

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 Mai 1945 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 :

BOUGUERNE Salih
CHOUADRIA Mohammed El Amine

**ETUDE DE L'EFFET D'INHIBITION DE PRODUIT
D'INTERET BIOLOGIQUE VIS-A-VIS DE LA
CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE HCl**

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

Septembre 2020

Remerciements

Aux termes de ce mémoire, on tient à exprimer nos remerciements au bon « DIEU » qui nous a entourés de sa bienveillance et nous a renforcés avec le courage et la force pour avoir enfin mené à bien ce travail.

*Puis nous tenons à remercier vivement nos encadreur **Dr. SELAIMIA Radia** et **Dr. SERIDI Saida** qui ont acceptés avec modestie d'encadrer notre mémoire et qui nous ont accompagnés patiemment avec leurs remarques pertinentes et leurs instructions bénéfiques.*

Nos sincères remerciements vont aux membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'évaluer notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

*On désire remercier notre chef de département « **Pr. HAMEL Abdelouahab** » Sans oublier les ingénieurs du laboratoire de la pédagogie de Sciences de la matière pour nous avoir donnés la chance de réaliser notre travail et surtout avoir partagé leurs savoirs.*

Un grand merci pour tous les enseignants de notre département « Sciences de la matière » qui trouvent ici le témoignage de nos remerciements, pour leurs contributions à notre formation durant toutes nos études universitaires. Nous remercions également les directeurs du laboratoire LCA et LAIGM auquel on a effectués notre caractérisation UV-Vis et Infrarouge.

*Un grand merci encore est adressé à tous qui d'une façon ou d'une autre nous ont fait part de aide, de nous encouragés et participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Sans oublier nos collègues **HASNI Nour** et **BOUMAZA Nada** qui ont été en collaboration avec nous afin de parfaire notre tâche et travail.*

Le plus grand merci à nous parents pour nous avoir fourni tous les exigences d'étude et de vie.

Sommaire

SOMMAIRE

Liste Des Figures	
Liste Des Tableaux	
Liste d'abréviation	
Introduction générale.....	01
Références.....	03

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES BASES DE SCHIFF

I-1 Définition	04
I-2 Classification des bases de Schiff.....	04
I-2-1 Base de Schiffmonodentate.....	04
I-2-2 Base de Schiffbidentate.....	05
I-2-3 Base de Schifftridentate.....	05
I-2-4 Base de Schifftétradentate.....	06
I-2-5 Base de Schiffpentadentate.....	06
I-2-6 Base de Schiffhexadentate.....	07
I-3 Mécanisme réactionnel de base de Schiff.....	07
I-4 Applications des bases de Schiff.....	09
Références.....	16

Chapitre II : CORROSION ET INHIBITION.

Introduction.....	18
II-A-1 Définition	18
II-A-2 Le principe de corrosion	18
II-A-2-1 Les cellules de corrosion.....	19
II-A-2-2 Thermodynamique, tendances à la corrosion.....	20
II-A-2-3 Cinétique, taux de corrosion	22
II-A-2-4 Passivité et décomposition de la passivité	23
II-A-3-Les types de corrosion.....	24
II-A-3-1 corrosion par Piqûres	24
II-A-3-2 Corrosion des crevasses (par crevasse).....	25

II-A-3-3 Fissuration par corrosion sous contrainte, dégâts d'hydrogène et fatigue due à la corrosion	26
II-A-3-4 Corrosion intergranulaire	27
II-A-3-5 Corrosion uniforme.....	28
II-A-3-6 Corrosion galvanique	29
II-A-3-7 Corrosion par lixiviation sélective	29
II-A-3-8 Érosion-corrosion et corrosion par frottement	30
II-A-4-La protection contre la corrosion.....	30
II-A-4-1 Protection cathodique	30
II-A-4-2 Protection anodique.....	31
II-A-4-3 Protection par revêtement.....	31
II-A-4-4 Conception pour contrôler la corrosion.....	32
II-A-4-5 Inhibiteur de corrosion.....	32
II-B Les inhibiteurs de corrosion.....	32
II-B-1 Définition	32
II-B-2 Classification et mécanisme d'inhibiteur de corrosion	33
II-B-2-1 Inhibiteur inorganique	33
II-B-2-1-1 Inhibiteur anodique	33
II-B-2-1-2 Inhibiteur cathodique	35
II-B-2-2 Inhibiteur organique	36
II-B-3 Les techniques d'analyses d'inhibiteur de corrosion	39
II-B-4 Les applications d'inhibiteur de corrosion	39
II-B-4-1 L'application d'inhibiteur de corrosion pour le béton	39
II-B-4-2 L'application d'inhibiteur de corrosion dans les puits et les pipelines pour la production et le transport de pétrole et de gaz ...	39
II-B-4-3 L'application d'inhibiteur de corrosion dans les systèmes d'eau de refroidissement	40
II-B-4-4 L'application d'inhibiteur de corrosion dans les solutions acides	40
II-B-5 Modélisation des isothermes	40
II-B-5-1 Isotherme de Langmuir.....	40
II-B-5-2 Isotherme de Temkin	42
II-B-5-3 Isotherme de Frumkin	42
Conclusion.....	42
Références.....	44

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre III

Partie A : Synthèse et caractérisation

III.A.1. Techniques d'analyses	46
III.A.1.1. Point de fusion.....	46
III.A.1.2 Chromatographie sur couche mince.....	46
III.A.1.3. La spectroscopie infrarouge IR.....	47
III.A.1.2. Spectrophotométrie Ultra-violette et visible UV-Vis	48
III.A.2. Produits utilisés.....	49
III-A-2-1 Réactifs.....	49
III-A-2-2 Solvants.....	49
III.A.3. Matériels utilisés.....	49
III-A-4 Procédure de synthèse de ligand base de Schiff.....	49

Partie B : Etude de l'effet d'inhibition de deux bases de Schiff vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone A9 en milieu HCl 1M

III.B.1. MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	51
III.B.1.1. Composition de l'acier utilisé.....	51
III.B.1.2. Préparations d'échantillons	51
III.B.1.3. Examen métallographique.....	51
III.B.1.4. Les composés utilisés dans l'étude	52
III.B.1.4.1. Les produits chimiques utilisés.....	52
III.B.1.4.2. Composés utilisé pour l'inhibition.....	52
III.B.1. 4.3. Milieu électrolytique.....	52
III.B.2. Techniques d'étude.....	53
III.B.2.1. Mesures gravimétriques (perte de masse).....	53
III.B.2.2. Mesures électrochimiques.....	55
Références.....	56

Chapitre IV

Partie A : Synthèse et caractérisation

IV-A-1 Caractéristiques physico-chimiques.....	57
IV-A-2 Chromatographie sur couche mince (CCM).....	57
IV-A-3 Solubilité.....	58
IV-A-4 Caractérisation spectrales des bases de Schiff.....	59
IV-A-4-1 Caractérisation par UV-Visible.....	59
IV-A-4-2 Caractérisation par IR.....	60

Partie B : Résultats et discussions

IV-B-1. Etude gravimétrique.....	63
IV-B-1-1. Etude en absence de L'inhibiteur.....	63
Conclusion Générale.....	65
Résumé	

Liste des figures et schémas

Schéma I-1 : Réaction d'une base de Schiff monodentate.....	05
Figure I-1 : Complexe de Pd base de Schiff monodentate.....	05
Figure I-2 : Exemple de base de Schiff bidentates.....	05
Figure I-3 : Base de Schiff tridentate (ONO donneur).	06
Figure I-4 : Base de Schiff tétradentate (NSNO donneurs) et Pt-complexe.....	06
Figure I-5 : Synthèse d'une base de Schiffpentadentate (N ₂ O ₃ donneurs).....	07
Figure I-6 : Base de Schiffpentadentate (N ₂ O ₄ donneur).....	07
Figure I-7 : Mécanisme réactionnel de formation de base de Schiff.....	08
Figure I-8 : Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff.....	09
Figure I-9 : Bases de Schiff anticorrosives, dérivées de l'acide sulfanilique.....	10
Figure I-10 : Bases de Schiff dérivées de l'isatine, inhibitrices de corrosion des aciers mous.....	10
Figure I-11 : Schéma synthétique du complexe Rh (III)-base de Schiff HL.....	11
Figure I-12 : Ligand base de Schiff (HL).	12
Figure I-13 : Structures du ligand et les complexes du cuivre (II)	13
Figure I-14 : Synthèse des ligands base de Schiff et leurs complexes R ₂ Si(L).....	14
Figure I-15 : Bases de Schiff explorée par Bendre.....	14
Figure I-16 : Structure des bases de Schiff contenant le groupe indole et leurs analogues.....	15
Figure II-1 : Une cellule électrochimique installée entre des sites anodiques et cathodiques sur une surface en fer subissant de la corrosion.....	20
Figure II-2 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH (Pourbaix) pour le fer. Les lignes a et b représentent les équations (2), (3) et (4) et sont une mesure de la concentration d'oxygène (ligne a) et d'hydrogène (ligne b) dans les solutions aqueuses.....	22
Figure II-3 : Un diagramme schématique de la croissance d'une fosse en acier inoxydable dans une eau salée aérée.....	25
Figure II-4 : Un diagramme schématique du mécanisme de corrosion par crevasse.....	26
Figure II-5 : Développement d'une fissure de corrosion sous contrainte dans un métal par dissolution anodique.....	27

Figure II-6 : (a) Représentation schématique de la précipitation de carbure de chromeaux joints de grains dans un type sensibilisé d'acier inoxydable 304 et (b) coupe transversale aux joints de grains montrant une attaque de corrosion intergranulaire adjacente aux joints de grains.....	28
Figure II-7: Méthode à courant imposé	30
Figure II-8: Méthode à anode sacrificielle.....	31
Figure II-9: Classification des inhibiteurs.....	33
Figure II-10 : Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique d'un métal dans une solution avec inhibiteur anodique (a) versus sans inhibiteur (b).....	34
Figure II-11: Illustration de l'effet des inhibiteurs inorganiques anodiques et de leur mécanisme d'action.....	34
Figure II-12 : Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique du métal dans une solution d'inhibiteurs cathodiques (a), par rapport à la même solution, sans inhibiteur (b).....	35
Figure II-13: Mécanisme d'action des inhibiteurs cathodiques.....	36
Figure II-14 : Diagramme de polarisation potentiostatiquethéorique: comportement électrochimique d'un métal sur une solution contenant un inhibiteur cathodique et anodique (a) par rapport à la même solution sans inhibiteur (b).....	37
Figure II-15 : Mécanisme d'action des inhibiteurs organiques.....	37
Figure III-1: L'appareil de Banc Kofler.....	46
Figure III-2: Dessin représentatif de plaque CCM.....	47
Figure III-3: Spectromètre FTIR « Spectrum One ».....	48
Figure III-4: Spectrophotométrie UV-visible.....	48
Figure III-1: Structures chimiques des deux bases de Schiff synthétisées.....	50
Figure III-6 : Produit 1 (se forme des cristaux).....	50
Figure III-7 : Produit 2 (se forme de poudre).....	50
Figure III-8 : Les pièces acier A9 utilisé.....	51
Figure III-9 : Photographies de l'appareil utilisé : polisseur.....	52
Figure III-10: Dispositif pour l'étude gravimétrique.....	54
Figure III-11: L'essai de la corrosion.....	55
Figure IV-1 : Plaque CCM.....	57

Figure IV-2: Spectre UV-Vis du S_{pr1} ($10^{-4}M$).....	59
Figure IV.3 : Spectre IR du pr1.....	60
Figure IV.4 : Spectre IR du pr2.....	61

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Hydrogénation des cétones par le complexe Rh (III)-base de Schiff.....	11
Tableau III-1 : Réactifs.....	49
Tableau III-1 : Matériels.....	49
Tableau III-3 : Composition chimique de l'acier A9.....	51
Tableau III-4 :Les produits chimiques utilisés et leurs propriétés physiques.....	52
Tableau III-5 : Les milieux corrosifs utilisés.....	53
Tableau IV-1 : Caractéristiques physico-chimiques des deux bases de Schiff élaborées.....	57
Tableau IV-2 : Les rapports frontaux des bases de Schiff.....	58
Tableau IV-3 : Test de solubilité des bases de Schiff synthétisés.....	58
Tableau IV-4 : Valeurs de λ (nm) et ϵ ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) par l'analyse UV-vis.....	59
Tableau IV-5 : Principales bandes caractéristiques de l'IR pour Pr1.....	60
Tableau IV-6 : Principales bandes caractéristiques de l'IR pour Pr2.....	62
Tableau IV-7 :Comparaison des poids des échantillons A9 avant et après immersion dans HCl (1M).....	63

Liste des abréviations et symboles

- CCM:** Chromatographie sur couche mince
- C_{inh}** : Concentration de l'inhibiteur dans la solution
- C°:** Degré celcius
- EtOH:** Ethanol
- E%:** Efficacité inhibitrice
- E :** L'efficacité inhibitrice.
- ECS :** Une électrode de référence au calomel saturée.
- E_a** : Energie d'activation.
- g:** Gramme
- h:** Heure
- IR:** Infrarouge
- K_{ads}** : Constante d'adsorption.
- K:** Coefficient d'adsorption
- Ome:** Ométhyle
- R :** Le rendement.
- S:** Surface
- T_f:** Température de fusion
- TC_{sansinh}** : Le taux de corrosion du système non inhibé
- TC_{inh}** : Le taux de corrosion du système inhibé
- UV:** Ultra-violette
- V_{corr}** :Vitesse de corrosion.
- V_{inh}** :vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.
- Δm** : La perte de masse de l'échantillon.
- θ** : Taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur

Introduction
générale

Introduction Générale

Depuis longtemps, l'homme utilisait les métaux dans les différents usages de sa vie. Alors, il était évident d'affronter le problème de corrosion des métaux à cause du milieu environ (milieu salin, milieu acide, milieu avec une aération non homogène...etc.). Ce problème à causer des dommages au niveau de ses matériaux métalliques. Cela a poussé l'homme à rechercher et à inventer des méthodes pour lutter contre ce problème physique et économique. Comme les inhibiteurs de corrosion, "qui peuvent être la méthode de protection la plus ancienne"[1].

Marangoni et Stefanelli ont utilisé des extraits de colle, de gélatine et de son pour inhiber la corrosion du fer dans les acides. Les découvertes ultérieures des inhibiteurs efficaces sont le résultat des études empiriques. Le premier brevet accordé à Baldwin (brevet britannique (2327) consistait à utiliser de la mélasse et des huiles végétales pour protéger la tôle d'acier dans les acides. [2]. Parmi les substances ayant les propriétés d'inhibition de corrosion, on distingue les bases de Schiff caractérisés par la fonction d'imine ($C=N-R$), efficaces notamment avec l'acier.

La base de Schiff réagit comme ligand avec l'ion métallique libéré de la surface métallique pour former un complexe qui recouvre la surface métallique et la protège.

C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif de ce travail qui consiste à étudier la protection de l'acier A9, dans un milieu chlorhydrique 1M par la synthèse de deux composés organiques nommées respectivement : 2-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)-phenol et 4-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)-2-methoxyphenol.

La démarche adoptée pour mener à bien ce travail, se résume à des mesures gravimétriques et une étude électrochimique.

Notre travail est réparti en quatre chapitres :

***Le premier chapitre** est consacré à un rappel bibliographique sur les bases de Schiff : définition, mécanisme réactionnel, classification et leurs applications.

***Le deuxième chapitre** 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 chapitre** 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 (la chromatographie sur couche mince, spectroscopie IR et spectrophotomètre UV-VIS), 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.

***Enfin le quatrième chapitre** regroupe les résultats expérimentaux obtenus et la discussion sur ces résultats. Il est divisé en deux parties essentielles :

-**La première partie** étudie la pureté, la solubilité et la caractérisation spectrale par UV-Visible et IR des produits.

-**La deuxième partie** discute sur l'effet du pouvoir inhibiteur de ces deux produits de base de Schiff sur l'acier A9 en milieux agressifs d'acide chlorhydrique HCl 1 M.

Ce mémoire sera achevé par une conclusion générale qui résume l'objectif de ce travail.

Références

[1]: J. DE DAMBORENEA, A. CONDE and M. A. ARENAS (2014). Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors/chapitre3: Corrosion inhibition with rare earth metal compounds in aqueous solutions, Centre national de recherche métallurgique (CENIM-CSIC), Espagne publié en page 84.

[2]: GREEN CORROSION INHIBITORS/Theory and Practice. D'après : V. S. SASTRI publié en (2011) page 24.

Partie Bibliographique

Chapitre I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES BASES DE SCHIFF

Les bases de Schiff constituent un domaine de recherche en plein essor du fait du rôle important qu'elles aient joué dans le développement de la chimie de coordination.

Cette dernière à attirer l'attention de nombreuses équipes de recherche à travers le monde, que ce soit sur le plan universitaire ou industriel. Cela peut être associé essentiellement à l'importance et à la diversité des applications de ce type de composés.

I-1 Définition

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

Les bases de Schiff sont formées lorsqu'une amine primaire réagit avec un aldéhyde ou cétone sous des conditions spécifiques. Structuellement, une base de Schiff (connu aussi comme imine ou azométhine) est un nitrogène analogue à un aldéhyde ou cétone lorsque le groupement carbonyle ($-C=O$) est remplacé par un groupement imine ou azométhine ($C=N-$) [1].

I-2 Classification des bases de Schiff

Les bases de Schiff sont classées suivant le nombre des dents. La denticité, vient du latin « *dentis* » qui veut dire dent, est le nombre d'atomes d'un **ligand** (nombre d'atome d'oxygène et d'azote qui les portent) pouvant se lier à un atome central, en général un métal, pour former un complexe. Lorsqu'un seul atome du ligand peut se lier à l'atome central, la denticité du ligand est de un et on parle de ligand « monodentate ». Si à l'inverse le ligand peut se lier à l'atome central via plusieurs atomes, on parle de ligand « polydentate » ou « multidentate ».

I-2-1 Base de Schiff monodentate

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthylamine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation (Schéma1):

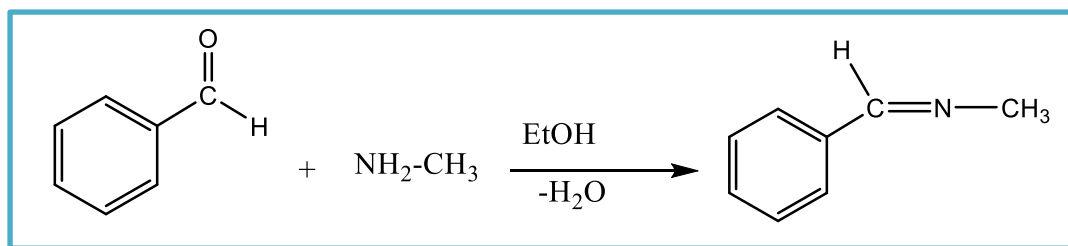


Schéma I-1 : Réaction de formation d'une base de Schiff monodentate

Dans certain cas la stabilité des complexes obtenus en utilisant ce type de ligands (la présence d'un seul atome d'azote (N) comme donneur d'électrons peut stabiliser le complexe), a été expliquée par l'interaction : M... H. comme le cas du complexe de palladium [2].

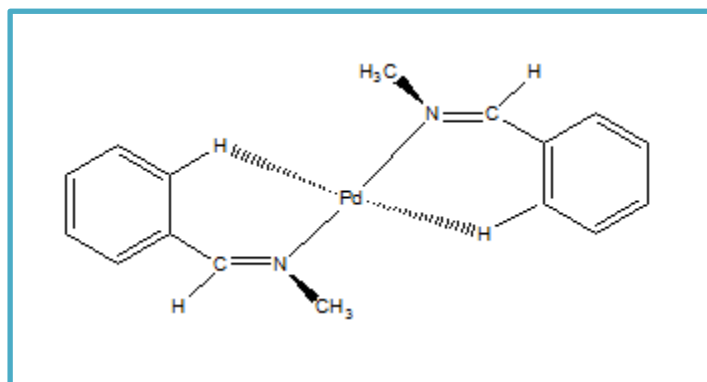


Figure I-1: Complexe de Pd base de Schiff monodentate.

I-2-2 Base de Schiff bidentate

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentates peuvent être O,O ou bien N,N comme il peuvent avoir des sites donneurs N,O tels que les composés suivants :

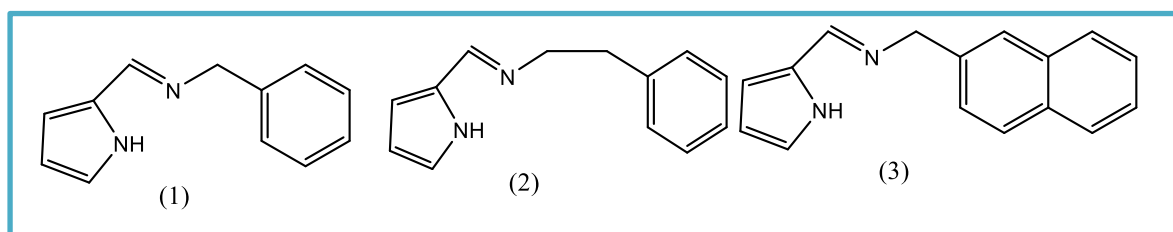


Figure I-2: Exemple de base de Schiff bidentates [3].

I-2-3 Base de Schiff tridentate

Les ligands tridentates qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables. Une série de bases de Schiff tridentates chirals qui ont un site (ONO) donneur (figure I-3), ont été préparés

et utilisés comme des ligands dans la réaction catalytique non symétrique de Henry. Sous les conditions optimales, une variété d'aryldéhydes ont été convertis vers les produits correspondants avec un bon rendement [4].

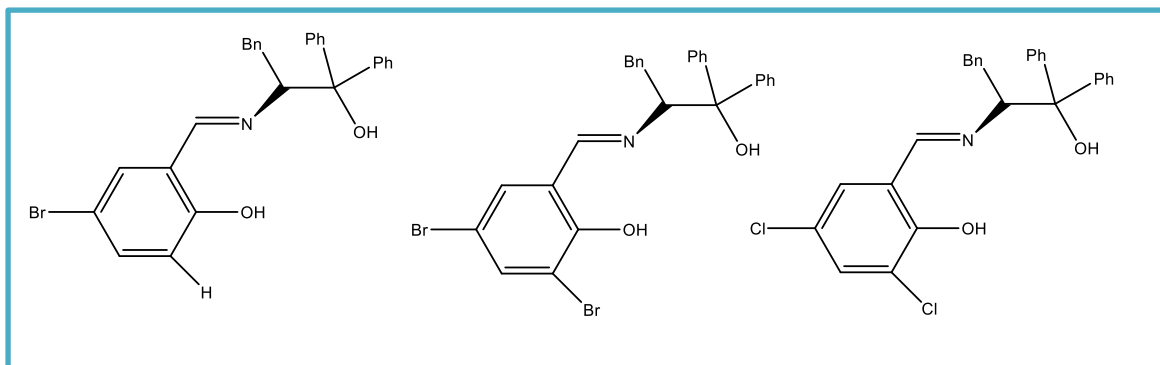


Figure I-3: Base de Schiff tridentate (ONO donneur).

I-2-4 Base de Schiff tétradentate

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

Comme exemple Alireza Akbari et al [5] ont réussi de synthétiser un nouveau type de complexe de Platine (II) asymétrique avec une base de Schiff tétradentates NSNO donneurs.

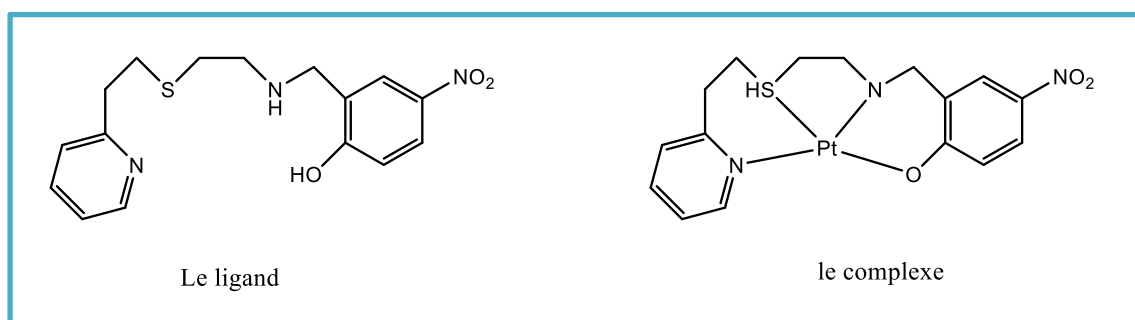


Figure I-4: Base de Schiff tétradentate (NSNO donneurs) et Pt-complexe.

I-2-5 Base de Schiff pentadentate

Ce type de ligand peut exister sous forme NNOOO donneurs (N2O3), tel que celui préparé par S. Banerjee et al [6], lors de l'isolement de trois nouveaux types de complexes formés avec les ions de Cu (II), Cu (III) et le Ni (II). Le ligand et les

complexes ont été caractérisés par DRX sur monocristaux et leurs propriétés magnétiques ont été rapportées dans cette étude.

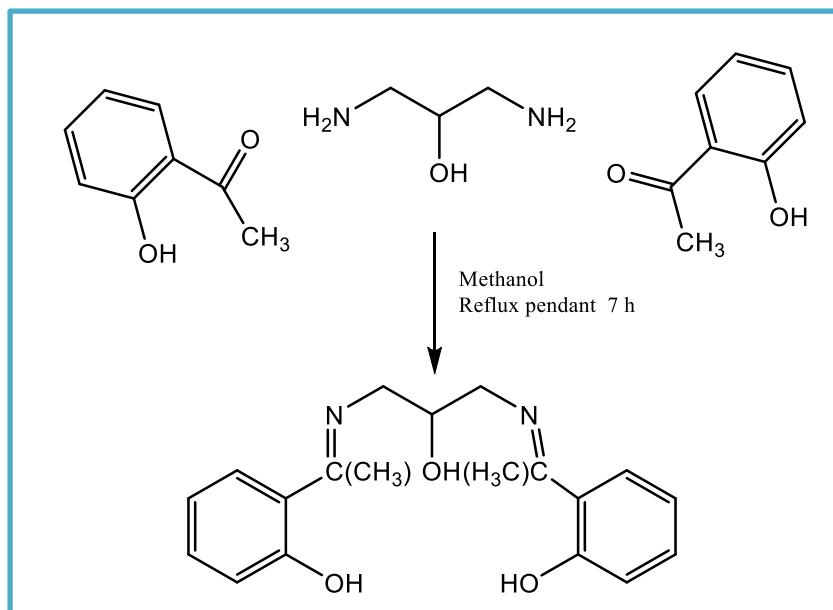


Figure I-5 : Synthèse d'une base de Schiff pentadentate (N₂O₃ donneurs).

I-2-6 Base de Schiff hexadentate

Les complexes de Cd (II) et Zn (II) de deux bases de Schiff hexadentate (N₂O₄) dérivent de différents types d'aldehydes et d'éthanol amine, ont été synthétisés [7].

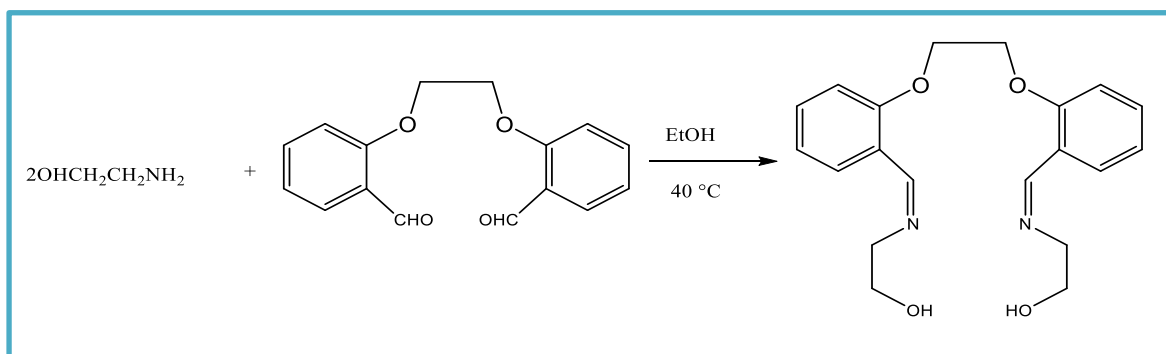


Figure I-6 : Base de Schiff pentadentate (N₂O₄ donneur).

I-3 Mécanisme réactionnel de base de Schiff

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

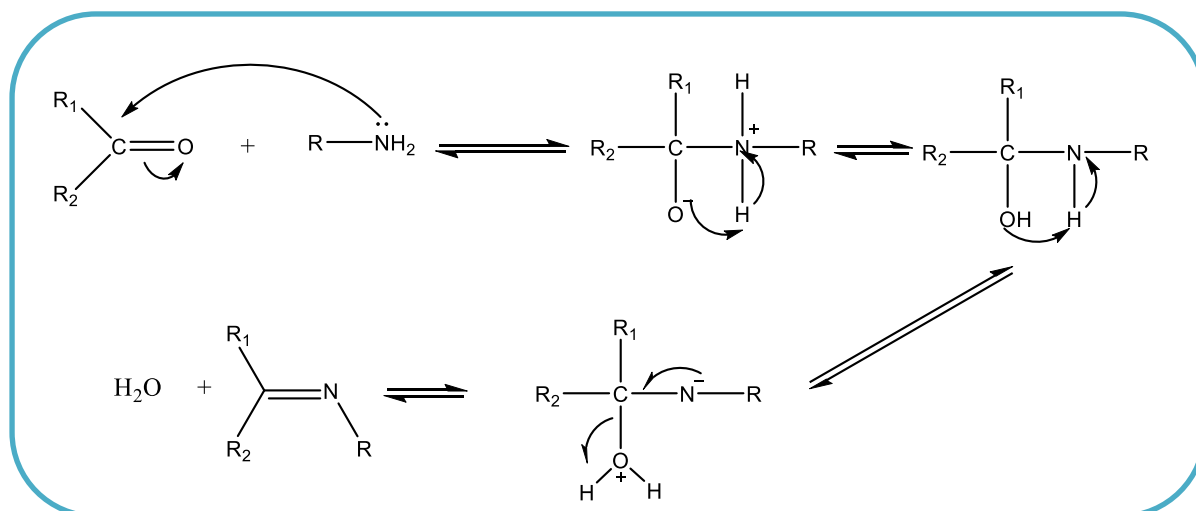
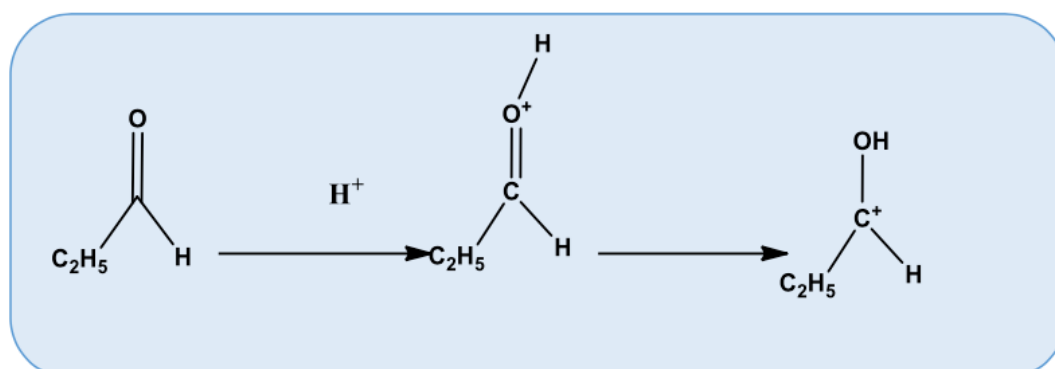


Figure I-7 : Mécanisme réactionnel de formation de base de Schiff [8].

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. La première étape dans cette réaction c'est l'attaque 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 ; la fonction hydroxyle et la fonction amine NHR. Enfin, lorsque le groupe hydroxyle se trouve éliminé, la fonction imine C=N est aussitôt formée [9] et la base de Schiff est alors obtenue.

La réaction se produit en milieu acide comme catalyseur. (Figure I.8) illustre à titre d'exemple le mécanisme de la réaction de synthèse d'une base de Schiff aliphatique dérivée de l'éthylamine et le propanaldéhyde.

- Etape 1: formation du carbocation



- Etape 2 : attaque de l'entité nucléophile sur le carbocation et élimination de l'eau

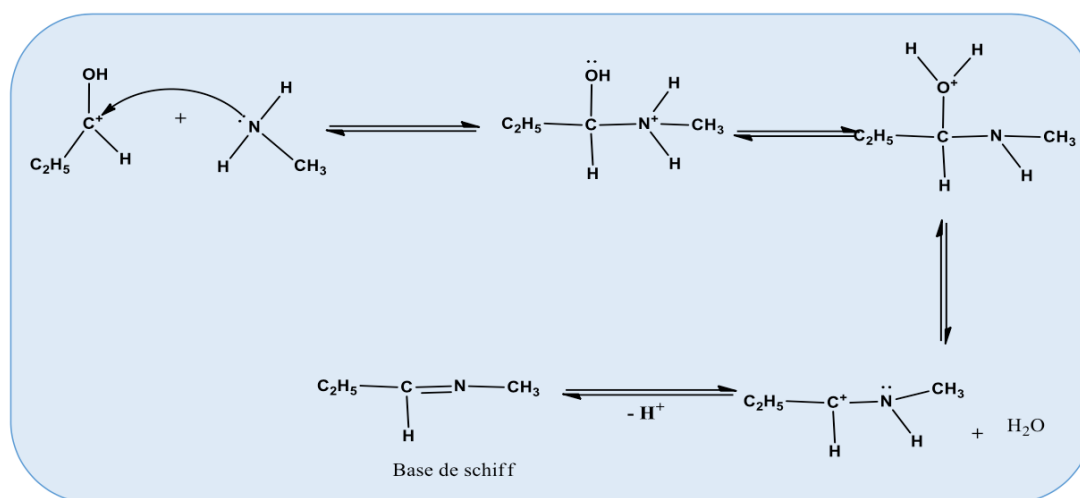


Figure 1.8 : Mécanisme d'obtention d'une base de Schiff [10].

I-4 Applications des bases de Schiff

L'analyse de la littérature montre que, les bases de Schiff et leurs complexes, ont des propriétés intéressantes dans plusieurs domaines : électrochimique, catalytique, corrosion et inhibition, biologique (dans la chimie bioinorganique et biomédicale), domaine des polymères, des colorants et des capteurs potentiométriques.

En Corrosion :

De nombreuses études récemment réalisées sur les bases de Schiff ont mis en exergue pour ces systèmes, d'excellentes propriétés inhibitrices de corrosion, vis-à-vis de matériaux divers. L'activité d'inhibition est imputée à la fonction azométhine (C=N) et par le biais des doublets électroniques qui assurent le ralentissement de la vitesse de corrosion.

De nombreuses benzylidène aniline substituées, ont par ailleurs été élaborées par S. Chitra et coll. et leurs vertus anticorrosives établies électrochimiquement, vis-à-vis d'acier doux en solution acide sulfurique. L'efficacité inhibitrice s'est en outre avérée augmenter avec la concentration en base de Schiff et diminuer avec la température (figure 1-9) [11].

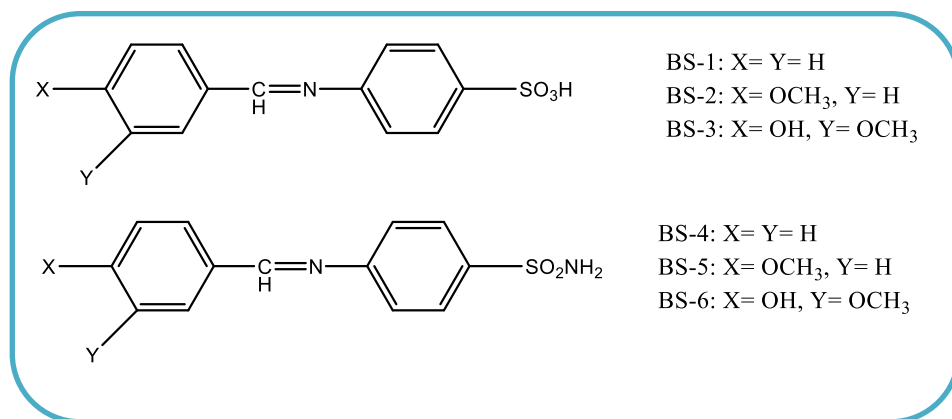


Figure I-9 : Bases de Schiff anticorrosives, dérivées de l'acide sulfanilique [11].

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 (figure 1-10) [12].

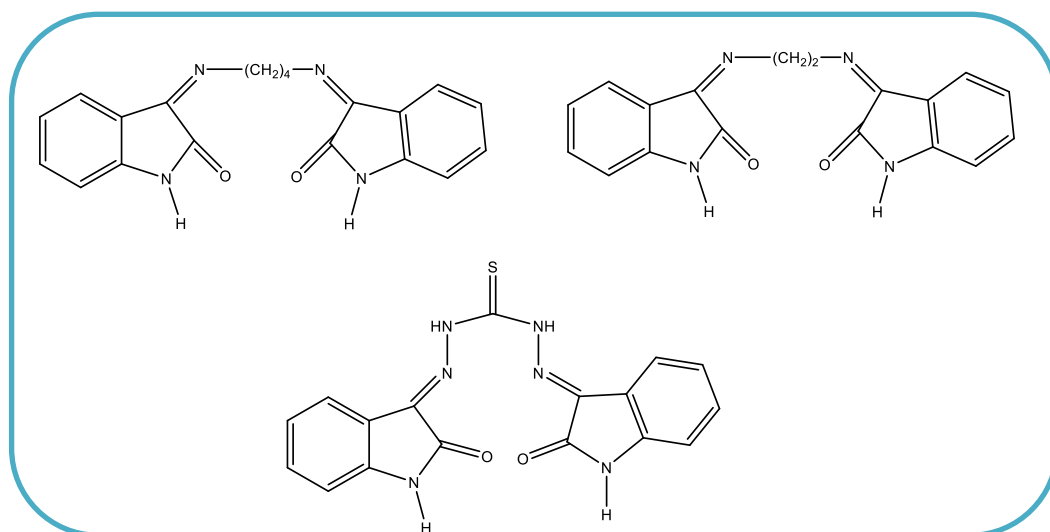


Figure I-10 : Bases de Schiff dérivées de l'isatine, inhibitrices de corrosion des aciers mous [12].

En catalyse

Les complexes de bases de Schiff ont révélé aussi une bonne activité catalytique dans de nombreuses réactions organiques telles, la polymérisation, la réaction de Heck, la réaction de Diels Alder, la carbonylation, l'aldolisation, l'oxydation, la réduction des cétones en alcools ou l'alkylation des substrats allyliques.

Sujan Biswas et al [13] ont étudié la réaction catalytique d'hydrogénation des cétones dans le propan-2-ol (où l'hydrogène est transféré d'une molécule à une autre) et la réaction d'oxydation des alcools en présence de NMO (N-méthylmorpholine-N-oxide) en utilisant l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène comme oxydant.

Les auteurs ont synthétisé un nouveau complexe de rhodium(III) triphenylphosphine [Rh(PPh₃)(L)Cl₂](PF₆), à partir d'un ligand de base de Schiff NNS donneur (L: la 2-(méthylthio)-N-((pyridine-2-yl)méthylène) benzenamine). Ce complexe a été utilisé comme un catalyseur dans les deux réactions.

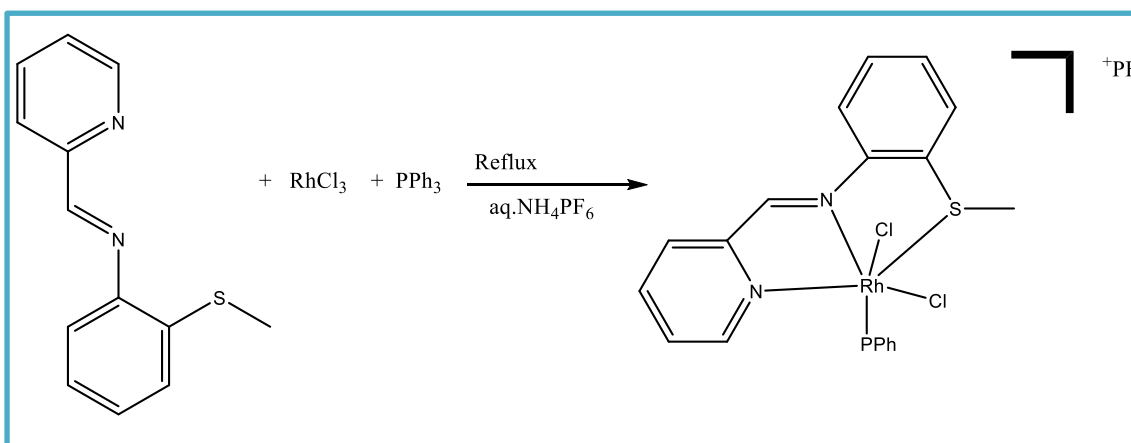


Figure I-11 : Schéma synthétique du complexe Rh (III)-base de Schiff HL.

Le tableau 1 présente l'efficacité (87- 92%) de la réduction des cétones vers leurs alcools correspondants avec le 2-propanole comme donneur d'hydrogène en présence de KOH, le meilleur résultat a été obtenu pour l'acétophenone (92%). Dans le cycle catalytique, l'apparition d'un complexe intermédiaire porteur d'hydrogène RhH, réduit les cétones vers leurs alcools correspondants.

Tableau1 -1: hydrogénation des cétones par le complexe Rh (III)-base de Schiff.

Substrat	Produit	Conversion (%)
cyclopentanone	cyclopentanol	91
cyclohexanone	cyclohexanol	87
acétophenone	1-phenyléthanol	92
2-butanone	2-butanol	87

En Biologie:

Les propriétés biologiques des bases de Schiff résident dans leurs utilisation comme antibactérienne, anticancéreux, antifongique, antioxydant, anti-vasculaire, anti tuberculose, antiviral, anti-inflammatoire, herbicide, analgésique, et anti-convulsant.

Dans la littérature, on trouve un nombre important de publication concernant l'étude des activités : antibactérienne, antifongique et antioxydant des bases de Schiff et leurs complexes métalliques. Parmi, on peut citer l'étude réalisée par Elena Pahonțu et al [14], qui a été portée sur l'activité biologique de l'éthyl-4-[(E)-(2-hydroxy-4-méthoxyphenyl)méthylèneamino]benzoate (**HL**) et ses six complexes de cuivre (II) ([Cu(L)(NO₃)(H₂O)₂] (**1**), [Cu(L)₂] (**2**), [Cu(L)(OAc)] (**3**), [Cu₂(L)₂Cl₂(H₂O)₄] (**4**), [Cu(L)(ClO₄)(H₂O)] (**5**) et [Cu₂(L₂S)(ClO₄)(H₂O)]ClO₄·H₂O] (**6**).

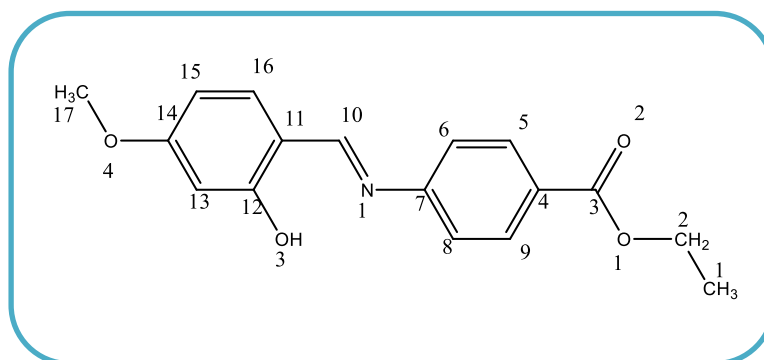


Figure I-12 : Ligand base de Schiff (HL).

Les données expérimentales montrent que, le ligand HL et les complexes du cuivre (II), ont une activité bactériostatique réduit dans les limites de concentrations de 0.5–10.0 mg/ml. Les complexes 1, 2, 5 ont dévoilé une activité supérieurs à celle du ligand base de Schiff libre.

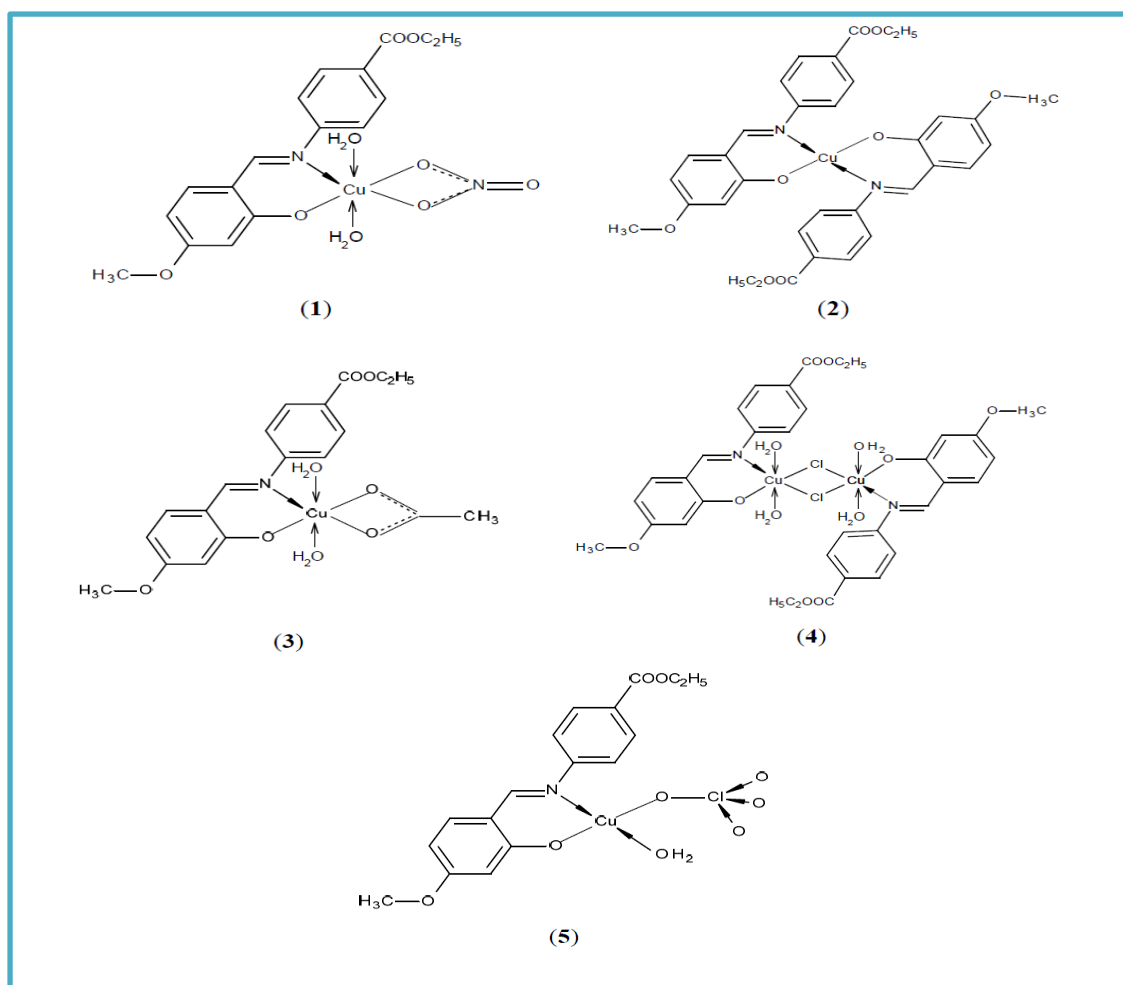


Figure I-13 : Structures du ligand et les complexes du cuivre (II) 1-5.

Jai Devi et al [15] avaient synthétisé et caractérisé des complexes organosilicon (IV) (figure I-12) : $R_2Si(L)$, où R = éthyl, butyl ou phenyl, et L = l'anion des ligands des bases de Schiff tridentate ONO donneur. Une géométrie trigonal bipyramidale autour de l'ion Si, a été proposé après l'analyse spectroscopique des complexes obtenus.

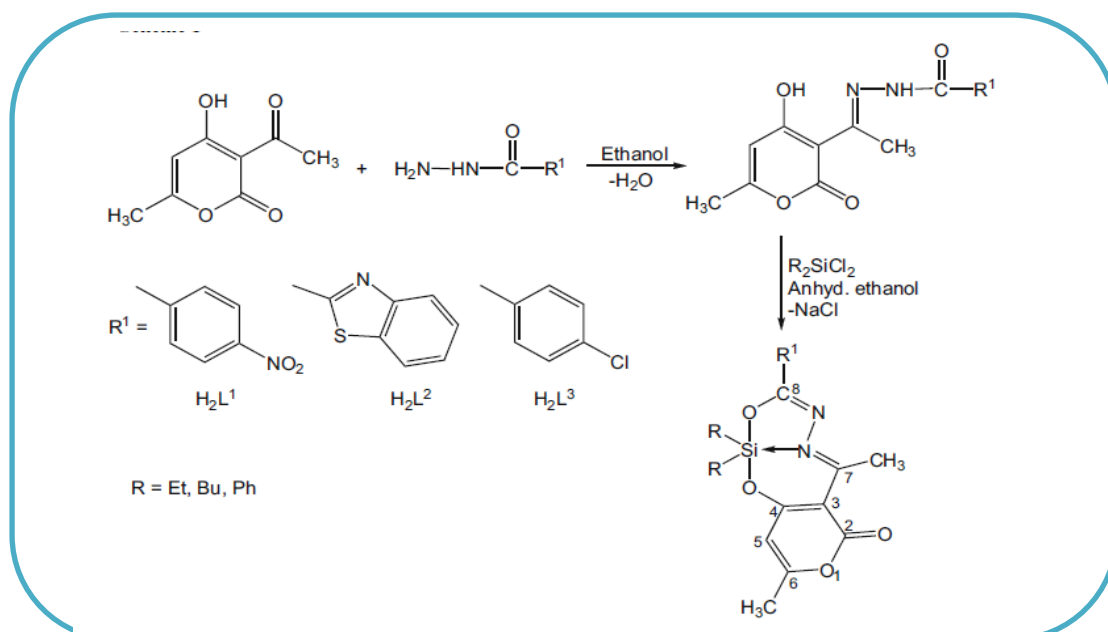


Figure I-14 : Synthèse des ligands base de Schiff et leurs complexes $R_2Si(L)$.

L'activité Antimicrobienne, des ligands et leurs complexes, a été testée in vitro vis-à-vis plusieurs types de souches référentielles. Les résultats obtenus indiquent que tous les composés ont révélés un large spectre d'activité.

En 2018, Bendre et ses collaborateurs [16] ont synthétisé le ligand 6,6' - ((1E, 1'E) - (éthane-1,2-diylbis (azanylylidène)) bis (méthanylylidène)) bis (5-isopropyl-2-méthylphénol), et leurs complexes avec Mn(III), Cu(II), Ni(II) et Co (II). Ces composés ont été testés via l'activité antioxydante et l'activité antibactérienne en vers diverses bactéries. Ces complexes ont montré des activités antibactériennes et antioxydantes plus élevées que le ligand libre

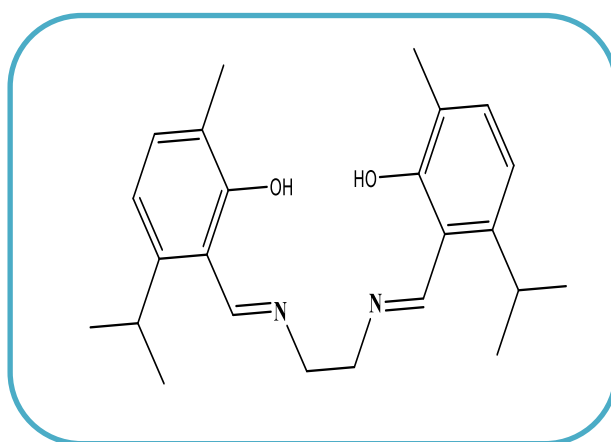


Figure I-15 : Bases de Schiff explorée par Bendre [16].

Les bases de Schiff avaient aussi montrée des activités antioxydant remarquable. Les antioxydants, comme l'indole, le pyrozolopyrimidine, et le tetrazolopyrimidines, sont des composés qui protègent les cellules contre l'effet néfaste des espèces oxygénées réactives (l'oxygène singulet, le superoxyde, les radicaux peroxy, les radicaux des groupes hydroxyle et le peroxydinitrite). Un déséquilibre entre les antioxydants et les espèces oxygénées réactives, provoque le cancer, le vieillissement, l'athérosclérose, la lésion ischémique, l'inflammation, et les maladies neurodégénératives.

Des ligands bases de Schiff contiennent le groupe indole, tel que la N'-[(5-substituant-2-phenyl-1H-indol-3-yl)méthyle]-2-oxo-2H-chromen-3-arbohydrazide, ont été étudiés pour leur activité antioxydant, antimicrobien et antifongique [17].

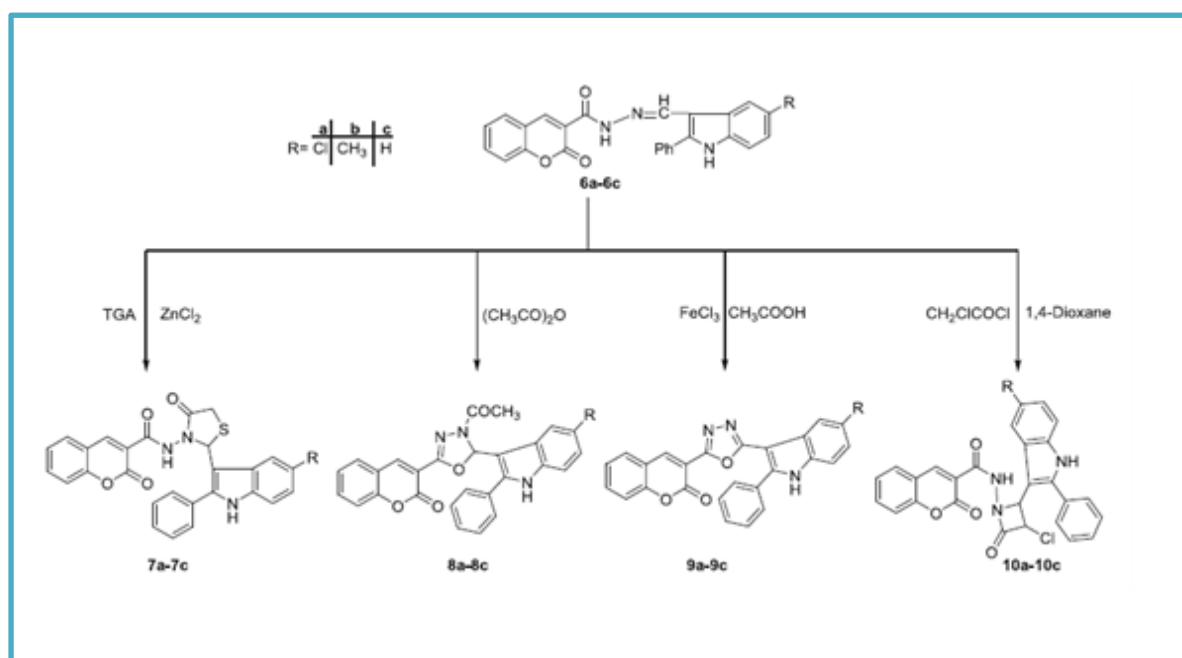


Figure I-16 : Structure des bases de Schiff contenant le groupe indole et leurs analogues.

La majorité des produits synthétisés ont montré un résultat important. Notons que la méthode qui a été utilisée, pour évaluer l'activité antioxydante de ces produits, est la méthode RSA (Radical Scavenging Activity) qui est basée sur l'étude spectrophotométrie de l'activité de piégeage des radicaux de Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH).

Références

- [1] C. M. da Silva, D. L. da Silva, L. V. Modolo, R. B. Alves, M. A. de Resende, V.B. Martins, A. de Fatima, *Journal of advanced research* 2 (2011),1-8.
- [2] G. Raj, *Adv inorganic chem.*, II; Geol publishing house; K. Parakashan Media. (2010).
- [3] M. P. Akerman, V. A. Chiazzari, *Journal of Molecular Structure* 1058 (2014), 22–30.
- [4] G.R. Qiang, T.H Shen, X.C Zhou, X. X. An, and Q.B. Song, *Chirality*. 26 (2014), 780–783.
- [5] A. Akbari, I. Sheikhsaei, L. Saghtforoush, S. Ebrahimipour, and Z. Amiri, *E-J. Chemistry*, 9(4) (2012), 2114-2118.
- [6] S. Banerjee, M. Nandy, S. Sen, S Mandal, G. M. Rosair, A. M. Slawin, C. J. Gómez Garcé, J. M. Clemente-Juan, E. Zangrando, N. Guidoling and S. Mitra; *Dalton Transactions*, 40 (2011), 1652.
- [7] R. Golbedaghi, M. Rezaeivala, L. Albeheshti, *Journal of Molecular Structure* 1076 (2014), 673–678.
- [8] Tadele, *Journal of pharmaceutical and medicinal research*, 3.1 (2017), 73-77.
- [9] M. Rudrapal, et D. Biplab. *International research journal of pure & applied chemistry*, 3.3 (2013), 232-249.
- [10] I.A. Savich, A.K. Pikaev, I.A. Lebedev, V.I. Spitsyn, *Vestnik.Moskov.Univ.*, 11 (1956), 225.
- [11] S. Chitra, K. Parameswari, C. Sivakami, A. Selvaraj, *Chem. Eng. Res. Bull.*, (2010), 14.
- [12] A.K. Singh et M. A. Quraishi, *Int. J. Electrochem*, 7(2012), 3222.
- [13] S. Biswas, D. Sarkar, S. Kundu, P. Roy, T. K. Mondal., *J. Mol. Struct*, 1099 (2015), 297-303.
- [14] E. Pahonțu, D. C. Ilieș, S. Shova, C. Paraschivescu, M Badea, A. Gulea and T. Roșu; *Molecules*, 20 (2015), 5771-5792.

[15] J. Devi, S. Kumari, S. Devi, R. Malhotra, P. Kumar, B. Narasimhan, *Monatsh Chem*, 146 (2015), 1995–2005.

[16] S. B. Ratnamala, S. K. Tadavi, and M. M. Patil, *Transit. Met. Chem*, 43.1 (2018), 83-89.

[17] A. R. Saundane, K. N. Mathada, *Monatsh Chem* 146 (2015), 1751–1761.

Chapitre II

CORROSION ET INHIBITION

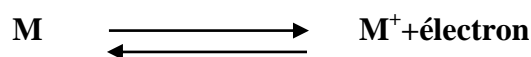
L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc.

Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement [1].

II-A-1-Définition de corrosion :

La corrosion est généralement la perte que subit un métal à cause des agents corrosifs. Mais la définition la plus vaste est la dégradation d'un matériel lors de contact avec son environnement. Alors la corrosion peut inclure les matériaux non métalliques tels que le béton et les plastiques.

Essentiellement, la corrosion des métaux est une réaction de transfère d'électron. Un atome métallique non chargé perd un électron ou plus et le transforme à un ion métallique chargé :



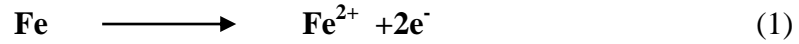
Dans un solvant ionisant l'ion métallique est initialement existe dans la solution. Mais l'ion peut passer par une réaction secondaire qui se combine avec d'autres ions présents dans l'environnement pour former une espèce moléculaire insoluble comme la rouille ou l'oxyde d'aluminium. Dans une oxydation à haute température, l'ion métallique fait partie du matrice de l'oxyde formé [2].

II-A-2-Le principe de corrosion :

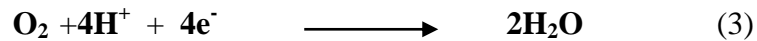
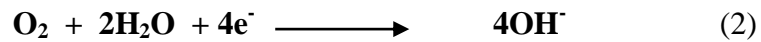
La corrosion dans les milieux aqueux et atmosphériques (qui implique également des couches aqueuses minces) est un processus électrochimique. Il est donc nécessaire de décrire les principes électrochimiques qui sont la base de la corrosion.

II-A-2-1 Les cellules de corrosion :

Une surface métallique exposée à un électrolyte aqueux et conducteur devient généralement un site de deux types de réaction chimique. Il y a une réaction d'oxydation ou anodique qui produit les électrons, par exemple :



et une réaction de réduction (cathodique) qui consomme les électrons produits par la réaction anodique, par exemple :



La réaction cathodique représentée par l'éq (2) est généralement la plus valable pour la corrosion en milieu naturel où elle se produit à des valeurs de pH presque neutres. Cependant l'éq (3) et (4) doivent être considérées pour les milieux acides rencontrés dans les processus industriels ou pour les volumes confinés (puits, crevasses) où le pH peut atteindre des valeurs acides à cause des réactions d'hydrolyses tel que:



ce qui produit les ions H^+ dont la concentration devient importante car les ions H^+ ne peuvent pas quitter facilement les volumes confinés.

A cause de ces réactions anodique et cathodique qui s'effectuent simultanément sur une surface métallique, il permet de créer une cellule électrochimique de type apparu dans la figure **II-1**. Les sites où les réactions anodique et cathodique prennent la place des anodes et cathodes de la cellule de corrosion, ils sont déterminés par plusieurs facteurs. Premièrement, ils n'ont pas besoin d'être fixés sur place : ils peuvent être adjacents ou largement séparés. Par exemple, si deux métaux sont en contact, l'un peut être anode et l'autre cathode, ce qui conduit à une corrosion galvanique du métal le plus anodique. La variation de la concentration d'oxygène sur une surface dans un environnement peut établir une anode sur les sites exposés à l'environnement contenant la plus faible teneur en oxygène. C'est-à-dire la corrosion se produit à cause de l'aération différentielle. Des effets similaires peuvent aussi se produire à cause des

variations de la concentration des ions de métal ou d'autres espèces dans l'environnement. Ces variations s'effectuent en raison de l'orientation du métal corrodé. Une surface verticale d'un métal peut s'influer sur la concentration de certaines espèces environnementales, près de son fond. Finalement la variation de l'homogénéité de la surface métallique, est causée par la présence d'inclusions, de phases différentes, un métal perturbé, et d'autres causes conduisent à l'établissement des sites anodiques et cathodiques.

Le processus qui se produit sur les sites anodiques est la dissolution du métal sous forme d'ions métalliques dans l'électrolyte ou la conversion de ces ions aux produits de corrosion tels que la rouille (Figure II-1). Ce processus destructeur appelé corrosion. Le flux d'électrons entre les anodes corrodés et les cathodes non corrodés forment le courant de corrosion, où la valeur de ce courant est déterminée par le teneur de production des électrons par la réaction anodique et leur consommation par la réaction cathodique. Les teneurs de production et de consommation d'électrons, bien sûr, doit être égale ou une accumulation de charge se produirait.

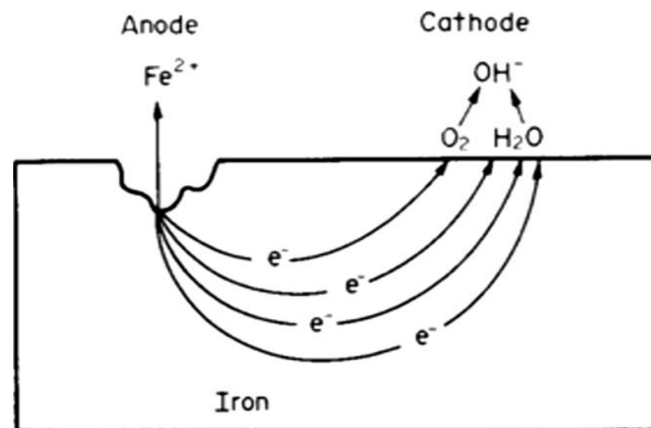


Figure II-1 : Une cellule électrochimique installée entre des sites anodiques et cathodiques sur une surface en fer subissant de la corrosion.

II-A-2-2 Thermodynamique, tendances à la corrosion :

Une force motrice est nécessaire pour que les électrons circulent entre les anodes et les cathodes. Cette force motrice est la différence potentielle entre les sites anodique et cathodique. Cette différence existe parce que chaque réaction d'oxydation ou de réduction a associé avec lui un potentiel déterminé par la tendance à la réaction spontanée. Le potentiel est une mesure de cette tendance. Un moyen utile d'étudier la

relation entre le potentiel et la corrosion consiste à utiliser un diagramme d'équilibre développé par **Pourbaix** qui trace le potentiel en fonction du pH, un paramètre également très important pour les processus de corrosion. Le diagramme simplifié de Pourbaix pour le fer est illustré à la (**Figure II-2**). Le potentiel tracé est celui du fer mesuré par rapport à une électrode de référence standard à hydrogène. Le diagramme de Pourbaix permet de déterminer par des mesures de potentiel et de pH si une surface métallique se trouve dans une région d'immunité où la tendance à la corrosion est nulle, dans une région où la tendance à la corrosion est élevée, ou dans une région où la tendance à la corrosion peut encore exister mais où il y a aussi une tendance pour un film protecteur ou passif à exister. Ce film peut affecter considérablement le taux de corrosion et, dans certains cas, l'arrêter pratiquement. Les lignes (a) et (b) de la (figure II-2) représentent les équations (2) ou (3) et l'équation (4), respectivement. Ils sont une mesure de la concentration d'oxygène ou d'hydrogène en solution et montrer la variation du potentiel avec le pH pour les solutions en équilibre avec 1atm d'oxygène ou d'hydrogène. Les lignes tracées parallèlement à (a), mais en dessous, donnerait la variation de potentiel avec le pH pour une solution contenant moins d'oxygène que celle représentée par (une). Ainsi, le potentiel d'un échantillon peut donner une certaine indication de la concentration d'oxygène dans l'environnement. Les différences de la concentration d'oxygène entre les différents sites sur une surface d'un métal conduit à la corrosion différentielle d'aération. Grâce au diagramme de **Pourbaix**, par des mesures de potentiel et de pH, on peut gain une idée important de la tendance d'un le métal doit être dans un régime immunitaire, passif ou corrosif et aussi l'influence d'un accès limité ou facile de l'oxygène sur le processus de corrosion peut être estimé.

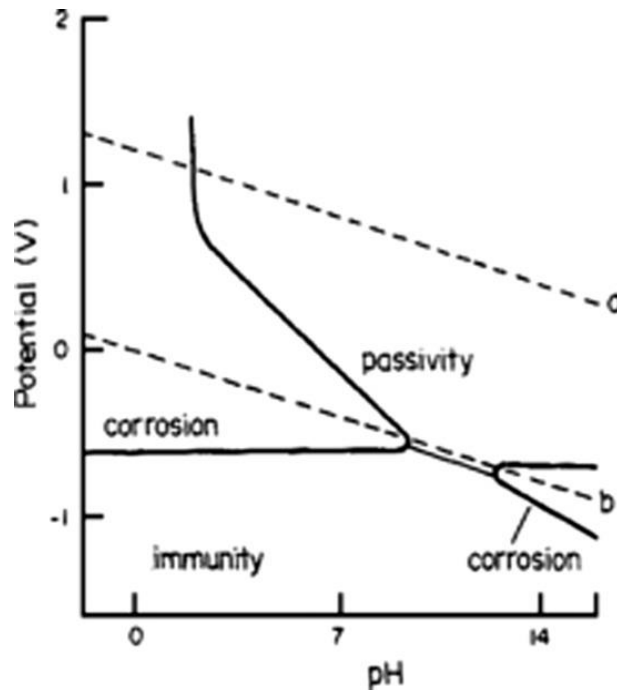


Figure II-2 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH (Pourbaix) pour le fer. Les lignes a et b représentent les équations (2), (3) et (4) et sont une mesure de la concentration d'oxygène (ligne a) et d'hydrogène (ligne b) dans les solutions aqueuses.

II-A-2-3 Cinétique, taux de corrosion :

L'obtention de tendances à la corrosion à partir de la détermination des potentiels est nécessaire mais pas suffisante pour affirmer si le métal ou l'alliage subira une corrosion dans un ensemble donné de conditions environnementales. Ce ci parce que, si la tendance à la corrosion peut être forte, le taux de corrosion peut être très faible et ne peut poser aucun problème.

Pour déterminer les taux de corrosion, un courant est appliqué à une surface métallique dont le taux de corrosion est déterminé au moyen d'une électrode auxiliaire et le changement de potentiel de cette surface métallique observé. Lorsque le potentiel de la surface métallique est modifié à la suite d'un flux de courant vers celui-ci, il est dit polarisé. S'il est polarisé dans une direction positive (le potentiel augmente), il est dit être polarisé anodiquement ; une direction négative signifie qu'elle est polarisée cathodiquement. Le degré de polarisation (le degré de changement potentiel en fonction de la quantité de courant appliqué) est une mesure de la façon dont les taux des réactions anodique et cathodique sont retardés par les facteurs environnementaux (concentration d'ions métalliques en solution) et de

processus de surface (adsorption, formation de film, facilité de libération des électrons, etc.). La première est appelée polarisation de concentration et la seconde polarisation d'activation. La variation de potentiel en fonction du courant (courbe de polarisation) permet d'étudier l'effet de la concentration et du processus d'activation sur la vitesse à laquelle les réactions anodiques ou cathodiques peuvent abandonner ou accepter des électrons. Par conséquent, les mesures de polarisation permettent de déterminer la vitesse des réactions impliquées dans la corrosion.

II-A-2-4 Passivité et décomposition de la passivité :

Les facteurs thermodynamiques (tendance à la corrosion) et cinétiques (taux de corrosion) qu'on a considéré étaient crucial pour déterminer le taux de corrosion d'une surface métallique. Un facteur crucial contrôlant le taux est l'existence du phénomène de passivité pour certains métaux et alliages, tels que les aciers inoxydables et le titane. La passivité est caractérisée comme des conditions existant sur une surface d'un métal en raison de la présence d'un film protecteur qui abaisse remarquablement le taux de corrosion, même si les considérations thermodynamique (tendance à la corrosion) supposent une corrosion active. Un film passif efficace doit maintenir le courant de corrosion sur une surface métallique à une valeur suffisamment faible pour que les dommages par corrosion sont à un niveau acceptable. Il existe deux théories principales concernant la nature du film passif qui sont : la théorie du film d'oxyde et la théorie de l'adsorption. Théorie du film d'oxyde, le film passif est une couche barrière de diffusion des produits de réaction qui séparer le métal de l'environnement et diminuer le taux de réaction. Dans la théorie de l'adsorption, le métal passif est couvert par film d'oxygène chimisorbé qui remplace les molécules d'eau normalement adsorbées et diminue le taux de la dissolution anodique impliquant l'hydratation de l'ion métallique. Pour un film rester efficace, doit résister aux processus de dégradation qui conduisent à des formes de corrosion localisée qui sont quelques des sources principales de corrosion défaillance, piqûres, crevasses, inter granulaires et corrosion sous contrainte. Les processus de dégradation provoquent la perturbation du film passif et exposent ainsi des sites nus discrets sur une surface d'un métal à un environnement où la tendance à l'attaque est très élevée.

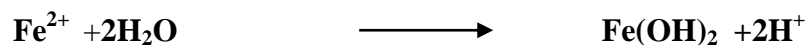
Il existe deux types de processus de dégradation, chimiques et mécaniques. Les nombreux mécanismes proposés pour la dégradation chimique sont basés sur deux

modèles, chacun ayant de nombreuses variations. Il s'agit (a) des modèles de déplacement ionique adsorbé et (b) des modèles de migration ou de pénétration ionique. A noté que tous les mécanismes de dégradation incluent une espèce nuisible. Malheureusement, l'une de ces espèces principales à l'origine de la dégradation de la passivité est l'ion chlorure, une espèce nuisible abondamment disponible dans la nature. Une dégradation mécanique se produit lorsque le film passif est rompu à la suite d'une contrainte ou d'une usure abrasive. Heureusement, il existe une concurrence entre les processus de dégradation et les processus de réparation, repassivation. Ainsi, un alliage efficace pour résister à la corrosion localisée serait celui dont la surface ne forme pas seulement un film passif résistant aux processus conduisant à la dégradation, mais il est également capable de réparer le film passif à un taux suffisamment élevé de sorte que l'existence d'une dégradation d'un film passif exposé à un environnement corrosif est minimale [3].

II-A-3-Les types de corrosion :

II-A-3-1 corrosion par Piqûres :

L'initiation d'une fosse se produit lorsqu'un processus de dégradation chimique expose un site discret sur une surface métallique à des espèces nuisibles comme les ions de chlorure. Les sites où les piqûres se déclenchent sont mal connus, mais certains emplacements possibles sont sur une surface de composition hétérogène (inclusions), rayures ou endroits où existent des variations environnementales. La fosse se développe si une repassivation rapide n'empêche pas la formation d'une concentration locale élevée d'ions métalliques produits par la dissolution au point d'initiation. La repassivation n'est pas suffisante pour étouffer la croissance de la fosse, deux nouvelles conditions se développent. Premièrement, les ions métalliques produits par les processus de dégradation sont précipités sous forme de produits de corrosion solides (tels que $\text{Fe}(\text{OH})_2$) dans l'équation (5) :



qui recouvrent généralement l'embouchure de la fosse. Cette couverture sur la fosse restreint l'entrée ou la sortie des ions dans ou hors de la fosse et permet l'accumulation d'ions d'hydrogène par une réaction d'hydrolyse du type donné par l'équation (5). De plus, les concentrations de chlorure ou d'autres ions nocifs augmentent car une

diffusion de ces ions devient nécessaire pour maintenir la neutralité de charge dans la fosse. Dans une solution très acides et très concentrée d'ions dommageables et d'ions métalliques dans la fosse, la repassivation devient encore plus difficile et la vitesse de croissance de la fosse s'accélère. La fosse est l'anode d'une cellule de corrosion, la cathode étant la surface non piquée. Lorsque la surface de la fosse est une très petite fraction de la surface cathodique, tout le courant de corrosion anodique s'écoule vers la très petite surface. Ainsi, la densité de courant anodique devient très élevée et la pénétration d'une structure métallique qui ne porte que quelques fosses peut être rapide. Dans la (figure II-3), un diagramme schématique du processus de piquûre est donné par [4].

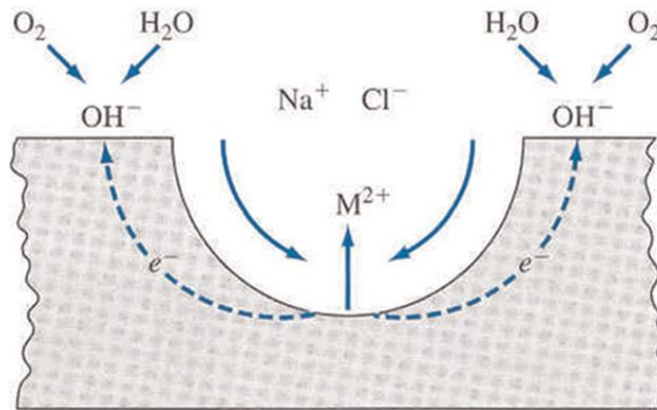


Figure II-3 : Un diagramme schématique de la croissance d'une fosse en acier inoxydable dans une eau salée aérée.

II-A-3-2 Corrosion des crevasses (par crevasse):

La corrosion par crevasse se produit lorsqu'une partie d'une surface métallique est protégée de telle manière que la partie protégée est limitée, mais certains ont accès à l'environnement environnant comme le montre la (figure II-4) [4]. Un tel environnement les environnements contiennent des espèces de corrosion dommageables, généralement des ions chlorure. Un exemple typique de corrosion par crevasse est la crevasse formé à la zone entre un joint et une surface métallique. L'environnement qui s'est formé finalement dans la crevasse est similaire à celui qui s'est formé sous le couvercle de produit de corrosion précipité dans une fosse. De même, une cellule de corrosion est formée avec les surfaces non blindées la cathode, l'intérieur de la crevasse faisant le rôle d'anode en raison de sa concentration en oxygène plus faible par rapport à l'environnement environnant. Cette combinaison

d'être l'anode d'une cellule de corrosion et d'exister dans un environnement acide à haute teneur en chlorure où la repassivation est difficile rend l'intérieur de la crevasse en exposition à une attaque corrosive.

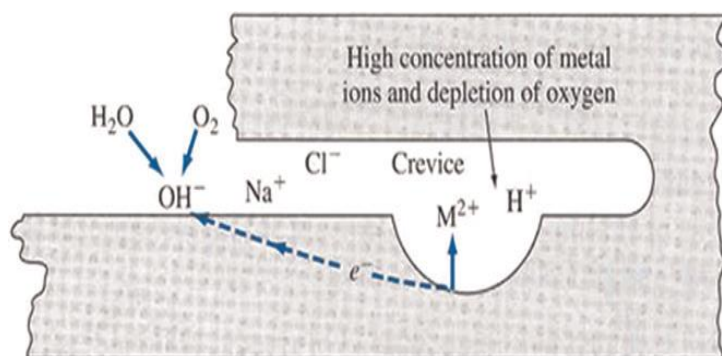


Figure II-4 : Un diagramme schématisant le mécanisme de corrosion par crevasse

II-A-3-3 Fissuration par corrosion sous contrainte, dégâts d'hydrogène et fatigue due à la corrosion :

La fissuration par corrosion sous contrainte (SCC) est une forme de corrosion localisée qui produit des fissures dans les métaux par l'action simultanée d'une espèce corrodante et contrainte de traction soutenue, comme le montre la (figure II-5) [4]. En raison de la nécessité d'appliquer une contrainte, la dégradation de la couche passive sur une surface métallique dans le SCC est généralement attribuée à des causes mécaniques. Mais la situation est plus compliquée lorsque la surface métallique est exposée à la fissuration par corrosion sous contrainte induite par le chlorure (CISCC). Une couche continue d'humidité de sels déliquescents peut se former et rester à la surface de la structure, ce qui entraîne la corrosion initiée par la déliquescence de l'eau atmosphérique couplée aux matériaux sensibles et aux contraintes résiduelles peut conduire à une fissuration par corrosion sous contrainte (SCC). Le CISCC est l'une des principales lacunes techniques des systèmes de stockage à sec prolongés, ce qui provoque la détérioration des tuyaux et des cuves en acier inoxydable lors du traitement chimique, ce qui peut finalement conduire à des défaillances structurelles dans les applications industrielles [5]. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer le SCC. La fatigue due à la corrosion présente un mode de défaillance similaire à celui du SCC, qui diffère principalement du SCC en

ce qu'il implique des situations où la contrainte est appliquée de manière cyclique plutôt qu'une contrainte de traction statique et soutenue. Avec la fatigue par corrosion et le SCC, les problèmes de la dégradation mécanique du film, de la repassivation, de l'adsorption des espèces nuisibles, de la fragilisation par l'hydrogène et de dissolution électrochimique interviennent plus ou moins dans détermination de la sensibilité. D'autre part, les dommages causés par l'hydrogène se réfèrent à la réduction de la capacité portante du composant métallique due à interaction de l'hydrogène atomique (H) ou de l'hydrogène moléculaire (H₂), avec des contraintes de traction résiduelles ou appliquées de l'extérieur. La disponibilité d'hydrogène pendant la production, le traitement ou le service peut augmenter l'interaction avec l'acier inoxydable, les alliages d'aluminium et les alliages de titane et les rendre sensibles aux dommages causés par l'hydrogène. En raison des dommages causés par l'hydrogène, des fissures, des cloques ou de l'hydrure se formeront sur surface métallique ou en alliage et la ductilité sera réduite. C'est un problème grave et peut provoquer des défaillances dans divers composants. Par la chaleur traitement connu sous le nom de cuisson, la contamination par l'hydrogène peut être inversée en diffusant l'hydrogène des métaux ou des alliages.

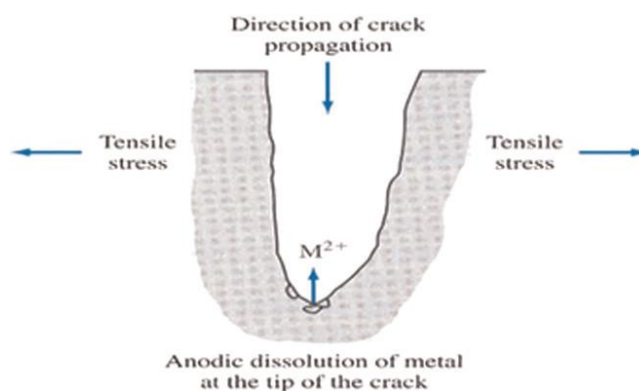


Figure II-5 : Développement d'une fissure de corrosion sous contrainte dans un métal par dissolution anodique

II-A-3-4 Corrosion intergranulaire :

Presque tous les métaux utilisés dans les outils pratiques sont constitués de petits cristaux ou grains dont les surfaces rejoignent les surfaces d'autres grains pour former les frontières de ces grains. Ces frontières ou les petites régions adjacentes à ces frontières peuvent, sous certaines conditions, être considérablement plus réactif (en

étant plus anodique) que l'intérieur des grains. La corrosion qui en résulte est appelée une corrosion intergranulaire. Cela peut entraîner une perte de résistance d'une pièce métallique ou la production de débris (grains tombés). Une cause majeure de corrosion intergranulaire est la sensibilisation, qui se produit surtout dans les aciers inoxydables 18Cr – 8Ni (les aciers inoxydables austénitiques) à la suite d'un traitement thermique incorrect. Ce traitement thermique épuise la teneur en chrome dans les zones adjacentes aux frontières des grains comme délimité à la (figure II-6) [4], de sorte que l'alliage à proximité des frontières de ces grains a une composition proche de celle d'un acier ordinaire contenant du nickel. Ainsi, aux joints de grains, une zone moins résistante à la corrosion et plus anodique à l'alliage résulte de la sensibilisation et une attaque corrosive intergranulaire se produit. La force motrice d'une telle corrosion est la différence de potentiel entre les intérieurs de grains cathodiques et les régions de limite de grains anodiques.

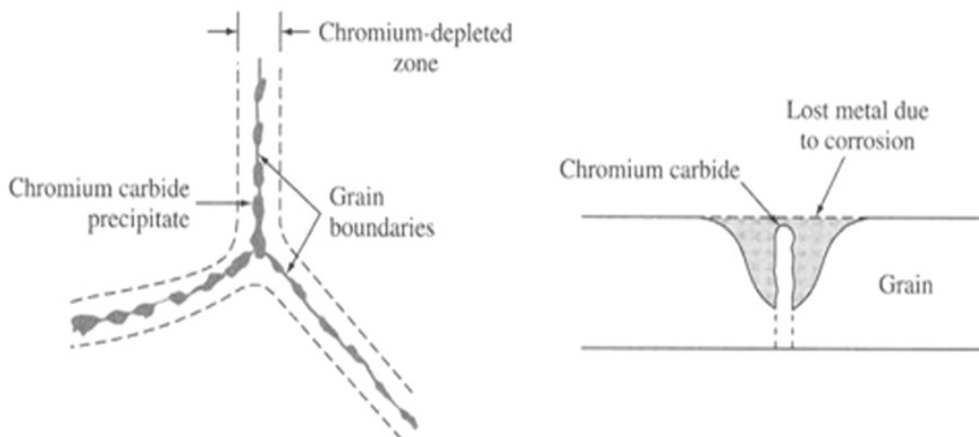


Figure II-6 :(a) Représentation schématique de la précipitation de carbure de chrome aux joints de grains dans un type sensibilisé d'acier inoxydable 304 et (b) coupe transversale aux joints de grains montrant une attaque de corrosion intergranulaire adjacente aux joints de grains.

II-A-3-5 Corrosion uniforme :

La corrosion uniforme, contrairement aux types de corrosion localisés, est généralement prévisible car elle résulte de réactions électrochimiques qui se déroulent uniformément sur toute la surface d'une pièce métallique ; elle peut ainsi être mesurée plus fiable que la corrosion localisée. Les dommages causés par une corrosion

uniforme, parfois appelée gaspillage, se manifestent généralement dans l'amincissement progressif d'une pièce métallique jusqu'à ce qu'elle se dissolve virtuellement ou devienne une structure délicate en dentelle.

II-A-3-6 Corrosion galvanique :

Lorsque deux métaux rasant des potentiels différents dans un électrolyte conducteur, le métal le plus anodique souffre généralement de la corrosion galvanique. La corrosion galvanique diffère des autres formes de corrosion, dans ce cas les sites anodiques et cathodiques de la cellule de corrosion existent en raison du contact électrique de deux métaux différents au lieu d'être en raison des différences existant à la surface du même métal. La valeur des différences de potentiel entre deux métaux différents est généralement obtenue à partir d'une liste de la norme potentielle d'oxydation des différents métaux pour des réactions du type donné en eq (1).

Comme les potentiels d'oxydation standard supposent des surfaces métalliques nues dans une solution standard contenant leurs ions lors de l'activité unitaire, ce ne sont pas des guides fiables de la tendance à la corrosion de l'élément anodique d'une cellule de corrosion produite par deux métaux dissemblables couplés qui ont invariablement des films sur leurs surfaces et sont exposés à des environnements non standards. Un autre facteur, outre le couplage de deux métaux différents pouvant entraîner une corrosion galvanique, est une différence de température à sites séparés sur la même surface métallique. Une telle situation conduit à une corrosion thermogalvanique.

II-A-3-7 Corrosion par lixiviation sélective :

Lorsqu'un composant d'un alliage est éliminé de manière sélective par corrosion, ce qui entraîne une augmentation de la concentration du reste composants, une lixiviation sélective se produit. Ce type de corrosion est également appelé séparation et, après l'exemple le plus courant, la lixiviation sélective du zinc du laiton, la dézincification. Pour les autres alliages faisant l'objet d'une lixiviation sélective tels que déaluminification et dénichelification sont également utilisés. Un autre nom important et quelque peu trompeur pour une forme de la lixiviation subie par la fonte grise lorsque le fer est lessivé sélectivement en laissant derrière lui une matrice de graphite est la graphitisation.

II-A-3-8 Érosion-corrosion et corrosion par frottement :

L'érosion et la corrosion par frottement résultent de la perturbation des films passifs de protection par des procédés érosifs ou abrasifs. Dans le cas des films de protection contre la corrosion par érosion, ils sont éliminés par le mouvement rapide d'un fluide, liquide ou gaz corrosif avec et sans particules solides abrasives. L'élimination du film par corrosion par frottement résulte de l'abrasion qui peut se produire lorsque les appareils multi-composants se frottent ensemble sous la charge. L'élimination répétée des films d'oxyde de protection par corrosion par frottement produit des débris de produits de corrosion [6].

II-A-4-La protection contre la corrosion

II-A-4-1 Protection cathodique [7]:

Il existe deux méthodes :

- **Méthode à courant imposé :**

Dans cette méthode, le courant provenant d'une source continue est fourni par une anode auxiliaire pour que l'acier devienne la cathode d'une cellule électrochimique, c'est-à-dire que le potentiel est réduit à un niveau où aucune corrosion ne se produit (Figure II-7).

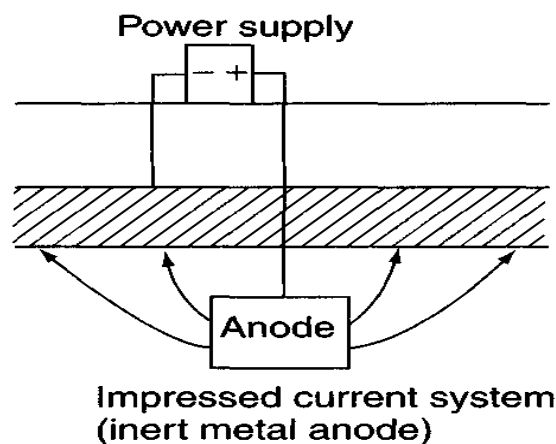


Figure II-7: Méthode à courant imposé.

- **Méthode à anode sacrificielle :**

Le zinc, l'aluminium et le magnésium ont tous des potentiels plus négatifs que le fer ou l'acier et sont utilisés comme matériaux d'anode pour fournir une protection cathodique totale ou partielle aux aciers. La méthode de connexion entre l'anode externe et la surface de l'acier (qui est devenue la cathode) doit assurer un bon contact électrique (Figure II-8).

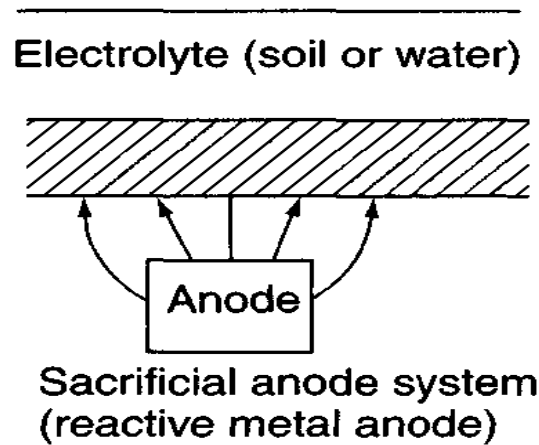


Figure II-8: Méthode à anode sacrificielle

II-A-4-2 Protection anodique :

L'effet de la polarisation anodique (par un courant imposé) est de déplacer l'acier dans une région de passivité. Cela favorise la formation d'un film sur la surface en acier [8].

La protection anodique est applicable dans un milieu acide (ex: un milieu contenant l'acide sulfurique) et aux alcalis et quelques solutions salines. La protection anodique n'est applicable qu'aux métaux et alliages qui sont facilement passivés lorsqu'il y a une polarisation anodique et un courant passif très faible. Elle n'est pas applicable, par exemple, au zinc, au magnésium, au cadmium, cuivre ou alliages à base de cuivre [9].

II-A-4-3 Protection par revêtement:

En appliquant des revêtements de haute résistivité, tels que les époxydes, les vinyles, les caoutchoucs chlorés, etc, le flux du courant électrique vers la surface métallique est entravé. De plus, plus l'épaisseur du revêtement est élevée, plus la résistance électrique du revêtement est élevée. Augmentant ainsi la résistance électrique des métaux par revêtement offre une excellente méthode de prévention contre la

corrosion. Une autre méthode pour prévenir la corrosion est par l'utilisation d'inhibiteurs. Cela peut être réalisé en utilisant des pigments inhibiteurs, comme le chromate de zinc, plomb rouge et phosphate de zinc dans les revêtements. Une alternative méthode consiste à utiliser un métal plus anodique que le fer, comme le zinc. Cela se fait en utilisant des peintures riches en zinc [10].

II-A-4-4 Conception pour contrôler la corrosion:

La plupart des alliages développés pour résister à la corrosion contiennent des composants tels que le chrome, qui produisent des films protecteurs qui résistent aux dégradations et s'auto-réparent rapidement [11].

II-A-4-5 Inhibiteur de corrosion:

L'inhibition de la corrosion a été obtenue par l'ajout d'un composé chimique qui inhibe l'oxydation du métal. L'inhibition de la corrosion dépend de la formation de couches de protection sur la surface métallique. L'incorporation de l'inhibiteur dans la couche de la surface est le facteur de protection le plus important [12].

II-B Les inhibiteurs de corrosion

II-B-1 Définition :

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajouté en petite concentration à un environnement, diminue efficacement le taux de corrosion. L'efficacité d'un inhibiteur peut être exprimée par une mesure de cette amélioration comme indiqué dans l'équation [13] :

$$E(\%) = \frac{TC_{sans\ inh} - TC_{inh}}{TC_{sans\ inh}} \times 100$$

Où $TC_{sans\ inh}$ est le taux de corrosion du système non inhibé, TC_{inh} le taux de corrosion du système inhibé et E est l'Efficacité inhibitrice.

En général, l'efficacité d'un inhibiteur augmente avec une augmentation en concentration d'inhibiteur (par exemple, un inhibiteur généralement bon donnerait 95% d'inhibition à une concentration de 0.008% et 90% à une concentration de 0.004%). Il y a souvent une synergie positive entre différents inhibiteurs.

II-B-2 Classification et mécanisme d'inhibiteur de corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être des produits chimiques synthétiques ou naturels et peuvent être classés par:

- la nature chimique en tant qu'organique ou inorganique;
- le mécanisme d'action sous forme de mélange anodique, cathodique ou anodique-cathodique et par adsorption action;
- comme oxydants ou non oxydants.

En général, les inhibiteurs inorganiques ont des actions cathodiques ou anodiques. Les inhibiteurs organiques ont à la fois des actions, cathodique et anodique et la protectrice par une adsorption par film [14]. La classification des inhibiteurs indiquée sur le Figure (II-9) :

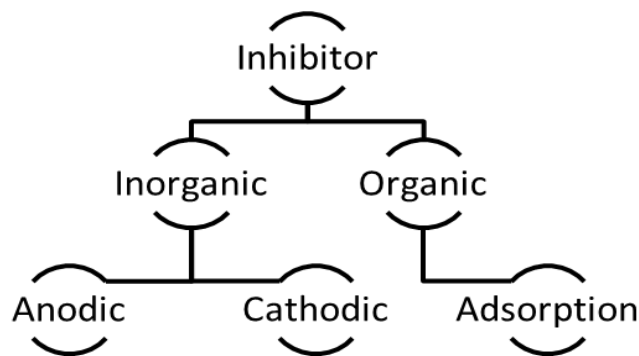


Figure II-9: Classification des inhibiteurs

II-B-2-1 Inhibiteur inorganique :

II-B-2-1-1 Inhibiteur anodique :

Les inhibiteurs anodiques (également appelés inhibiteurs de passivation) agissent par une réaction anodique réductrice, c'est-à-dire bloque la réaction anodique et soutient la réaction naturelle de la surface métallique de passivation, également, il résulte la formation d'un film adsorbé sur le métal. En général, les inhibiteurs réagissent avec le produit de corrosion, initialement formé, résultant en un film cohésif et insoluble sur la surface du métal. La figure (II-10) montre un diagramme de polarisation potentiostatique d'une solution avec inhibiteur de comportement anodique. La réaction anodique est affectée par les inhibiteurs de corrosion et le potentiel de

corrosion du métal est déplacé vers des valeurs plus positives. De plus, la valeur du courant dans la courbe diminue avec la présence de l'inhibiteur de corrosion [14].

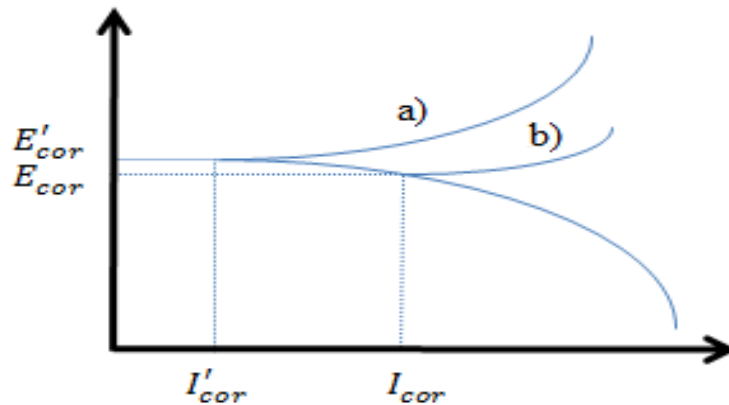


Figure II-10 : Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique d'un métal dans une solution avec inhibiteur anodique (a) versus sans inhibiteur (b).

Les inhibiteurs anodiques réagissent avec les ions métalliques Me^{n+} produits sur l'anode, formant généralement, hydroxydes insolubles qui se déposent sur la surface du métal sous forme de film insoluble et imperméable à l'ion métallique. De l'hydrolyse des inhibiteurs se traduit par des ions OH^- . La figure(II-11) montre comment est le mécanisme de l'effet inhibiteur anodique [14].

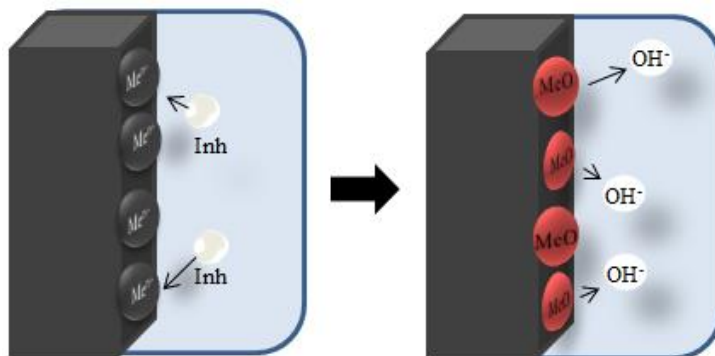


Figure II-11: Illustration de l'effet des inhibiteurs inorganiques anodiques et de leur mécanisme d'action.

Lorsque les concentrations d'inhibiteur deviennent suffisamment élevées, la densité de courant cathodique au potentiel de passivation primaire devient supérieure à la densité de courant anodique critique, c'est-à-dire déplacer le potentiel d'un sens noble et, par conséquent, le métal est passivé. Pour l'effet inhibiteur anodique, il est très important

que les concentrations d'inhibiteur être suffisamment élevé dans la solution. La quantité inappropriée d'inhibiteurs affecte la formation de la protection du film, car il ne couvrira pas complètement le métal, laissant des sites du métal exposés, provoquant ainsi une corrosion localisée. Les concentrations inférieures à la valeur critique sont pires que sans inhibiteurs du tout. En général peut provoquer des piqûres, une réduction due au niveau de la zone anodique par rapport à la cathodique, ou peut accélérer la corrosion, comme la corrosion généralisée, due à une rupture complète de la passivité. Certains exemples d'inhibiteurs inorganiques anodiques sont les nitrates, les molybdates, les chromates de sodium, phosphates, hydroxydes et silicates [14].

II-B-2-1-2 Inhibiteur cathodique :

Pendant le processus de corrosion, les inhibiteurs de corrosion cathodique empêchent l'apparition de la réaction cathodique du métal. Ces inhibiteurs ont des ions métalliques capables de produire une réaction cathodique due à l'alcalinité, produisant ainsi des composés insolubles qui précipitent sélectivement sur les sites cathodiques. Déposer sur le métal un film compact et adhérent, limitant la diffusion des espèces réductibles dans ces zones. Ainsi, augmenter l'impédance de la surface et la diffusion restriction des espèces réductibles, c'est-à-dire la diffusion de l'oxygène et les électrons conducteurs dans ces domaines. Ces inhibiteurs provoquent une forte inhibition cathodique. La figure (II-12) montre un exemple de courbe de polarisation du métal sur la solution avec un inhibiteur cathodique. Lorsque la réaction cathodique est affectée, le potentiel de corrosion passe à plus de valeurs négatives.

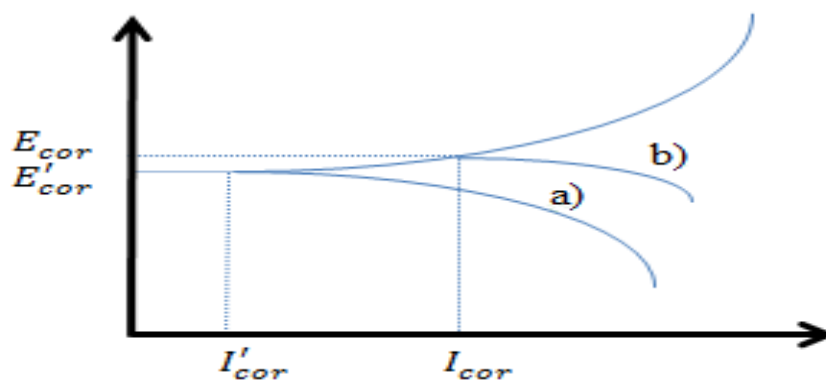


Figure II-12 : Diagramme de polarisation potentiostatique: comportement électrochimique du métal dans une solution d'inhibiteurs cathodiques (a), par rapport à la même solution, sans inhibiteur (b).

Les inhibiteurs cathodiques forment une barrière de précipités insolubles sur le métal, le recouvrant. Donc, limite le contact du métal avec l'environnement, même s'il est complètement immergé, empêchant l'apparition de la réaction de corrosion. Pour cette raison, l'inhibiteur cathodique est indépendant de la concentration, ainsi, ils sont considérablement plus sûrs que l'inhibiteur anodique. La figure (II-13) montre l'illustration de l'effet mécanique des inhibiteurs cathodiques pour limiter le processus de corrosion.

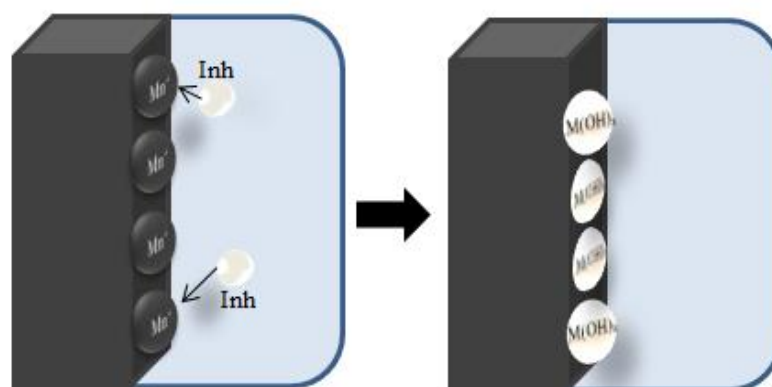


Figure II-13: Mécanisme d'action des inhibiteurs cathodiques.

Quelques exemples d'inhibiteurs cathodiques inorganiques sont les ions du magnésium, du zinc et du nickel qui réagissent avec l'hydroxyle (OH^-) de l'eau formant les hydroxydes insolubles comme $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ qui se déposent sur le site cathodique de la surface métallique, qui la protège. Aussi, les polyphosphates, phosphonates, tanins, lignines et sels de calcium comme exemples présentent le même mécanisme de réaction.

Pour les solutions acides, on peut citer les oxydes et sels d'antimoine, d'arsenic et de bismuth, qui sont déposés sur la région cathodique. Ces inhibiteurs cathodiques minimisent la libération d'ions hydrogène due à un phénomène pouvant rendre difficile l'évacuation de l'hydrogène, appelé surtension [14].

II-B-2-2 Inhibiteur organique :

Les composés organiques utilisés comme inhibiteurs, parfois, ils agissent comme cathodique, anodique ou ensemble, en tant qu'inhibiteurs cathodiques et anodiques, néanmoins, en règle générale, ils agissent par un processus d'adsorption de surface, qui consiste à la formation d'un film. Naturellement l'apparition des molécules

présentant une forte affinité pour les composés des surfaces métalliques donnent une bonne efficacité d'inhibition et un faible risque environnemental. Ces inhibiteurs forment un film hydrophobe protecteur de molécules adsorbées sur la surface du métal, ce qui constitue une barrière à la dissolution du métal dans l'électrolyte. Ils doivent être solubles ou dispersibles dans le milieu entourant le métal.

Sur la figure II-14, qui montre une courbe de polarisation potentiostatique théorique, on peut voir que l'effet de la solution contenant un inhibiteur organique sur le métal présente un comportement anodique et cathodique. Après l'ajout de l'inhibiteur, le potentiel de corrosion reste le même, mais le courant diminue de I_{cor} à I'_{cor} .

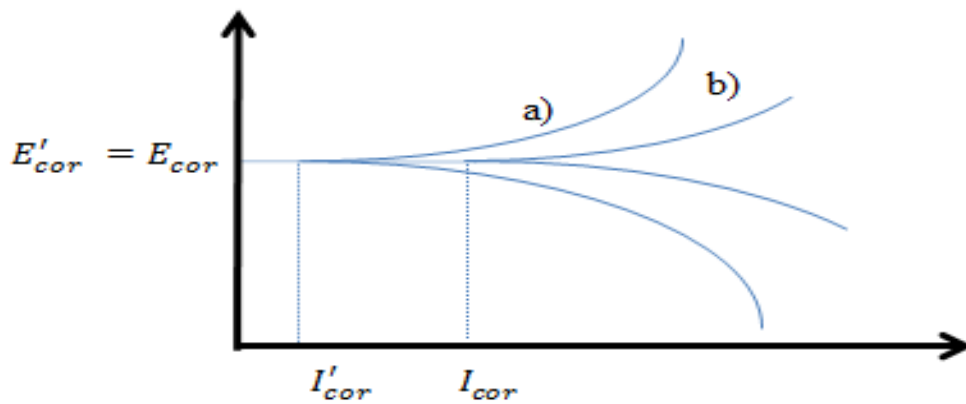


Figure II-14 : Diagramme de polarisation potentiostatique théorique: comportement électrochimique d'un métal sur une solution contenant un inhibiteur cathodique et anodique (a) par rapport à la même solution sans inhibiteur (b).

On présente sur la figure (II-15) le mécanisme d'actionnement des inhibiteurs organiques, lorsqu'ils sont adsorbés sur la surface métallique et forme un film protecteur sur cette surface.

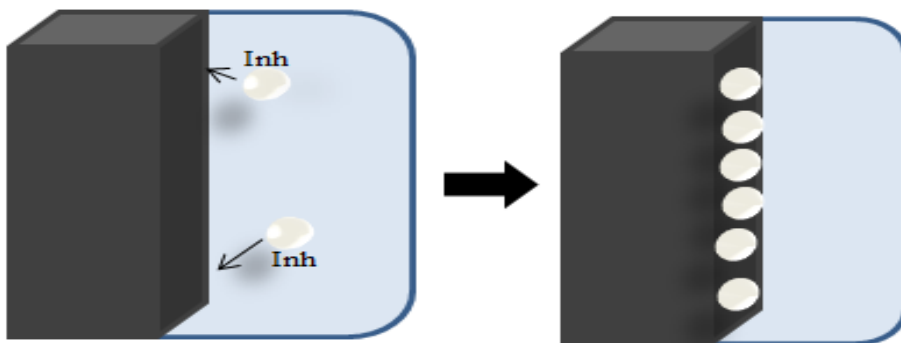


Figure II-15 : Mécanisme d'action des inhibiteurs organiques

L'efficacité d'un inhibiteur organique dépend de :

- structure chimique, comme la taille de la molécule organique ;
- aromaticité et / ou liaison conjuguée, comme la longueur de la chaîne de carbone ;
- type et nombre d'atomes ou de groupes de liaison dans la molécule (soit π soit σ) ;
- la nature et les charges de la surface métallique du mode d'adsorption comme la force de liaison à substrat métallique ;
- capacité d'une couche à devenir compacte ou réticulée,
- capacité à former un complexe avec l'atome sous forme de solide dans le réseau métallique ;
- type de solution électrolytique comme une solubilité adéquate dans l'environnement.

L'efficacité de ces inhibiteurs de corrosion organiques est liée à la présence des groupements fonctionnels polaires avec des atomes S, O ou N dans la molécule, des composés hétérocycliques et des électrons π , ont généralement des parties hydrophiles ou hydrophobes ionisables. La fonction polaire est généralement considérée comme le centre de réaction pour l'établissement du processus d'adsorption. L'inhibiteur d'acide organique qui contient de l'oxygène, de l'azote et / ou du soufre est adsorbé sur la surface métallique bloquant les sites de corrosion actifs. Bien que les inhibiteurs organiques les plus efficaces soient des composés qui ont des liaisons π , ils présentent une toxicité biologique et caractéristique nocives pour l'environnement. En raison de la surface métallique couverte est proportionnelle aux inhibiteurs concentrés, les concentrations de l'inhibiteur dans le milieu est critique. Certains exemples sont les amines, l'urée, le mercaptobenzothiazole (MBT), le benzotriazole et le toliotriazol, aldéhydes, composés azotés hétérocycliques, composés soufrés et extraits de substances ...ect. Il existe encore des inhibiteurs qui agissent en phase vapeur (inhibiteur de corrosion volatil). Certains exemples : benzoate de dicycloexilamônio, nitrite ou benzoate de diisopropylammonium, éthanolamine benzoate ou carbonate ainsi que la combinaison d'urée et de nitrite de sodium [14].

II-B-3 Les techniques d'analyses d'inhibiteur de corrosion :

Les techniques les plus utiles pour analyser l'efficacité d'un inhibiteur sont très nombreuses mais les plus utilisés 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 perte de masse (gravimétrie) et les mesures électrochimiques, comme la méthode de la courbe de polarisation et l'analyse de mesure d'impédance. De plus, des techniques de microscopie sont utilisées pour caractériser le processus de corrosion [15].

II-B-4 Les applications d'inhibiteur de corrosion :**II-B-4-1 L'application d'inhibiteur de corrosion pour le béton :**

Dans le béton correctement préparé et régulièrement entretenu, les barres d'armature en acier restent dans des conditions passives, en raison de la présence d'une solution alcaline à l'intérieur des pores, avec un pH de 13 ou plus. Cependant, la corrosion peut commencer en raison de la pénétration de chlorure ou carbonatation du béton ; le dioxyde de carbone réagit avec la matrice de ciment hydraté en diminuant le pH, causant la dégradation de la passivité de l'acier et en induisant une corrosion généralisée. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion peut être un moyen efficace et économique d'empêcher la corrosion des barres d'armature dans des conditions agressives [16].

II-B-4-2 L'application d'inhibiteur de corrosion dans les puits et les pipelines pour la production et le transport de pétrole et de gaz :

Dans les systèmes de production et de transport de pétrole et de gaz, des composants tels que le tubage de puits, l'équipement de forage, les pipelines et la boue les pièces de manutention fonctionnent dans des conditions sévères de températures, pressions élevées et la présence d'espèces agressives, comme le CO₂, le H₂S et l'eau de formation saline, ainsi la contamination par l'oxygène peut également survenir au stade du forage, une attaque de corrosion. Pour toutes ces raisons, l'industrie pétrolière est le plus gros consommateur d'inhibiteurs de corrosion [17].

II-B-4-3 L'application d'inhibiteur de corrosion dans les systèmes d'eau de refroidissement :

Parmi les facteurs qui régissent l'inhibition des systèmes de refroidissement sont : saturation de l'oxygène au niveau des tours de refroidissement, pénétration de gaz tels que le dioxyde de soufre en raison de l'action de lavage des tours, pH, contamination par fuite et d'autres termes, qui peuvent provoquer la corrosion. L'acier au carbone (à la susceptibilité de subir une corrosion) est largement utilisé dans les échangeurs de chaleur et dans la tuyauterie de distribution de systèmes de refroidissement car il est rentable. Pour avoir un inhibiteur efficace dans l'eau de refroidissement, il faut que : le métal entier doit être protégé de la corrosion, faible concentration de l'inhibiteur doit être efficace, le traitement doit être efficace dans diverses conditions [18].

II-B-4-4 L'application d'inhibiteur de corrosion dans les solutions acides :

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie telle que l'acide de décapage, de nettoyage industriel, de détartrage et d'acidification des puits d'huile. Les inhibiteurs sont nécessaires pour minimiser la corrosion. Le choix d'un inhibiteur approprié dépend de : type d'acide, concentration d'acide, température, vitesse d'écoulement, présence de substance inorganique ou organique dissoute et le type de matériau métallique exposé à la solution acide. Les acides les plus couramment utilisés sont les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, fluorhydrique, citrique, formique et acétique [19].

II-B-5 Modélisation des isothermes :

De nombreuses modélisations sont utilisées pour décrire analytiquement les courbes d'isotherme d'adsorption, les plus utilisées sont celles des Freundlich et de Langmuir.

II-B-5-1 Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus répandu fondé par Langmuir en **1916**. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- La surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et chaque site contient une espèce adsorbée.

- Les espèces ne réagissent pas entre elles c'est-à-dire que les interactions latérales entre les molécules d'inhibiteur sont absentes.
- Tous les sites d'adsorption équivalents thermodynamiquement et l'énergie d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement θ de la surface. Cela signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites du métal [20].

Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1 - \theta)$.

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta)$$

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

$$V_{des} = K_{des} \theta$$

A l'équilibre les deux vitesses sont égales :

$$(1 - \theta)C_{inh} = K_{des}\theta$$

Soit :

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1 + K C_{inh}}$$

Dans cette équation, K désigne le coefficient d'adsorption qui est égale à :

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

L'équation peut être écrite sous deux formes linéaires :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K C_{inh}$$

Où :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}$$

Le tracé de $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de la concentration de l'inhibiteur C_{inh} est une droite de pente égale à l'unité [20, 21].

II-B-5-2 Isotherme de Temkin :

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de θ : les constantes de vitesse sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées. L'équation de l'isotherme est :

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp(-a(1-\theta))}$$

b : coefficient d'adsorption ; θ : taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur

($0 < \theta < 1$) ; C_{inh} concentration de l'inhibiteur ; a : une constante d'interaction entre les particules adsorbées.

II-B-5-3 Isotherme de Frumkin :

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

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} \exp(-f\theta) = K_{ads} \cdot C_{inh}$$

Où K_{ads} est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, C_{inh} est la concentration en produit adsorbé et f est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption avec θ . L'allure de la courbe θ en fonction de $\ln C$ a la forme d'un « S ». Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. La constante K_{ads} est reliée à l'énergie d'adsorption par la relation suivante [20, 21] :

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

Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude. En particulier, pour la protection des métaux et alliages ferreux, les inhibiteurs à base de groupements amines ou d'acides carboxyliques (voire les deux combinés), présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement [22].

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal.

En plus des méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

Références

- [1] Djouhri Mohamed, Seddik Chiba El Hocine (2017), Effets des Paramètres d'Electrodéposition sur les Revêtements Composites Ni-P-Al₂O₃.
- [2] Dennis A. Snow, Plant Engineer's Reference Book, Second edition (2002), Chapitre33: corrosion / Definitions of corrosion.
- [3] J Kruger, Johns (2016), Corrosion of Metals: Overview Hopkins University, Baltimore, MD, USA S Begum, 1-6.
- [4] Smith WF, Hashemi J (2006). Foundations of Material Science and Engineering. Fourth Edition, mcgraw-Hill, New York. 4.
- [5] Xie et Zhang, 2015
- [6] J Kruger, Johns (2016), Corrosion of Metals: Overview, hopkins university, Baltimore, MD, USA S Begum, university tenaga nasional, Kajang, Selangor, Malaysia r , 6-9.
- [7] D. A. Bayliss et K .A. Chandler (2015), Steelwork Corrosion Control, 271.
- [8] Plant Engineer's. Second edition (2002) Edited by Eur Ing Dennis A.
- [9] R. Winston Revie et Herbert H. Uhlig (2008), CORROSION and corrosion control, an introduction to corrosion science and engineering, fourth edition, anodic protection, 263-364.
- [10] Zaki Ahmad (2006), Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control première, 382.
- [11] J Kruger, Johns (2016), Corrosion of Metals: Overview, Hopkins University, Baltimore, MD, USA S Begum, Universiti Tenaga Nasional, Kajang, Selangor, Malaysia r, 9.
- [12] V. S. SASTRI (2011), GREEN CORROSION INHIBITORS, Theory and Practice, 23 – 25.
- [13] Pierre R. Roberge, P.Eng (2008), Corrosion Engineering, Principles and Practice, 309.

[14] Camila G. Dariva, Alexandre F. Galio (2014), developments in corrosion protection chapitre, 16 : corrosion inhibitors principes, mechanisms and Applications /2-Inhibitors classifications, première édition, 367-372.

[15] Camila G. Dariva, Alexandre F. Galio (2014), Developments in Corrosion Protection chapitre, 16 : Corrosion Inhibitors Principles, Mechanisms and Applications /3-Techniques for analysis of inhibitors, première édition, 372.

[16] C.Monticelli (2018), Corrosion Inhibitors / Corrosion Inhibitors for Application in Concrete, Université de Ferrare, Italie, 168.

[17] C.Monticelli (2018), Corrosion Inhibitors / Corrosion Inhibitors in Wells and Pipelines for Oil and Gas Production and Transportation, Université de Ferrare, Italie, 167.

[18] v. S. Sastri (2011), Green corrosion inhibitors, Theory and practice, chap 6 : industrial applications of corrosion inhibition / 6-3, corrosion inhibition in cooling water systems , 216.

[19] V. S. SASTRI (2011), Green corrosion inhibitors, Theory and practice, chap 6 : industrial applications of corrosion inhibition / 6-5, corrosion inhibition in acid solution, 223

[20] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli et M.Musiani 18 (1988), J. App. Electrochem, 384.

[21] L, Langmuir 40 (1918), journal of American Chemical society, 1361.

[22] H .Freundlich (1926), Colloid and Capillary chemistry, Metheu, London.

[22] Hakim BENSABRA(2016), Corrosion et Protection des Métaux.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

Partie A : Synthèse et caractérisation

III.A.1. Techniques d'analyses

III.A.1.1. Point de fusion

Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique fond c'est-à-dire passe de l'état solide à l'état liquide. Cette valeur, notée T_f est caractéristique d'un composé et permet d'en vérifier sa pureté, la présence d'impuretés dans le composé entraînant une diminution de la température de fusion.

Les points de fusion ont été effectués 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.

III.A.1.2 Chromatographie sur couche mince

L'apparition de la chromatographie sur couche mince remonte à 1903, à laquelle le botaniste russe M. Tswett a réalisé la séparation de pigments végétaux de la chlorophylle [1].

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile. 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 frontal R_f , d'où : $R_f = d/D$ (sans unité) où d désigne la distance parcourue par la substance (en utilisant le haut de la tache) et D désigne la distance parcourue par le front de l'éluant (à partir de la ligne des dépôts).

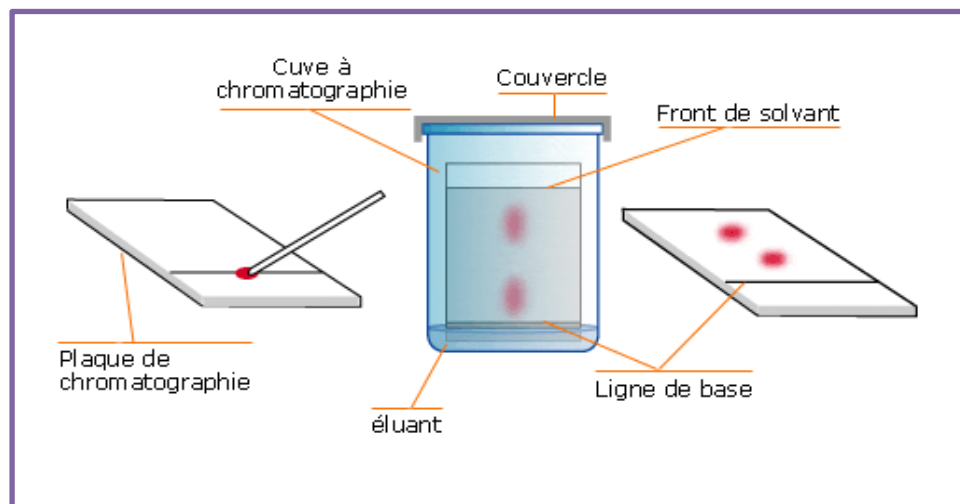


Figure III-2: Dessin représentatif de plaque CCM.

III.A.1.3. Spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. L'absorption d'une radiation infrarouge a un effet de faire vibrer les atomes en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux de liaisons. Ces vibrations créent un champ électromagnétique de même fréquence [2].

Le spectromètre IR à Transformée de Fourier utilisé pour cette étude est le Spectrum one de Perkin Elmer piloté par un micro-ordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des données Spectrum permettant l'enregistrement des spectres dans le moyen infrarouge en fonction de la combinaison source/séparatrice/détecteur utilisée.

Le spectromètre Spectrum One (FTIR) de Perkin Elmer (Figure III.3) est un instrument autonome à poser sur la surface de travail et qui offre les caractéristiques suivantes :

- ✓ 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 cm^{-1} (220 cm^{-1} avec le fractionneur de faisceau CsI) avec une résolution idéale de 0.5 cm^{-1} .
- ✓ Un détecteur à infrarouge central.
- ✓ Un système électronique basé sur le processeur à signaux numériques.



Figure III. 3: Spectromètre FTIR « Spectrum One »

III.A.1.4. Spectrophotométrie Ultra-violette et visible UV-Vis

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode analytique qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution.

L'absorption dans le domaine UV - Visible est due au passage d'un niveau électronique à un autre d'énergie supérieure ; au cours de ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre [3].

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet et du visible. Le domaine UV-visible s'étend environ de 10 à 800 nm.

- Visible : 400 nm -800 nm.
- Proche-UV : 200 nm -400 nm.
- UV-lointain : 10 nm-200 nm.



Figure III- 4: Spectrophotométrie UV-visible.

III.A.2. Produits utilisés

III.A.2.1 Réactifs

Les réactifs utilisés pour la synthèse des ligands sont :

Tableau III-1 : Réactifs.

Réactifs	M (g/mol)	Point de fusion
Aldéhyde salicylique	109.1259	-7 c°
para-aminophénol	122.1213	188c°
p-vanilline	152.15	81.5c°

Ces produits ont été utilisés sans purification comme des réactifs de départ dans la synthèse des bases de Schiff étudiés dans ce travail.

III.A.2.2 Solvants

Dans notre étude nous avons utilisé le solvant suivant :

- ❖ **L'éthanol**: c'est un solvant protique de formule brute $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ de masse molaire 46 g/mol. Son point d'ébullition est 78°C, sa densité à 25 °C est $d = 0,79$, et de constante diélectrique 24,6. Ce solvant a été utilisé, à l'état absolu (fluka), dans la synthèse de nos bases de Schiff comme un milieu réactionnel.

III.A.3. Matériels utilisés :

Le matériel utilisé dans cette étude est le suivant:

Tableau III-1: Matériels.

Matériels

Ballon Bicol (250 ml), réfrigérant, barreau magnétique, plaque chauffante, pipettes pasteurs, entonnoir à filtres, papiers filtres, plaques CCM, cristalliseur, thermomètre, verre de montre, béchers, éprouvette, agitateur magnétique

III.A.4 Procédure de synthèse de ligand base de Schiff

Les bases de Schiff utilisées dans ce travail (figure III-5) ont été synthétisées selon la méthode opératoire classique, par condensation directe dans de l'éthanol à reflux [4]. Un mélange équimolaire de l'aldéhyde salicylique sur para-aminophénol 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 à

l'éthanol, puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif. Les produits obtenus, ont été isolés sous forme de solide, est enfin purifiés par recristallisation et leur pureté a été vérifiée par CCM.

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

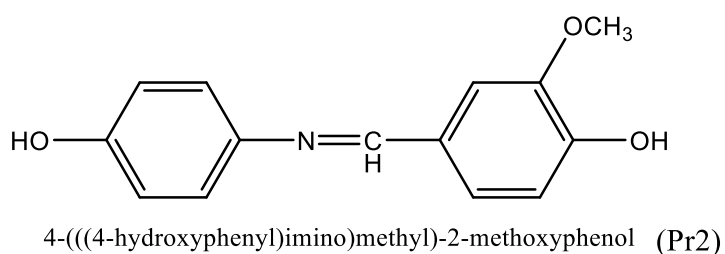
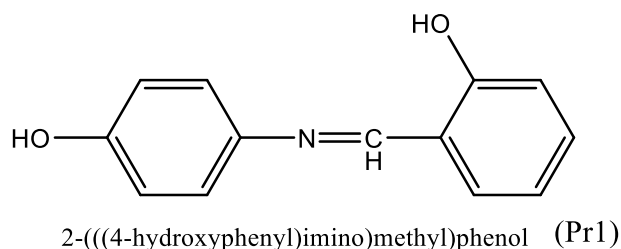


Figure III-1: Structures chimiques des deux bases de Schiff synthétisées.



Figure III-6 : produit 1 (se forme des cristaux)



Figure III-7 : produit 2 (se forme de poudre)

Partie B : Etude de l'effet d'inhibition de deux bases de Schiff vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone A9 en milieu HCl 1M

III.B.1. Matériels et méthodes

Ce chapitre donne toutes les techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Ainsi une description au matériau utilisé et les conditions nécessaires.

III.B.1.1. Composition de l'acier utilisé

Tableau III-3 : Composition chimique de l'acier A9.

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

III.B.1.2. Préparations d'échantillons :

Le matériau a été découpé en plaques de dimensions 2.8cm x 1.1cm x 0.4cm (figure III.8).



Figure III.8 : Les pièces acier A9 utilisé

III.B.1.3. Examen métallographique

Afin de déterminer la structure métallographique de l'acier A9, un échantillon a été poli sur des disques abrasifs Sic de différentes granulométries (P80, P180, P800, P1000, P1200), dégraissés par l'éthanol et séchés à l'étuve (figure III.9).



Figure III.9 : Photographies de l'appareil utilisé : polisseur.

III.B.1.4. Les composés utilisés dans l'étude

III.B.1. 4.1. Les produits chimiques utilisés

Le tableau au-dessous représente les propriétés physiques de produits chimiques utilisés en cette étude.

Tableau. III-4 : Les produits chimiques utilisés et leurs propriétés physiques.

Le produit	la densité (g/l) en 20 °C	la pureté (%)	Société de production
HCl	1.19	37	SIGMA- ALDRICH
L'eau distillée	0.997	-	Laboratoire

III.B.1.4.2. Composés utilisés pour l'inhibition

Les inhibiteurs utilisés dans ce travail est [2-(((4-hydroxyphenyl) imino) méthyle) phenol] et [4-(((hydroxyphenyl)imino)méthyl)-2-methoxyphenol], synthétisés dans notre laboratoire. Les deux produits ont été obtenus avec un rendement de 71.45% et 66.87% respectivement, Sa pureté et son individualité ont été établis par des analyses élémentaires.

III.B.1.4.3. Milieu électrolytique

L'électrolyte est une solution acide préparée à partir d'une solution commerciale :

- Acide chlorhydrique. Les solutions agressives de HCl ont été préparées par dilution de l'acide HCl 37% avec de l'eau distillée.

Tableau III-5 : Les milieux corrosifs utilisés.

Sans inhibiteur	
Bain 1	Acide chlorhydrique (HCl) 37% 1M

III.B.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 :

III.B.2.1. Mesures gravimétriques (perte de masse)

Les mesures de perte de poids sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface d'aire S pendant un temps t d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive.

A. Milieu corrosif

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 37%.

B. Protocole :

Les essais de perte de poids sont effectués en fixant un échantillon sur un file support en polymère dans un bûcher contenant 50 ml de HCl (1M). Les échantillons sont pesés après et avant chaque essai (figure III.10).



Figure III.10: Dispositif pour l'étude gravimétrique

C. Mesure la vitesse de corrosion :

. La vitesse de corrosion V_{corr} est donnée par l'expression suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{s.t} \quad \text{Eq.III.1}$$

V_{corr} : La vitesse de corrosion ($\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

Δm : la perte de masse en g

S : la surface exposée en cm^2 .

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

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

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

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

• Effet du temps sur la vitesse de la corrosion :

La vitesse de corrosion est déterminée pendant différents temps d'immersion (1h/3h/24h), à température égale à 25°C (figure III.11).



Figure III.11: L'essai de la corrosion

- **L'efficacité inhibitrice :**

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

$$E\% = \frac{V - V_{inh}}{V} \times 100$$

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

III.B.2.2. Mesures électrochimiques

Les expériences électrochimiques s'effectuent dans Un potentiostat /galvanostat 273A EG&G PAR da la société Princeton appliedresearch (PAR), Avec une cellule d'électrolyse en verre pyrex a trois électrodes de capacité de 50 ml de forme cylindrique, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes : Une électrode de travail (acier) sous forme rectangulaire 1cm^2 , une contre électrode en platine assure le passage du courant et une électrode de référence (ECS). Les mesure s'effectuer lorsque le potentiel libre devient stable.

Références

- [1] G. Burgot, Jean-Louis Burgot. Introduction Instrumentales D'analyse Chimique Et Application. 2002.
- [2] Spectrometrie Infra-Rouge, Annecy 2008.
- [3] P. Galez, Mesures Physiques Annecy, Techniques Spectroscopiques D'analyse /Spectrophotometrie Uv/Visible, 2011.
- [4] G. Verquin, G. Fontaine, M. Bria, E. Zhilinskaya, JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry, 9.3, 2004, 345-353.

Chapitre IV

Partie A : Synthèse et caractérisation

IV-A-1 Caractéristiques physico-chimiques

Les bases de Schiff synthétisées ont été obtenues avec un bon rendement, en générale ces molécules n'ont pas une odeur caractéristique et elles sont toutes des solides de couleurs différentes à l'état normal.

L'ensemble des caractéristiques physiques des produits élaborés sont résumées dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1: Caractéristiques physico-chimiques des deux bases de Schiff élaborées.

Base de Schiff	Rendement (%)	Couleur	point de fusion (°C)
Pr1	71.45	jaune brun	142
Pr2	66.87	Jaune vert	206

IV-A-2 Chromatographie sur couche mince (CCM)

La pureté des produits synthétisés a été vérifiée par chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant des plaques en gel de silice.

Le protocole de cette manipulation est le suivant :

- On prépare l'éluant (acétone/chloroforme 1 :1) dans un flacon,
- On dissout le produit 1 dans le méthanol (solution S_{pr1}) et on dissout le produit 2 dans le méthanol (solution S_{pr2}),
- Puis on prépare la plaque CCM, on pose une goutte de S_{pr1} et S_{pr2} avec un tube capillaire sur la plaque et on pose la plaque dans le b cher d'éluant et on le recouvre.



Figure IV-1 : Plaque CCM.

Les produits finaux sont caractérisés par les rapports frontaux suivants :

Tableau IV-2 : Les rapports frontaux des bases de Schiff.

Base de Schiff	R _x /R	R _f
Pr1	2,8/3,2	0.87
Pr2	2,3/3,2	0.71

D'après les résultats obtenus, les produits finaux obtenus migrent en une seule tâche qui indique leurs puretés.

IV-A-3 Solubilité

Les bases de Schiff sont reconnues par leur solubilité dans presque, tous les solvants organiques. Le tableau IV-3 montre que les deux produits synthétisés sont soluble dans les solvants polaires à température ordinaire. Ces produits ne sont pas solubles dans l'eau froide mais ils se dissous à haute température avec des faibles concentrations.

TableauIV-3 : Test de solubilité des bases de Schiff synthétisés.

Solvants	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	densité	Solubilité avec produit 1	Solubilité avec produit 2
acétone	CH ₃ COCH ₃	58,08	0,784	soluble	soluble
éther de pétrole	-	-	-	insoluble	insoluble
chloroforme	CHCl ₃	119,38	1,478	soluble	soluble
cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84,15	0,77	insoluble	insoluble
méthanol		32	0,79	soluble	soluble
	CH ₃ OH				
éthanol	C ₂ H ₅ HO	46	0,78	soluble	soluble
Eau à haute température	H ₂ O	18	0,997	soluble	Peu soluble avec l'agitation

IV-A-4 Caractérisation spectrales des bases de Schiff

IV-A-4-1 Caractérisation par UV-Visible

Les spectres UV-Vis des bases de Schiff synthétisés sont enregistrés dans le chloroforme dans le domaine 200-1000 nm par le spectrophotomètre d'Ultraviolet-Visible.

Le Spectre électronique du produit 1 a montré l'existence de trois bandes d'absorption à 240, 270 et 349 nm. La bande d'absorption à 349 nm correspondant aux transitions ($n-\pi^*$) du groupe chromophore azométhine ($C=N$), les autres transitions (240 et 270 nm) sont ($\pi-\pi^*$) du groupe phénolique et du groupe azométhine.

Tableau IV-4 : Valeurs de λ (nm) et ϵ ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$) par l'analyse UV-vis.

Composé	λ (nm)	A	ϵ ($l.mol^{-1}.Cm^{-1}$)	Transition
Pr 1	240	0,7048	7048	$\pi-\pi^*$
	270	0,3874	3874	$\pi-\pi^*$
	349	0,7891	7891	$n-\pi^*$

IV-A-4-2 Caractérisation par IR

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

Tableau IV.5 : Principales bandes caractéristiques de l'IR pour pr1.

formules	Bande d'absorption (cm^{-1})	intensité
O-H	3418	Forte
C-H (aromatique, déformation)	787-839	Forte
C=N	1625	Forte
C-N	1258	forte
C=C (aromatique)	1515	Forte
C-O (alcool)	1017	Faible

Un pic à 1625 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation C=N et un pic à 1258 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation C-N c.-à-d. la présence de la fonction imine (base de Schiff).

Une bande large à 3418 cm^{-1} correspondante à la vibration d'élongation du groupement phénolique OH lié, ce qui prouve la présence de la liaison hydrogène O-H...N.

Un pic à 1017 cm^{-1} correspond à la présence du C-O et on remarque l'absence d'un pic de carbonyle C=O de $1670\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$ c.-à-d. la présence de la fonction alcool.

Le tableau suivant résume les principales bandes de vibration enregistrées sur le spectre IR du pr2.

Tableau IV-6 : Principales bandes caractéristiques de l'IR pour Pr2

formules	Bande d'absorption (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

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

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

Un pic à 1208 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation C-O (éther).

***Raisonnement :**

D'après les deux spectres, on note l'absence de la bande du groupement carbonyle (C=O) entre 1670 à 1820 cm⁻¹ et l'apparition d'une nouvelle bande à 1625 et 1592 cm⁻¹ caractéristique de la fonction imine (C=N) indiquant la fiabilité de la synthèse.

Partie B :

Les résultats des tests de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux, immergé dans une solution de HCl de concentration 1M en présence et en absence d'inhibiteur [2-(((4-hydroxyphenyl) imino) méthyle) phenol] et [4-(((hydroxyphenyl)imino)méthyl)-2-methoxyphenol]. Des concentrations: 5.10^{-4} M, 5.10^{-3} M, 10^{-2} M ont été obtenus par la méthode expérimentale: perte de masse.

IV.B.1. Etude gravimétrique

IV.B.1.1. Etude en absence de L'inhibiteur

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur la corrosion du métal, pour cela on a testé la concentration 1M. La vitesse de corrosion est déterminée après 24 h d'immersion, à une température de 25°C.

L'efficacité inhibitrice est déterminée après : 1h, 3h et 24h d'immersion, à une température ambiante à l'air atmosphérique. La valeur de la vitesse de corrosion donnée par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad \text{Eq. IV.1}$$

Le tableau IV-7 Donne la valeur de la concentration de l'acide HCl et la vitesse de la corrosion (V).

Tableau IV-7 Comparaison des poids des échantillons A9 avant et après immersion dans HCl (1M).

Condition immersion	S (mm ²)	Poids(g)			v (g/mm ² .h)
		Avant	Après	Différence	
Echantillon.1 (1heure)	899.79255	9.9111	9.9097	0.0014	$1.5556.10^{-6}$
Echantillon.2 (t=3heure)	957.7387	10.9005	10.8990	0.0015	$5.2206.10^{-7}$
Echantillon.3 (t=24heure)	969.1269	10.9439	10.9339	0.010	$4.2994.10^{-7}$

- La perte de poids des échantillons d'acier au carbone augmente avec l'augmentation du temps d'immersion (heur). De 1h à 24h (tableau IV.7).

- vitesse de corrosion (V) ($\text{g} / \text{mm}^2 \cdot \text{h}$) des échantillons d'acier au carbone diminue avec l'augmentation du temps d'immersion (h) de $1.5556 \cdot 10^{-6}$ à $4.2994 \cdot 10^{-7} \text{g} / \text{mm}^2 \cdot \text{h}$ (Tableau IV.7).
- Cette diminution provient de la formation spontanée de la couche protectrice adsorbée à la surface du métal qui diminue la dissolution du ce dernier.

Remarque :

Malheureusement on n'a pas pu terminer l'étude gravimétrique en présence d'inhibiteur, l'efficacité inhibitrice de nos produits et l'étude électrochimique à cause de l'épidémie du coronavirus.

*Conclusion
générale*

Conclusion Générale

Dans le cadre de notre travail nous avons synthétisé et caractérisé deux composés organiques type bases de Schiff.

Toutes les bases de Schiff synthétisées sont des produits stables dans les conditions normales. L'analyse par chromatographie sur couche mince CCM montre la pureté des composés obtenus. L'analyse spectroscopique d'IR et UV-Vis confirme la production des bases de Schiff et la formation de la liaison C=N.

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'action inhibitrice de ces deux composés organiques type bases de Schiff sur la corrosion de l'acier A9 dans un milieu chlorhydrique 1M par différentes méthodes : gravimétrique et électrochimique à différentes concentrations et à différentes températures.

En absence de l'inhibiteur, l'acier subira de corrosion dans une solution d'acide chlorhydrique et devient moins stable et sa perte de masse augmente avec le temps d'immersion.

Malheureusement, à cause de circonstances extérieures plus fortes que nous (la pandémie de COVID 19) on n'a pas été incapable d'accomplir notre travail.

Résumé

Au cours de ce travail, nous avons réalisé la synthèse de deux bases de Schiff. Ces deux bases ont été préparées par la condensation de salicylaldéhyde et p-Vanilline avec p-aminophénol. Ensuite ils ont subi des analyses spectrales et physicochimiques telles que : IR, UV-Vis, CCM et point de fusion.

Dans la deuxième partie nous avons présenté une étude physicochimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier type A9 dans un milieu chlorhydrique 1M et sa protection par les deux nouveaux inhibiteurs synthétisés.

Mot clés : Base de Schiff, salicylaldéhyde, CCM, inhibition, acier A9, corrosion.

Abstract

During this work, we have synthesized two Schiff bases. These two bases were prepared by the condensation of salicylaldehyde and p-Vanillin with p-aminophenol. Then they underwent spectral and physicochemical analyzes such as: IR, UV-Vis, CCM and melting point. In the second part we presented a physicochemical study of the corrosion inhibition of A9 steel in a 1M hydrochloric and its protection by two new synthesized inhibitors.

Keywords: Schiff bases, salicylaldehyde, CCM, inhibition, A9 steel, corrosion.

الملخص

خلال هذا العمل ، تم تحضير نوعان من قاعدة شيف باستعمال طريقة تكثيف الساليسيل ألدهيد و p-Vanillin مع p-aminophenol. ثم خضعوا لتحليلات طيفية وكيميائية فيزيائية مثل: الأشعة تحت الحمراء والأشعة المرئية وفوق البنفسجية ونقطة الانصهار.

في الجزء الثاني قدمنا دراسة فيزيائية كيميائية لتثبيط لدراسة فعالية تثبيط تأكل فولاذ A9 في محلول حمض كلور الماء (1مول/ل) وحمايته بالمتبطين الجديدين اللذين تم تصنيعهما.

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيف ، ساليسيل ألدهيد ، CCM ، تثبيط ، فولاذ A9 ، تأكل.