1}$  est due à l'élongation de groupe **O-CH<sub>3</sub>**.



**Figure IV-5** : Spectre IR du produit 2.

Le tableau suivant résume les principales bandes de vibration enregistrées sur le spectre IR.

Tableau IV-5: Principales bandes caractéristiques de l'IR du produit 2.

Formules	Bande d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
O-H	3412	forte
C-H (aromatique,déformation)	754-838	Forte
C=N	1592	Forte
C-N	1250	Forte
C=C (aromatique)	1508	Forte
C-O (alcool)	1029	Moyen
C-O (éther)	1208	Forte

Ce spectre représente les bandes caractéristiques suivantes :

Un pic à  $1592 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation C=N et un pic à  $1250 \text{ cm}^{-1}$  correspond à C-N c.-à-d. la présence de la fonction imine (base de schiff).

Une bande large à  $3412 \text{ cm}^{-1}$  correspondante à la présence du groupement O-H lié et un pic à  $1029 \text{ cm}^{-1}$  correspond à C-O et on remarque l'absence d'un pic de carbonyle C=O de  $1670-1820 \text{ cm}^{-1}$  c.-à-d. la présence de fonction alcool.

Un pic à  $1208 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation C-O (éther).

#### ❖ Raisonnement :

D'après les deux spectres on note que la bande de groupement carbonyle (C=O) de forte intensité ne présente plus dans le spectre. Par contre l'apparition d'une nouvelle bande intense autour de  $1640 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de fonction imine(C=N) qui indique la fiabilité de la synthèse des ligands.

### IV.1.5 Activité antioxydante :

Nous avons étudié les propriétés antioxydantes du ligand de base de Schiff par la méthode de DPPH :

- Le pourcentage de l'activité antioxydante est calculé selon l'équation suivante :

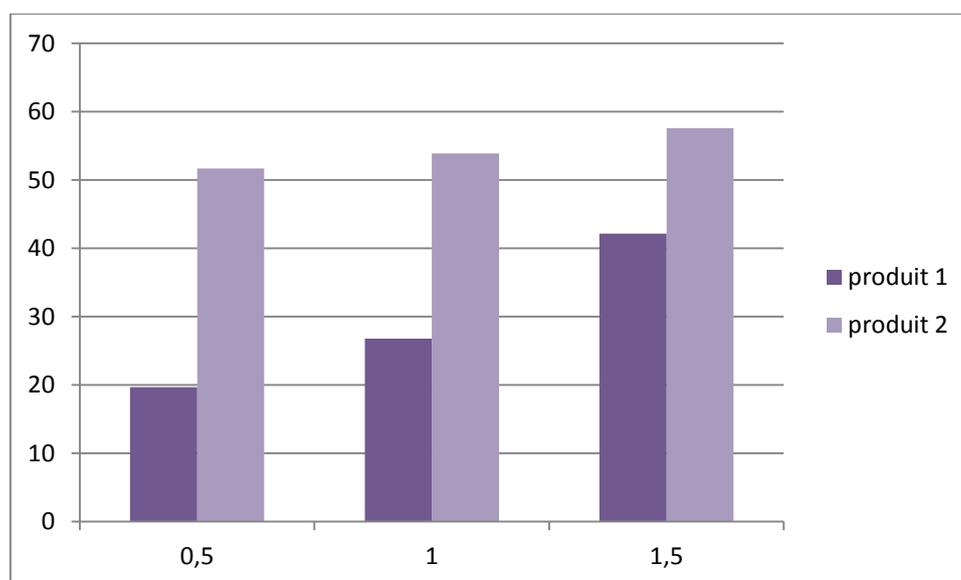
$$\text{Activité antioxydant (\%)} = [(A_{\text{blanc}} - A_{\text{echantillon}}) / A_{\text{blanc}}] \times 100$$

$A_{\text{blanc}}$ : absorbance du contrôle.

$A_{\text{echantillon}}$  : Absorbance du test à chaque concentration.

**Tableau IV-6:** Le pourcentage de l'activité antioxydante des deux produits.

C(mol/l)	blanc	0.5	1	1.5
I% de 1 <sup>er</sup> produit	0	19.69	26.77	42.15
I% de 2 <sup>ème</sup> produit	0	51.69	53.85	57.54



**Figure IV-6 :** Pourcentage de l'activité antioxydante des deux produits en fonction de concentration.

- **Discussion :**

Nos résultats montrent que les deux ligands possèdent un pouvoir antioxydant qui augmente avec l'augmentation de la concentration.

Le ligand 2 possède une activité antioxydante très élevée que le ligand 1.

Cette élévation due à la réaction du DPPH avec le groupement OH des deux ligands.

## Partie 2: Etude de l'efficacité inhibitrice de deux bases de Schiff vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone A9 en milieu HCl 1M.

Cette partie est consacré à l'étude expérimentale de l'inhibition des bases de Schiff (Inh1 et Inh2) vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone A9 en milieu acide chlorhydrique 1M en utilisant les techniques suivantes: la gravimétrie (les mesures de la perte de poids) et méthode électrochimiques.

### IV.2.1 Etude gravimétrie:

#### IV.2.1.1 Influence de la concentration:

Dans cette 1ère partie de l'étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques de l'acier A9 en milieu acide en absence et en présence des deux inhibiteurs à différentes concentrations. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 2 h d'immersion, à la température ambiante « 20°C ».

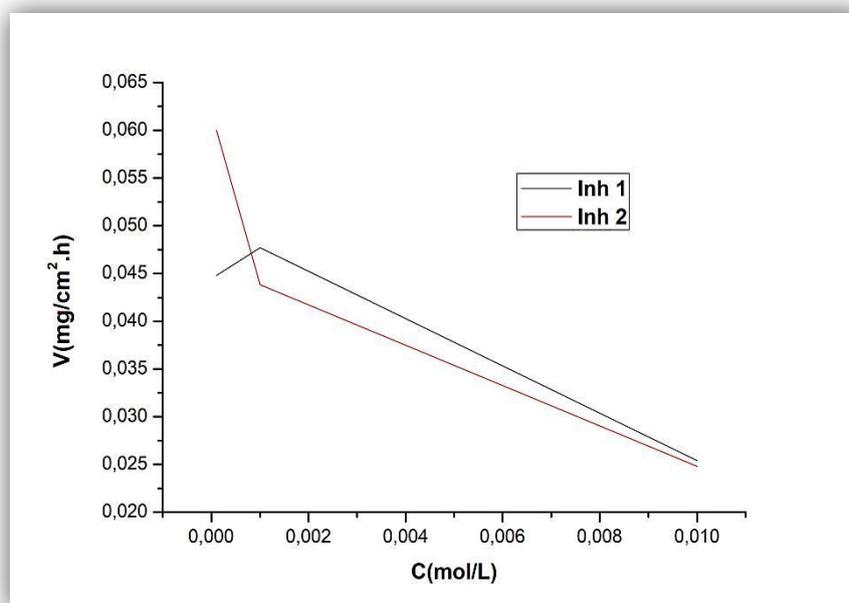
Le tableau IV.7 : donne les valeurs de la vitesse de corrosion (V) et le pourcentage de l'efficacité inhibitrice (E%) calculée par gravimétrie à différentes concentrations des inhibiteurs en milieu acide chlorhydrique 1M pour les deux inhibiteurs.

**Tableau IV-7 :** Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion.

Inh 1				Inh 2			
C( mol/l)	V <sub>corr</sub> (g/ cm <sup>2</sup> .h)	E (%)	θ	C( mol/l)	V <sub>corr</sub> (g/ cm <sup>2</sup> .h)	E (%)	θ
10 <sup>-4</sup>	0.0448	30	0.30	10 <sup>-4</sup>	0.0601	6	0.06
10 <sup>-3</sup>	0.0477	25	0.25	10 <sup>-3</sup>	0.0438	31	0.31
10 <sup>-2</sup>	0.0254	60	0.60	10 <sup>-2</sup>	0.0248	61	0.61

D'après ce tableau. On constate que l'efficacité inhibitrice augmente tandis que la vitesse de corrosion V<sub>corr</sub> diminue avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice d'Inh1 atteint une valeur maximale de 60% pour une concentration de 10<sup>-2</sup> M et 61% pour Inh 2 pour la même concentration.

L'analyse des résultats du tableau IV.7 montre clairement que ces deux composés possèdent d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.



**Figure IV-7:** Evaluation de vitesse de corrosion en fonction de concentration des deux inhibiteurs.

La variation de vitesse de corrosion des inhibiteurs en fonction de la concentration est illustrée par la Fig(IV.7) Nous remarquons, que pour les deux inhibiteurs la vitesse de corrosion diminue et que l'efficacité de la protection croît avec la concentration des inhibiteurs, et atteint une valeur maximale de 61% en présence de ligand ce qui est certainement dû à l'augmentation de la surface recouverte par les molécules de l'inhibiteur adsorbées.

#### IV.2.1.2 Influence d'immersion sur la vitesse de corrosion :

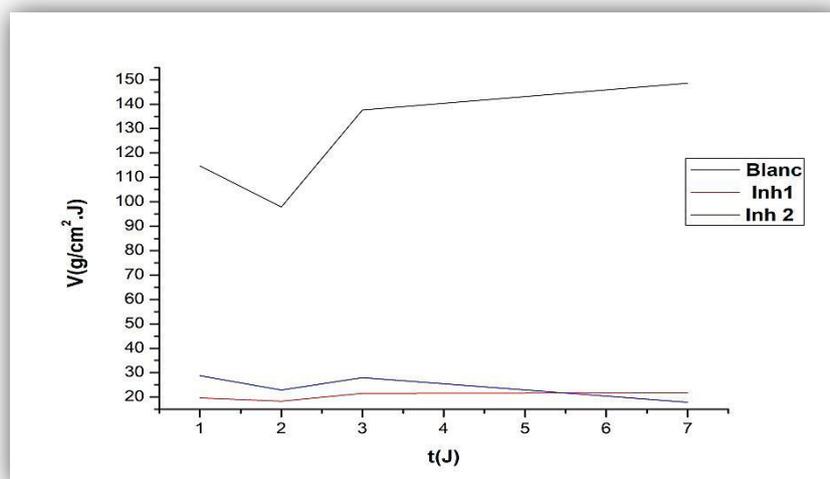
Parmi les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion de l'acier, nous citons le facteur du temps d'immersion, donc pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier à savoir 1J, 2J, 3J et 7J en milieu HCl 1M.

Nous avons travaillé à température ambiante « 20°C » et concentration  $10^{-2}$  M pour les deux inhibiteurs.

Les résultats présentés sur le tableau suivant :

**Tableau IV-8** : Vitesse de corrosion et temps d'immersion de l'acier dans HCl 1M à 20°C.

	t(J)	$V_{\text{corr}}(\text{g}/\text{cm}^2.\text{J})$	E(%)	$\Theta$
Blanc	1	$114.7278 \times 10^{-5}$	/	/
	2	$97.8356 \times 10^{-5}$	/	/
	3	$137.6860 \times 10^{-5}$	/	/
	7	$148.6600 \times 10^{-5}$	/	/
Inh 1	1	$19.6529 \times 10^{-5}$	82	0.82
	2	$18.2920 \times 10^{-5}$	81	0.81
	3	$21.5573 \times 10^{-5}$	84	0.84
	7	$21.7942 \times 10^{-5}$	85	0.85
Inh 2	1	$28.7542 \times 10^{-5}$	75	0.75
	2	$22.8575 \times 10^{-5}$	77	0.77
	3	$27.9812 \times 10^{-5}$	80	0.80
	7	$17.8781 \times 10^{-5}$	88	0.88



**Figure IV-8 :** Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps dans HCl 1M.

L'analyse des résultats montre que la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M, diminue avec l'augmentation du temps d'immersion comme indiqué sur la Fig(IV.8).

Cette diminution provient de la formation spontanée de la couche protectrice formée sur la surface de l'acier est stable.

La perte de poids de l'acier au carbone dans la solution corrosive augmente rapidement avec le temps. Nous avons observé que l'addition des inhibiteurs réduit considérablement la dissolution de l'acier et ralentisse son évolution au fil du temps. Ces remarques sont mises en évidence par le fait que l'efficacité d'inhibition augmente avec le temps d'immersion.

La meilleure efficacité des deux inhibiteurs obtenus dans 7 jours.

#### **IV.2.1.3 Influence de la température sur la vitesse de corrosion :**

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [4]. Le mécanisme d'inhibition est amélioré partiellement aux températures élevées [5].

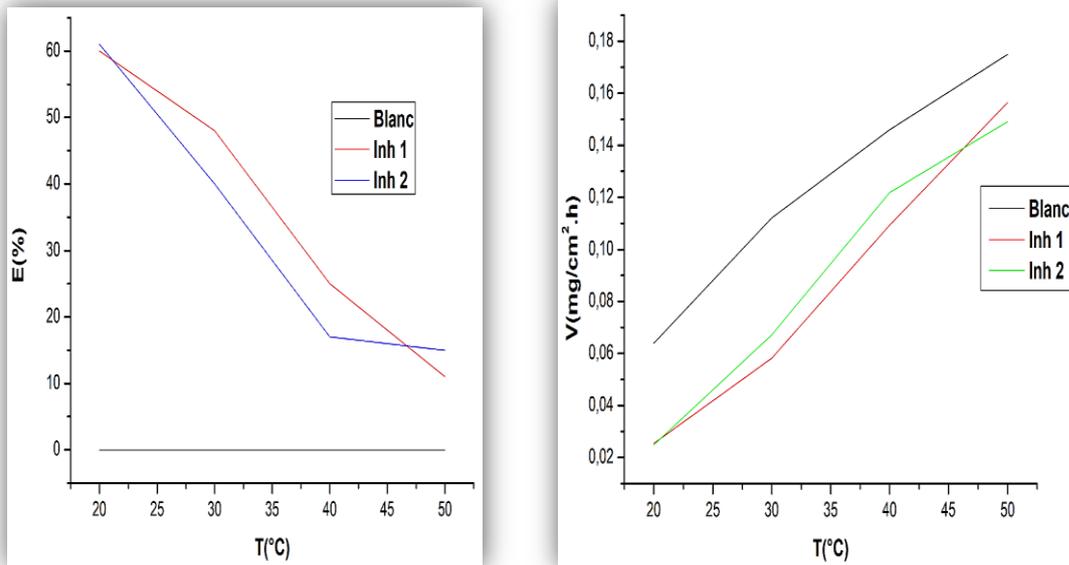
Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion, le pouvoir inhibiteur et le taux de recouvrement ( $\theta$ ) des composés étudiés, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 20-50 °C à l'aide des mesures gravimétriques.

Nous travaillons par une concentration  $10^{-2}$  M pour les deux inhibiteurs.

Nous avons représenté sur le tableau IV.9 l'effet de la température sur l'efficacité d'inhibiteur sur la corrosion.

**Tableau IV-9** : Les valeurs de vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température.

	T(°C)	V <sub>corr</sub> (mg/ cm <sup>2</sup> .h)	E(%)	θ
Blanc	20	0.0639	/	/
	30	0.1120	/	/
	40	0.1459	/	/
	50	0.1749	/	/
Inh 1	20	0.0254	60	0.60
	30	0.0582	48	0.48
	40	0.1093	25	0.25
	50	0.1564	11	0.11
Inh 2	20	0.0248	61	0.61
	30	0.0672	40	0.40
	40	0.1218	17	0.17
	50	0.1490	15	0.15



**Figure IV-9:** Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier vitesse de corrosion en milieu HCl 1M.  
**Figure IV-10:** Effet de la température sur la vitesse de corrosion en milieu HCl 1M.

Les résultats obtenus à partir des courbes ci-dessus nous permet de constater que:

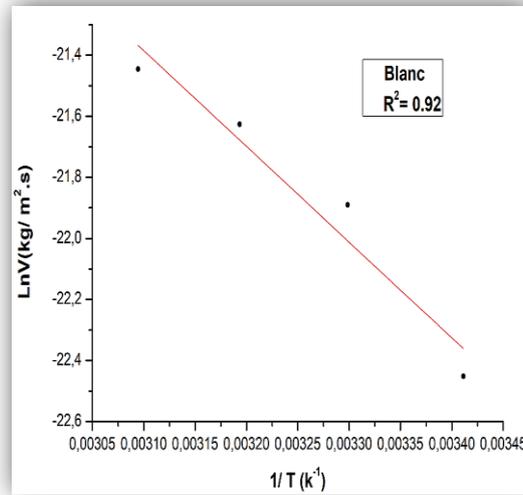
- Il y'a une augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de la température.
- Il est clair que ces deux inhibiteurs retardent la corrosion à des températures plus basses, et l'effet d'inhibition est diminué à des températures élevées. Selon la littérature [6,7], cela est probablement dû à la désorption partielle des deux inhibiteurs de la surface du métal.
- L'efficacité inhibitrice dépend de la température. Pour l'inhibiteur 1 et 2 le taux d'inhibition diminue avec la température, L'inhibiteur 1 présente une efficacité inhibitrice meilleure que l'inhibiteur 2 au-dessous de la température 45°C, au-delà de cette température l'inhibiteur 2 devient le plus efficace.

#### ✚ Détermination des énergies d'activation :

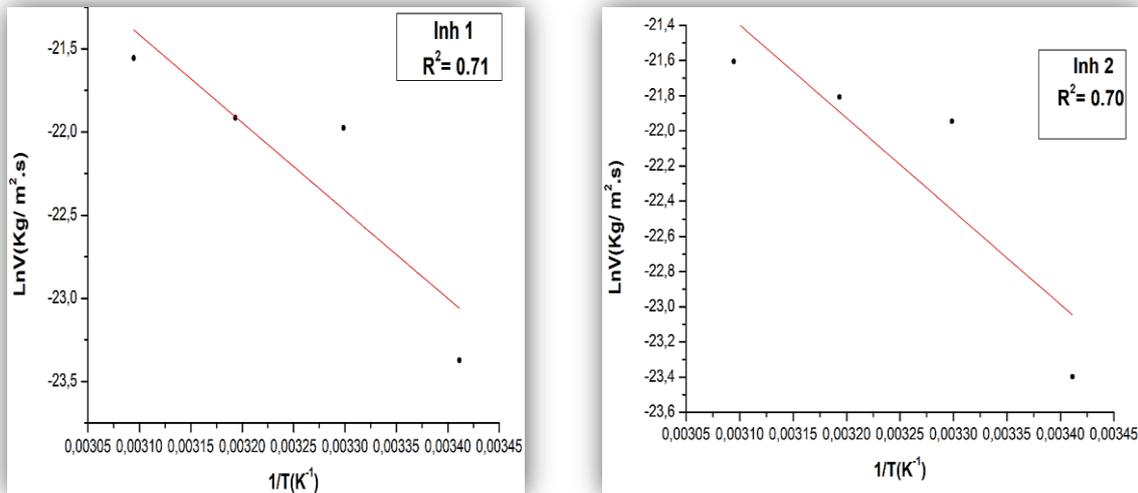
On utilise l'équation d'Arrhenius pour rendre compte de l'effet de la température (T) sur la vitesse de corrosion et on considère donc que le logarithme de la vitesse de corrosion  $V_{\text{corr}}$  est une fonction linéaire de  $T^{-1}$  :

$$\ln V_{\text{corr}} = \ln k - \frac{E_a}{RT}$$

Où  $E_a$  représente l'énergie d'activation apparente et  $k$  le paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius.



**Figure IV-11 :** Variation de Ln(V) en fonction de l'inverse de la température du blanc.



**Figure IV-12:** Variation de Ln(V) en fonction de l'inverse de la température du Inh (1) et (2).

Fig(IV.12) : illustre la variation du logarithme de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du  $\text{Ln } v = f(1/T)$  est une droite pour les deux inhibiteurs sans et avec inhibiteur. A partir de la relation d'Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation.

Tableau IV-10 : Les valeurs d'énergie d'activation des inhibiteurs.

Composés	R <sup>2</sup>	Pente	E <sub>a</sub> (KJ.mol <sup>-1</sup> )
Blanc	0.92	-3134.6	26.0485
Inh 1	0.71	-5283	43.9017
Inh 2	0.70	-5297	44.0180

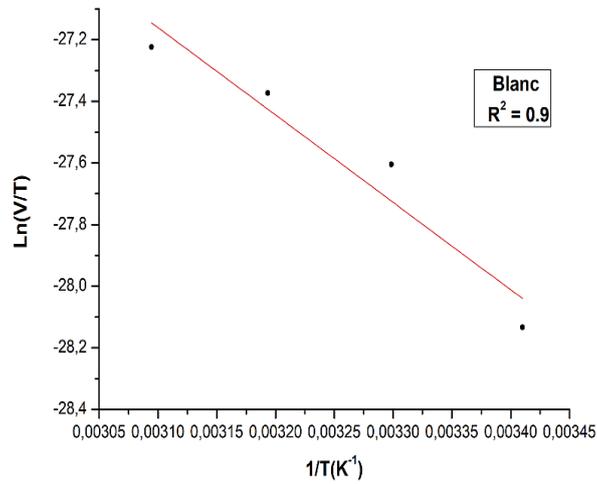
A partir des résultats obtenus nous constatons que :

- Les énergies d'activation en présence d'inhibiteurs est supérieures à celle correspondante à HCl 1M seul. Il est évident que l'ajout d'un inhibiteur modifie les valeurs de l'énergie d'activation apparente.
- L'augmentation de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteurs peut être attribuée au phénomène de **physisorption** par des interactions entre les paires électroniques de l'hétéroatome du soufre et le métal chargé. Ceci indique que la barrière énergétique de la réaction de corrosion augmente en présence des inhibiteurs sans modifier le mécanisme de dissolution [8]. D'autre part, plusieurs chercheurs attribuent la diminution de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteurs à la **chimisorption** des molécules organiques à la surface métallique [9-10].
- D'après le tableau IV.10 on constate l'augmentation de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteurs. Cette dernière peut être attribuée au phénomène de physisorption.

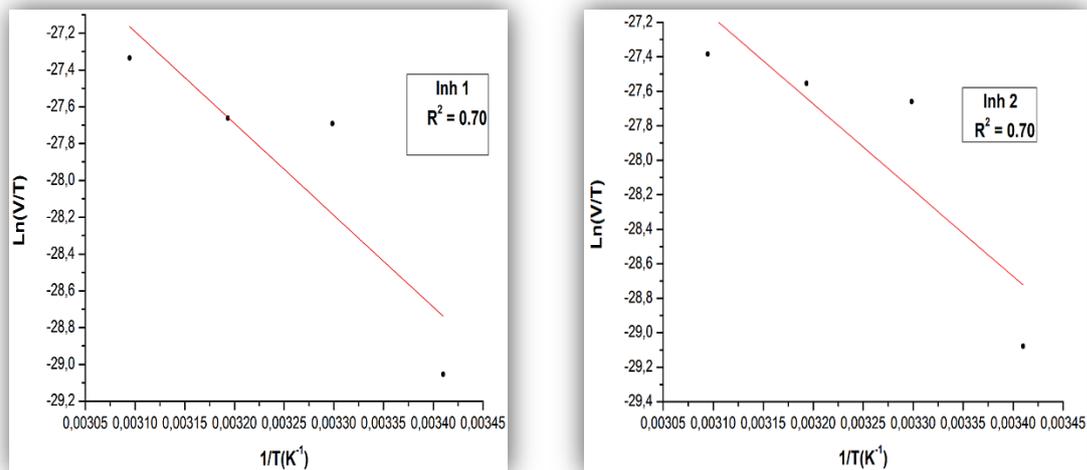
Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [11] :

$$V_{\text{corr}} = V = \frac{RT}{Nh} \exp(\Delta S_a^\circ / R) \exp(-\Delta H_a^\circ / RT)$$

Où : **h** est la constante de Plank, **N** est le nombre d'Avogadro,  $\Delta H_a^\circ$  est l'enthalpie d'activation et  $\Delta S_a^\circ$  est l'entropie d'activation.



**Figure IV-13 :** Variation de Ln (V/T) en fonction de l'inverse de la température du blanc.



**Figure IV-14 :** Variation de Ln(V/T) en fonction de l'inverse de la température du Inh (1) et (2).

Fig(IV.14) : présente la variation de Ln (V/T) en fonction de l'inverse de la température. Cette variation est une droite, avec une pente de  $(\Delta H_a^\circ/R)$  et une ordonnée à l'origine égale à  $(\ln R/N_h + \Delta S_a^\circ/R)$ . Nous pouvons donc calculer les valeurs de  $\Delta H_a^\circ$  et  $\Delta S_a^\circ$ .

**Tableau IV-11** : Enthalpie  $\Delta H_a^\circ$  et entropie  $\Delta S_a^\circ$  d'activation pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs.

	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J /mol)
Blanc	23.550	-475.89
Inh 1	41.433	-1274.9
Inh 2	41.544	-1277.3

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a$  obtenu en présence de l'inhibiteur est supérieur à  $E_a$  obtenu en absence de l'inhibiteur, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles)
- Nous constatons une augmentation des énergies d'activation des inhibiteurs par rapport au blanc (HCl 1M).
- Les signes positifs des enthalpies  $\Delta H_a^\circ$  reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.
- Les valeurs élevées et négatives de l'entropie  $\Delta S_a^\circ$  impliquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé [11, 12].

#### IV.2.2 Isotherme d'adsorption :

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Cette dernière est décrite par trois principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption ou une adsorption mixte. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à notre étude, différents types d'isotherme ont été testés : Langmuir, Temkin et Freundlich.

$$\theta = E(\%)/100$$

Les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations des inhibiteurs obtenues à partir des mesures de perte de poids [13].

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \text{ (Isotherme d'adsorption de Langmuir).}$$

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

$$\theta = K_{ads} C_{inh} \text{ (Isotherme d'adsorption de Freundlich).}$$

Où  $a$  est une constante d'interaction entre les particules adsorbées.  $K$  est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et ( $C_{inh}$ ) la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Les relations pour les courbes :

✓ **Langmuir**  $\frac{C_{inh}}{\theta} = f(C_{inh})$ .

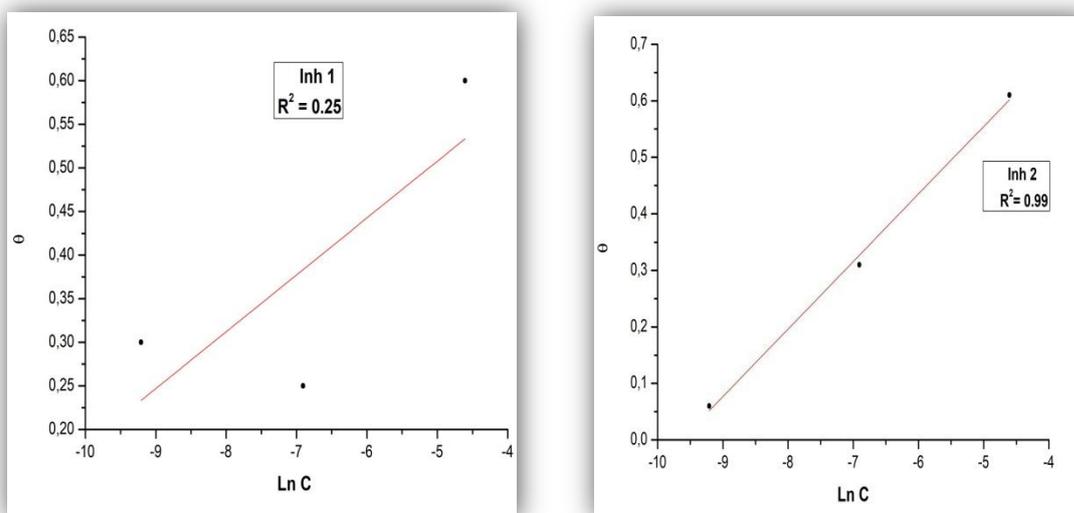
✓ **Temkin**  $\theta = f(\ln C_{inh})$ .

✓ **Freundlich**:  $\theta = f(C_{inh})$ .

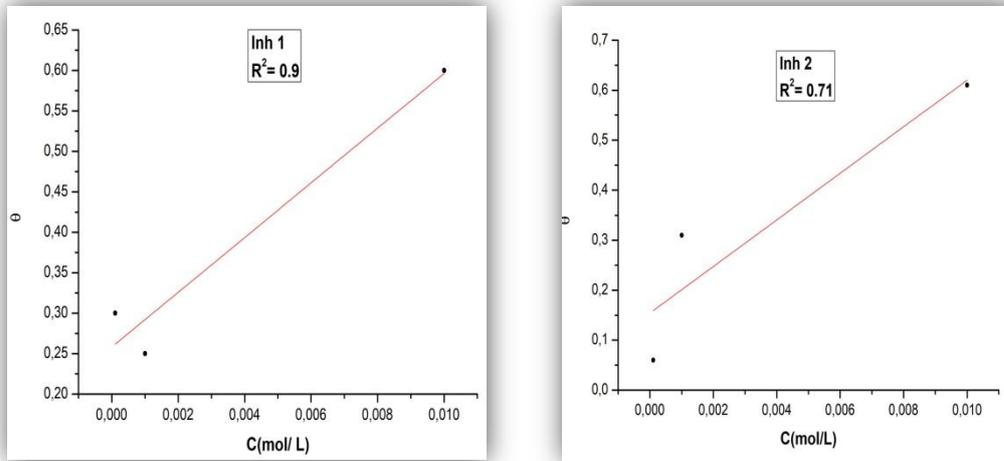
Le choix de l'isotherme convenable qui se présente graphiquement comme une droite a été fixé par l'utilisation du coefficient de corrélation (R). Différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Freundlich ont été testé afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

**Tableau IV-12 :** Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorptions (Langmuir, Freundlich, Temkin) des deux inhibiteurs.

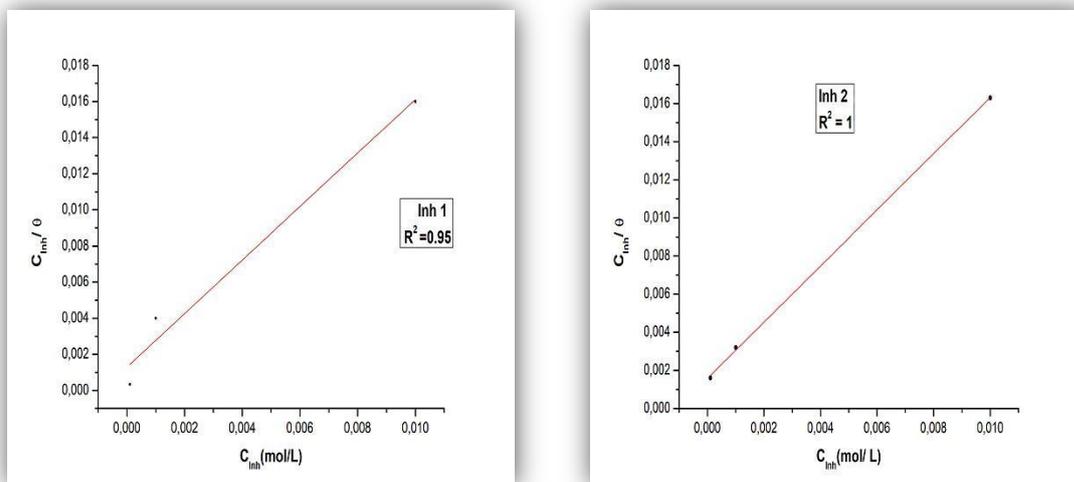
Inhibiteurs	Type d'isotherme d'adsorption	R <sup>2</sup>
Inh 1	Langmuir	0.95
	Temkin	0.25
	Freundlich	0.90
Inh 2	Langmuir	1
	Temkin	0.99
	Freundlich	0.71



**Figure IV-15 :** Isotherme d'adsorption de **Temkin** de l'acier A9 dans HCl 1M en présence des deux inhibiteurs à 25°C.



**Figure IV-16 :** Isotherme d'adsorption de **Freundlich** de l'acier A9 dans HCl 1M en présence des deux inhibiteurs à 25°C.



**Figure IV-17 :** Isotherme d'adsorption de **Langmuir** de l'acier A9 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs à 25°C.

La courbe  $C_{inh}/\theta$  en fonction de la concentration des inhibiteurs est linéaire avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.95 pour l'Inh 1 et 1 pour l'Inh 2 Fig (IV.17),

confirmant que l'adsorption des inhibiteurs en milieu chlorhydrique molaire obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

De ce résultat, on peut conclure que les molécules de chaque inhibiteurs s'adsorbent sur la surface du l'acier, en formant une couche monomoléculaire sans interactions intermoléculaires.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir a été utilisée, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques. La valeur de la constante d'équilibre (**K**) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) par l'équation suivante :

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

La valeur **55.5** est la concentration de l'eau en solution ( $\text{mol l}^{-1}$ ) [14]. **R** : Constante des gaz parfaits, **T** : Température, L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) peut donc être calculée.

**Tableau IV-13** : Les valeurs de la constante d'adsorption et l'énergie d'adsorption à partir de l'isotherme de Langmuir.

	Ordonné à l'origine ( $1/k_{ads}$ )	$K_{ads}$	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) T=20°C
<b>Avec inhibiteur 1</b>	0.0012	833.33	-26.20
<b>Avec inhibiteur 2</b>	0.0015	666.66	-25.62

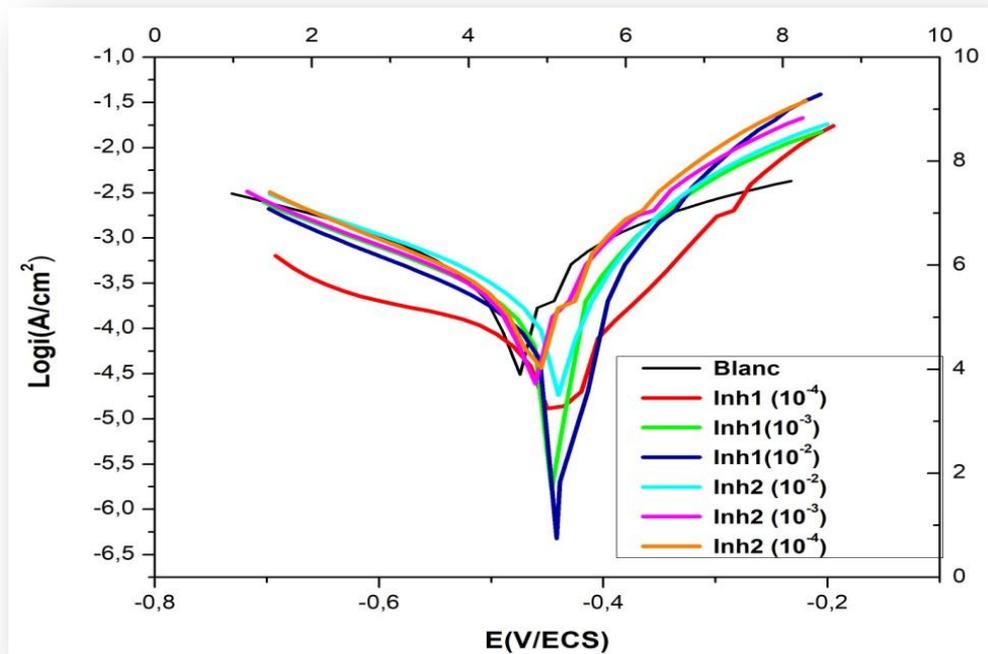
Généralement, les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$ , voisines de  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de  $-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ou plus négatives impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [15].

Les valeurs de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  calculées sont voisines de  $-20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans le cas des deux inhibiteurs, montrant que ces inhibiteurs sont physisorbés sur la surface métallique.

### IV.2.3 Etude électrochimique:

#### IV.2.3.1 Courbe de polarisation :

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier A9 en milieu HCl 1M à 25 °C, en l'absence et en présence du deux inhibiteurs à différentes concentrations, sont présentées dans la Fig(IV.18) ci-dessous:



**Figure IV-18 :** Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier A9 en milieu acide à différente concentration d'inhibiteurs.

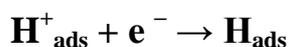
L'analyse de ces résultats permet de soulevés certains points importants. Les valeurs du courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) anodique et cathodique, diminuent avec l'augmentation de la concentration des deux inhibiteurs.

- On constate que dans le domaine cathodique, l'ajout de l'inhibiteur provoque une diminution du courant partiel cathodique (surtout aux concentrations très élevées).
- La réaction cathodique est la réaction d'hydrogénation correspondant à la décharge des ions  $H^+$ .



On admet que celle-ci se déroule en deux étapes successives [16].

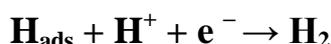
La première est la réaction de décharge (Volmer) :



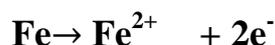
La seconde étape qui pourrait être soit purement chimique(Tafel) :



Ou électrochimique (Heyrovski) :



- les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme de transfert de charge qu'on appelle également d'activation pure.
- L'ajout de l'inhibiteur induit une diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction:



- La densité de courant anodique croît rapidement et l'acier se dissout avec une nouvelle pente. Ce comportement a été largement décrit dans le cas du fer dans les solutions de HCl [17-18]. La croissance brusque du courant d'oxydation, dans cet intervalle de potentiel, est dû à la désorption des molécules d'inhibiteurs adsorbées à la surface du métal.
- Les deux courants partiels **anodiques** et **cathodiques** sont également diminués. Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur avec une prédominance anodique à cause du déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs de plus en plus positives.

Le tableau IV.14 : regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, à savoir la densité du courant de corrosion ( $I_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la pente de Tafel anodique ( $\beta_a$ ), la pente de Tafel cathodique ( $\beta_c$ ) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion ( $E_i(\%)$ ) qui est définie par :

$$E(\%) = (I_{\text{corr}} - I_{\text{inh}} / I_{\text{corr}}) \times 100$$

Où  $I_{\text{corr}}$  et  $I_{\text{inh}}$  représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion, en se servant du logiciel VoltaMaster, sans et avec addition de l'inhibiteur.

**Tableau IV-14 :** Paramètres électrochimiques obtenus de l'acier dans HCl 1M avec et sans addition d'inhibiteurs.

Variétés	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$b_c$ (mV/dec)	$b_a$ (mV/dec)	E (%)
Blanc	-482.1	$7.29 \times 10^{-4}$	-0.094	0.907	/
Inh 1 (10 <sup>-2</sup> M)	-439.2	$1.45 \times 10^{-6}$	-0.262	0.718	96.80
Inh 1 (10 <sup>-3</sup> M)	-447.9	$1.10 \times 10^{-4}$	-0.142	0.859	84.91
Inh 1 (10 <sup>-4</sup> M)	-458.3	$1.35 \times 10^{-4}$	-0.157	0.828	81.48
Inh 2 (10 <sup>-2</sup> M)	-435.5	$1.38 \times 10^{-4}$	-0.149	0.856	81.07
Inh 2 (10 <sup>-3</sup> M)	-471.2	$8.51 \times 10^{-5}$	-0.178	0.831	88.33
Inh 2 (10 <sup>-4</sup> M)	-455.9	$1.25 \times 10^{-4}$	-0.173	0.819	82.85

- A partir des mesures de polarisation électrochimique, il ressort des résultats présentés dans le tableau IV.14, que l'addition d'inhibiteur provoque une diminution de la densité de courant. Cette diminution peut s'expliquer par l'action inhibitrice de ces inhibiteurs.
- Il a été suggéré que si le déplacement dans  $E_{\text{corr}}$  sur l'ajout d'inhibiteur est supérieur à 85 mV par rapport au potentiel de corrosion [19], l'inhibiteur peut alors être classé comme type cathodique ou anodique et si le déplacement est inférieur à 85 mV, alors l'inhibiteur peut être considéré comme de type mixte. En conséquence, les résultats obtenus indiquent que les deux inhibiteurs agissent comme inhibiteur de type mixte avec une efficacité anodique prédominante.

**Référence**

- [1] :S, K, Tadavi. A, A, Yadav. R, S, Bendre. Journal of Molecular Structure, 1152, 223-231 (2018).
- [2] :Nishat N, Rahis-ud-din, Haq M M, et Siddiqi K S . Transition metal chemistry, 28, 948-953 (2003).
- [3] :B, Shaabani. R, Darbari. Elixir Org. Chem, 55, 12764-12766 (2013).
- [4] :G.Trabanelli, corrosion 47, 410 (1991).
- [5] :R.Walker, corrosion 29, 290 (1973).
- [6] :G. Karthik, and M. Sundaravadivelu, Journal of adhesion science and Technology, vol.31, no. 5, 530-551 (2017).
- [7] :P. Sakunthala, S. S., Vivekananthan, M. Gopiraman et al. Journal of Surfactants and Detergents, vol. 16, no. 2, 251-263 (2013).
- [8] :S.T. Arab, K. M. Emran, Inter. J. App. Chem. 3, 69–84 (2007).
- [9] :T. Szauer et A. Brand, Electrochem. Acta.26, 1219 (1981).
- [10] :T. P. Hoar, R. D. Holliday, J. Appl. Chem. 3, 502 (1953).
- [11] :A.B.Tadros, B.A.Abdenaby, J. Electroanal. Chem. 246. 433 (1988).
- [12] ; B.Mernari, H.Elattari, M.Traisnel, E.Bentiss, M.Largrenee, Corros. Sci. 40 391 (1998).
- [13] :AEK. Khadraoui. thèse de doctorat, Université de Blida 1 (2014).
- [14] :Le grand G Manuel préparateur en pharmacie. Edition Masson. Paris  
étude de cas en maison de retraite, université de lorraine 2012  
Faculte de pharmacie, 14 (2012).
- [15] :E. Hamner Norman, Corrosion Inhibitors, 28-41 (1973).
- [16] :A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M.Troquet, Matériaux et Techniques, 76, 36 (1988).
- [17] :M.Bartos et N.Hakerman, J. Electrochem. Soc, 139, 3428 (1992).
- [18] :Y.Freng, K.S.Siow, W.K.Teo, A.K.Hseich, Corros. Sci, 41, 829 (1999).
- [19]: Xianghong Li, Corros. Sci, 51, 620-634 (2009).



CONCLUSION  
GENERALE

## Conclusion Générale

Le travail que nous avons réalisé dans ce mémoire est partagé en trois parties.

La première partie décrit la synthèse et la caractérisation des deux bases de Schiff **2-(((3-methoxyphenyl)imino)methyl)phenol** et **4-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)-2-methoxyphenol**. Ces deux bases sont obtenues par la condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde avec une amine primaire. Ces produits ont été caractérisés et identifiés au moyen des méthodes physicochimiques habituelles comme l'UV-vis et l'IR.

La deuxième partie présente l'évaluation de l'activité antioxydante des deux bases de Schiff à l'aide des méthodes de piégeage des radicaux libres (test de DPPH). Ces bases représentent une activité antioxydante considérable peuvent être utilisés pour traiter les maladies qui nécessitent le piégeage des radicaux libres.

La troisième partie consiste à étudiée l'action inhibitrice de deux composés organiques sur la corrosion de l'acier au carbone A9 en milieu acide chlorhydrique 1M. D'après les mesures que nous avons fait (gravimétriques et électrochimiques) les deux composés possède un caractère inhibiteur de la corrosion de l'acier.

Cette partie explique l'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur par des méthodes gravimétriques (la perte de masse) et électrochimiques (Les courbes de polarisation).

- Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de  $10^{-2}$  M de l'inhibiteur.
- Les courbes de la variation de la vitesse de corrosion ont montré une diminution forte de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des deux inhibiteurs.
- L'effet du temps d'immersion explique que l'efficacité de l'inhibiteur augmente avec le temps.
- Pour l'inhibiteur 1 et 2 le taux d'inhibition diminue avec la température, L'inhibiteur 1 présente une efficacité inhibitrice meilleure que l'inhibiteur 2.

- L'augmentation de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteurs attribuée un phénomène de **physisorption**.

L'étude thermodynamique montre que :

- l'adsorption de ces deux inhibiteurs à la surface de l'acier suit le modèle de l'isotherme d'adsorption de **Langmuir**, les données thermodynamiques du processus d'adsorption ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption montrent une adsorption physique sur la surface métallique.

L'étude électrochimique de la corrosion a conduit aux résultats suivants:

- la densité de courant diminue avec l'augmentation de la concentration de l'amine, et de l'imine.
- Les courbes de polarisation montrent que ces inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs mixtes dans le milieu étudié.

Comme perspective, nous envisagerons de faire les travaux suivants:

- L'étude du pouvoir inhibiteur de cette famille de produits dans d'autres milieux agressifs, alcalins et neutres ainsi que sur d'autres métaux tels que le cuivre, l'aluminium ...
- La caractérisation de la surface des métaux par le microscope optique MEB.