
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'environnement

Intitulé du mémoire

**Synthèse, caractérisation et étude du
pouvoir inhibiteur d'un base de schiff de
type anilinesalicylidene**

Présentées par :

BOUZID elalia

LAISSAOUI dalila

Encadrée par :

Mme. HADJEB

DJELLAB Rihana

Année universitaire 2020/2021

Remerciement

Avant tout, nous tenons à remercier celui qui nous a créé, protégé, aidé et qui nous a donné entre bien d'autres, la patience et le courage pour accomplir entre autres notre mémoire Master dans les meilleures conditions en disant « Dieu Merci ».

Tout d'abord, nous tenons particulièrement à remercier notre encadreur Mlle HADJEB DJELLAB RIHANA Professeur à la Faculté de Technologie, pour son encadrement, sa disponibilité, les discussions constructives durant la réalisation de ce mémoire.

Nous remercions également les membres du jury pour accepter de juger notre travail.

Nous n'oublions pas un vif remerciement à nos familles qui n'ont jamais arrêté de nous soutenir.

Nous tenons aussi à exprimer nos sincères remerciements à toutes les personnes qui nous ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire de près ou de loin.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	Erreur ! Signet non défini.
CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITE ET ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1.1 INTRODUCTION	4
1.1.1 Définition de la corrosion.....	4
1.1.2 Types de corrosion	5
1.1.3 Principaux facteurs de corrosion	5
1.1.4 Corrosion du fer	6
1.1.5 La lutte contre la corrosion	10
1.2 GENERALITE SUR LES INHIBITEURS DE CORROSION.....	10
1.2.1 Définition	10
1.2.2 Propriétés des Inhibiteurs	10
1.2.3 Classifications des inhibiteurs.....	11
1.2.4 Influence de la concentration d'un inhibiteur sur son efficacité	13
1.2.5 Comportement des inhibiteurs en milieu acide	15
1.3 GÉNÉRALITÉS SUR LES BASE DE SCHIFF.....	16
1.3.1 Définition	16
1.3.2 Classification.....	16
1.3.3 Applications	19
1.3.4 Rappels bibliographiques sur les bases de schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	20
CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION.....	24
2.1 INTRODUCTION	25
2.2 SOLVANTS ET REACTIFS UTILISES	25
2.3 PROTOCOLES EXPERIMENTALES.....	25
2.3.1. Synthèse bio (verte) de n-salicylidenaniline	26
2.3.2. Synthèse conventionnelle.....	27
2.4 TECHNIQUES ET APPAREILLAGE UTILISES.....	27
2.5 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	Erreur ! Signet non défini.
2.7.1. Synthèse et caractérisation de base de Schiff substitué.....	28
2.7.2. Spectroscopie infrarouge.....	29
2.7.3. Spectroscopie UV.....	30

CHAPITRE 3 : ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER XC48 PAR LES BASES DE SCHIFF.....	32
3.1 INTRODUCTION	33
3.2. MATÉRIELS ET PRODUITS UTILISÉES	33
3.3. PROLOCOLE EXPERIMENTALE	34
3.3.1. Méthode par perte de masse (la gravimétrie)	34
3.4. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	36
3.4.1. étude en absence de l'inhibiteur	36
3.4.2. étude en présence de l'inhibiteur	37
3.7. CONCLUSION	45
CHAPITRE 4 : OPTIMISATION DE LA CORROSION ENTRE L'EFFICACITÉ INHIBITRICE ET LA SCTRUCTURE MOLÉCUAIRE	46
4.1 INTRODUCTION	47
3.1 DÉFINITION DE DFT	47
3.1 CODE DE DFT	48
3.1 LES ÉNERGIES DES ORBITALES HOMO ET LUMO ET LE MOMENT DIPOLAIRE	48
3.1 LES CHARGES DE MULLIKEN ET LES ORBITALE MOLÉCULAIRES HOMO ET LUMO.....	49
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	Erreur ! Signet non défini.
Bibliographie.....	Erreur ! Signet non défini.

LISTE DES TABLEUX

Tableau 1. 1: les facteurs de corrosion.....	6
Tableau 2. 1: les caractéristiques physiques de N-Salicydenaniline	28
Tableau 2. 2: les rendements des bases de schiff synthétisées	28
Tableau 3. 1: Composition chimique en pourcentage massique des différents constituants de l'acier XC48.	33
Tableau 3. 2: la vitesse de corrosion et le temps d'immersion de l'acier dans HCl	36
Tableau 3. 3: variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en milieu HCl	37
Tableau 3. 4: vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la corrosion dans HCL avec addition d'inhibiteur après 3h	37
Tableau 3. 5: vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la corrosion dans HCl avec addition d'inhibiteur après 24h	38
Tableau 3. 6: L'influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCL à différentes concentrations de l'inhibiteur	Erreur ! Signet non défini.0
Tableau 3. 7: les valeurs de paramètres thermodynamiques d'adsorption	44

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: diagramme de potentiel de fer (E) en fonction de pH	7
Figure 1.2: schéma du processus de corrosion atmosphérique à la surface.	8
Figure 1.3: corrosion du fer en milieu acide.	9
Figure 1.4: propriétés des inhibiteurs.	11
Figure 1.5: classification des inhibiteurs.	11
Figure 1.6: réaction générale d'une formation de base de schiff.	16
Figure 1.7: base de schiff monodentate.	16
Figure 1.8: base de schiff bidentate NN donneurs.	17
Figure 1.9: base de schiff bidentate NO donneurs.	17
Figure 1.10: base de schiff tridentate ONO donneurs.	17
Figure 1.11: base de tridentate NON donneurs.	18
Figure 1.12: base de schiff tétradentate NNOO donneurs.	18
Figure 1.13: base de schiff tétradentate NNNO donneurs.	18
Figure 1.14: base de schiff pentadentate N2O3 donneurs.	19
Figure 1.15: base de schiff pentadentate N3O2 donneurs.	19
Figure 1.16: base de schiff hexadentate.	19
Figure 2.1: mécanisme réactionnelle de N-Salicylidenaniline.	26
Figure 2.2: image photographique de formation des cristaux.	26
Figure 2.2: image photographique de montage de synthèse.	27
Figure 2.3: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidene synthétisé par la méthode verte. ...	29
Figure 2.4: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidene synthétisé par la méthode conventionnelle.	30
Figure 2.5: spectre électronique de HSA.	31
Figure 3.1: Echantillons après le polissage.	35
Figure 3.2: Position de la pièce métallique dans le montage gravimétrique	35
Figure 3.3: évolution de la corrosion en fonction du temps du temps dans HCL 1M	36
Figure 3.4 : Variation de la vitesse de corrosion et l'évolution de l'efficacité inhibitrice de HSA en milieu HCl 1M après 3h.	38
Figure 3.5: .Photos représente les dispositifs expérimental de la technique de gravimétrie	39
Figure 3.6: variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration à différentes températures.	41
Figure 3.7: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur.	42
Figure 3.8: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1 M en présence du HSA à différente température.	43
Figure 3.9: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1 M en présence du HSA à différentes températures.	43
Figure 3.10: L'évaluation de ΔG°_{ads} en fonction de la température.	44

LISTE DES ABREVIATION

HSA : N-salicylidenaniline

DMF : Diméthylformamide

UV-vis : ultra violet visible

IR : infrarouge

V_{corr} : vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

V° : vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur.

E : efficacité inhibitrice

V_{des} : vitesse de désorption

V_{ads} : vitesse d'adsorption

θ : Taux de recouvrement

ΔG_{ads} : l'énergie libre standard d'adsorption

ΔH°_{ads} : l'enthalpie standard d'adsorption

ΔS°_{ads} : l'entropie standard d'adsorption

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La corrosion acide de l'acier dans de nombreuses opérations industrielles telles que : la production et le transport pétroliers, le stockage, le nettoyage, le décapage et le détartrage engendre des pertes économiques considérables [1]. La prévention de la corrosion est devenue donc une opération nécessaire.

Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique, les traitements de surface par revêtement métallique ou polymérique, ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse.

Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique, ceux-ci incluent les groupes organiques (N, NH₂, S et OH) [2-5]. L'inhibition de la corrosion au moyen de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature, la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

Dans ce contexte, des recherches et des articles scientifiques intensifs ont été publiés dans la préparation et la synthèse des nouveaux inhibiteurs organiques et inorganiques, ainsi que leurs applications contre la corrosion.

A cet effet et pour contribuer à l'enrichissement de la catégorie des molécules organiques, nous avons synthétisé une base de Schiff de type anilinesalicylidène, puis on a étudié son pouvoir inhibiteur vis-à-vis de la corrosion d'un acier de type XC48 dans un milieu acide chlorhydrique milieu HCl 1M par la technique gravimétrique.

Le manuscrit est subdivisé en cinq chapitres:

- le premier chapitre est consacré à des généralités et étude bibliographique sur le thème abordé.

- le second chapitre traite la synthèse de notre base de Schiff par deux approches ; conventionnelle et verte, ainsi que la caractérisation de cette molécule.
- Afin d'étudier le pouvoir inhibiteur des composés bases de Schiff sur l'acier XC48 en milieux agressifs d'acide chlorhydrique HCl 1M, des résultats expérimentaux et leurs discussions sont regroupés dans le 3^{ème} chapitre.
- Le quatrième chapitre est consacré au calcul théorique dans un but d'établir une corrélation entre les structures moléculaires et l'activité inhibitrice en utilisant la méthode DFT.
- Une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

[1] : Migahed, M.A., "Electrochemical investigation of the corrosion behaviour of mild steel in 2M HCl solution in presence of 1-dodecyl-4-methoxy pyridinium bromide", *Materials Chemistry and Physics*, V.93, (2005), 48–53.

[2] S. Granese, B. Rosales, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, 3, 1987, 2733.

[3] I. Obot, N. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.* 52 (2010)198 -204.

[4] E. Meresht, T. Farahani, J. Neshati, *Corros. Sci.* 54 (2012) 36-44.

[5] E. Machnikova, K. Whitmire, N. Hackerman, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 6024-6032.

CHAPITRE 1 :
GÉNÉRALITÉS ET ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. INTRODUCTION

La corrosion est une problématique représente un enjeu technologique et économique important et pousse les chercheurs à trouver des solutions rapides et efficaces pour prolonger la durée de vie des structures, assurer la sécurité des usagers et minimiser les coûts de maintenance et de réparation.

Il existe différentes méthodes pour protéger l'acier de la corrosion mais l'utilisation d'inhibiteurs reste un moyen très simple et efficace. Un grand nombre d'inhibiteurs efficaces ont été utilisés. Parmi eux, plusieurs espèces organiques contenant des éléments tels que l'azote, l'oxygène et le soufre ainsi que le cycle aromatique dans leurs structures facilitant leur adsorption sur la surface métallique [6-8] ont donné des résultats satisfaisants. De ce fait, Ce chapitre comporte des généralités sur la corrosion et les différents types de protection utilisés en se basant sur les inhibiteurs, ainsi des brefs rappels bibliographiques sur les bases de Schiff et leurs applications, notamment leurs utilisations comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

1.2. GÉNÉRALITES SUR LA CORROSION

1.2.1. Définition de la corrosion

La corrosion est une réaction inter faciale irréversible d'un métal avec son environnement qui implique une consommation d'un matériau ou d'une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement [9].

La corrosion est aussi définie comme étant la dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence de milieu environnant. En effet, les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers, qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, son fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives [10].

1.2.2. Types de corrosion

On peut distinguer trois types de corrosion d'un métal: chimique, électrochimique ou biochimique :

1.2.2.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique peut être causée par les agents atmosphériques (oxygène, humidité anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie); elle consiste généralement la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles. La corrosion chimique ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique [11].

1.2.2.2. Corrosion biochimique (bactérienne en absence d'O₂)

C'est l'attaque bactérienne des matériaux en particulier dans les terrains humides ou marécageux riche en soufre (sols anaérobies). On les rencontre également en milieu urbain dans les zones où il y a eu des fuites dégouts. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal [12].

1.2.2.3. Corrosion électrochimique

C'est la corrosion par transfert d'électrons en présence d'un électrolyte entre les sites anodiques et cathodiques du métal. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction entre un métal en contact d'un électrolyte. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le liquide (gradients de concentrations d'ions ou de gaz dissous) ou dans le métal (inclusions d'impuretés précipitées) permettant la formation de piles (zones de cathode et zones d'anodes) avec circulation d'un courant électrique entre les deux [10].

1.2.3. Principaux facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux selon le tableau suivant qui résumes ces facteurs.

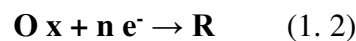
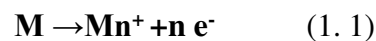
Tableau 1.1: les principaux facteurs de la corrosion [13].

Facteurs de milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendants du temps
<ul style="list-style-type: none"> • concentration des réactifs • teneur en oxygène • pH de milieu • températures • pression 	<ul style="list-style-type: none"> • Composition des alliages • procédés d'élaboration • impuretés • traitement thermique • traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> • état de surface • forme des pièces • emploi d'inhibiteur • procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> • vieillissement • tension mécanique • modification du revêtement protecteur

1.2.4. Corrosion du fer

1.2.4.1. La corrosion du fer en milieu aqueux

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique. Elle résulte de courants locaux dus à l'existence de piles locales, la réduction cathodique et l'oxydation anodique étant localisées en deux zones distinctes [14] :



En solution aqueuse, un équilibre électrochimique peut mettre en jeu des protons H^+ . Le potentiel électrochimique d'un tel système va donc dépendre de la concentration en H^+ , c'est à dire du pH. On représente cette dépendance à travers des diagrammes potentiel-pH ou diagrammes de Pour Baix montré dans la figure (1.1). Ces diagrammes permettent de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces en fonction du pH.

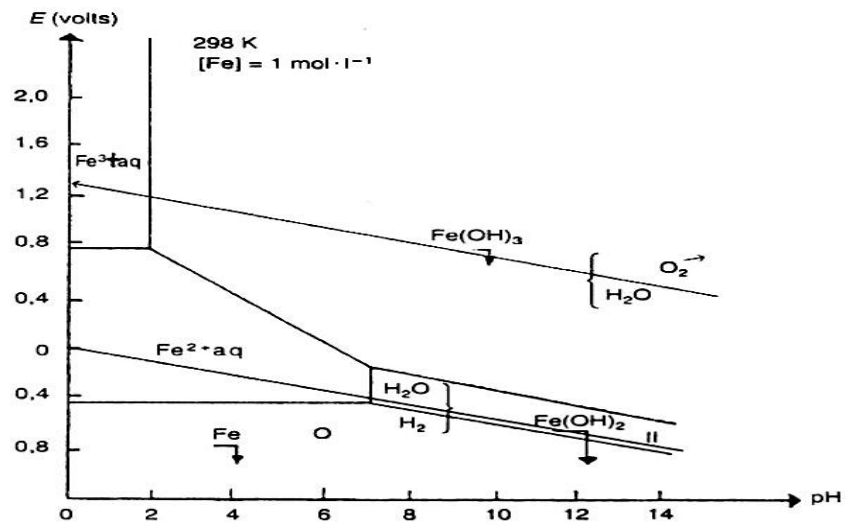
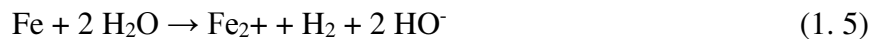


Figure 0.1: Diagramme de potentiel (E) de fer en fonction de pH [14].

Lors de ces expériences, le pH de l'eau en équilibre avec l'air est de 6,5 à température ambiante. Les équations mises en jeu dans ces conditions sont :



Ils ont obtenus l'équation bilan suivante:

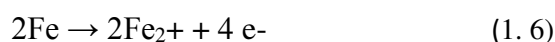


Cette équation montre qu'il faut deux molécules d'eau pour oxyder un atome de fer en ions Fe^{2+} . Ces ions sont solubles dans l'eau. La corrosion en milieu aqueux conduit donc à un passage du fer en solution [14].

1.2.4.2. La corrosion du fer en milieu atmosphérique

La corrosion atmosphérique est un processus électrochimique qui nécessite la présence à la fois d'oxygène et d'eau (électrolyte) [14].

Lorsque le fer est exposé à de l'air humide, c'est l'oxygène de l'air qui provoque l'oxydation du fer. Les deux demi équations électroniques mises en jeu sont :



L'équation bilan est :

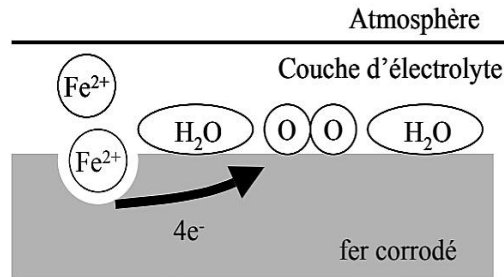
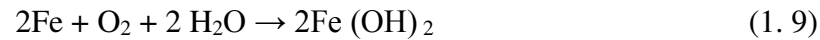
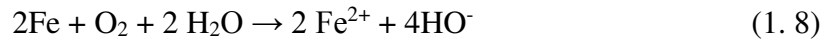
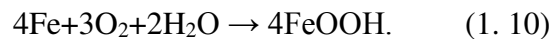


Figure 0.2: schéma du processus de corrosion atmosphérique à la surface.

L'oxyde formé $\text{Fe}(\text{OH})_2$ n'est pas stable et s'oxyde en FeOOH . La corrosion atmosphérique peut alors se résumer par l'équation à l'équilibre :



La corrosion atmosphérique du fer commence lorsque le taux d'humidité relative est supérieur à 60%. Elle est très importante pour un HR compris entre 80 et 100%. En effet, quand HR vaut 100%, une couche de 100 μm d'épaisseur peut être observée à la surface du fer.

Les variations de l'humidité relative et de la température mènent à des cycles de périodes humides et de périodes sèches. L'alternance de périodes humides et sèches change complètement les mécanismes de corrosion par rapport à celles de la corrosion en milieu aqueux. Il a été montré que durant ces cycles, la corrosion atmosphérique peut être divisée en trois étapes :

Pendant la première étape (correspondant à une humidification), la dissolution anodique du fer se réalise. Elle est partagée entre la réduction des espèces ferriques et la réduction faible de l'oxygène.

Après la réduction de ces espèces, la seconde étape commence, caractérisée par la réduction de l'oxygène par réactions cathodiques.

Eventuellement, à la troisième étape (correspondant au séchage), les espèces réduites dans la première étape et les composés ferreux produits par le processus de corrosion sont ré-oxydés par l'oxygène. Finalement, le film d'électrolyte s'évapore, ce qui ralentit la corrosion électrochimique.

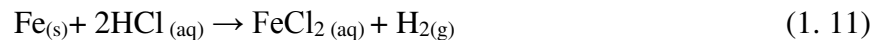
Le taux de corrosion et les modifications de la couche de rouille sont corrélés au nombre et à la fréquence des cycles [14].

1.2.4.3. Corrosion du fer en milieux acides

Les solutions acides sont généralement utilisées pour le décapage, le nettoyage industriel à l'acide, le détartrage acide, l'acidification du pétrole...etc. Généralement on utilise des acides fortement concentrés, entre 5 et 28% en poids, qui rendent l'environnement très corrosif pour les aciers doux, au carbone et faiblement alliés. Des acides chlorhydrique, fluorhydrique, acétique ou formique sont injectés dans les puits pendant le processus de stimulation acidifiante et provoquent de sérieux problèmes de corrosion [15].

Le choix de l'acide pour une situation donnée dépend des caractéristiques du réservoir souterrain et de l'intention spécifique du traitement. Parmi divers acides, l'acide chlorhydrique (HCl) est largement utilisé pour stimuler les réservoirs à base de carbonate comme la pierre à chaux et la dolomite. L'HCl est un milieu agressif fort pour l'équipement des puits de pétrole et de gaz[9] :

La corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique (figure 1.3) est due à la réaction [1].



En milieu aqueux l'acide chlorhydrique et chlorure Ferrer sont sous forme ionique. On peut aussi écrire :

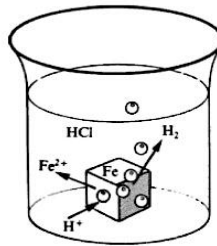
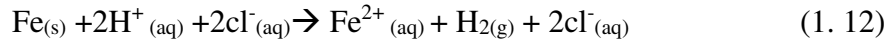


Figure 0.3: corrosion du fer en milieu acide.

L'agent oxydant dans ce cas est le proton $\text{H}^+_{(aq)}$. Les produits de réaction sont ions Ferreux solvate, Fe^{2+} et $\text{H}_{2(g)}$. pour simplifier, on omet généralement les indices qui indiquent la phase De plus, comme les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (1.12):

$$\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \quad (1.13)$$

1.2.5. La lutte contre la corrosion

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Et, dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation [16].

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après:

- ✓ prévention par une forme adaptée des pièces.
- ✓ prévention par un choix judicieux des matériaux.
- ✓ protection par revêtements.
- ✓ protection par inhibiteurs.
- ✓ protection électrochimique.

1.3. GÉNÉRALITÉS SUR LES INHIBITEURS DE CORROSION

1.3.1. Définition

La définition d'un inhibiteur selon la norme ISO 8044 : « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration en agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [17].

Conformément à la définition donnée par l'association américaine "National Association of Corrosion Engineers (NACE)", un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [18].

1.3.2. Propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales : abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ; être stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides ; être stable dans le domaine de températures utilisé ; être efficace à faible concentration ; peu onéreux par rapport aux

économies qu'il permet de réaliser et finalement, être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement [19]. Les fonctions essentielles d'un inhibiteur de corrosion sont présentées sur la Figure (1.4).

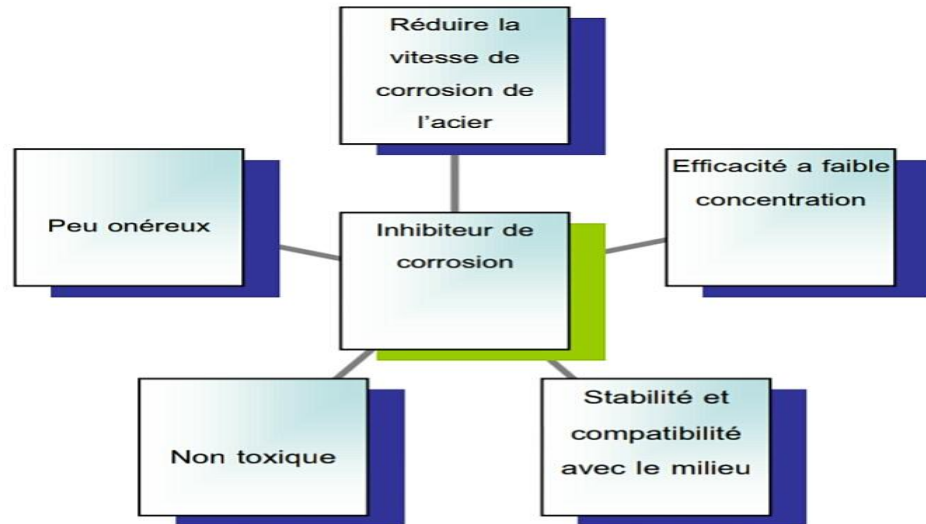


Figure 1.4: propriétés des inhibiteurs.

1.3.3. Classifications des inhibiteurs

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice (figure 1.5), ces substances se distinguent [20] :

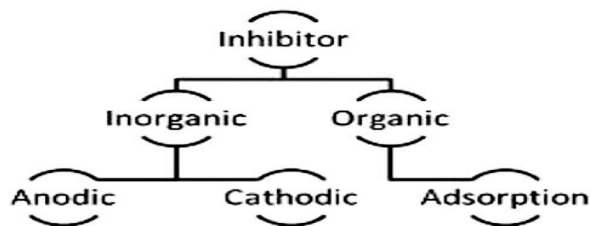


Figure 0.5: classification des inhibiteurs.

1.3.3.1. Les inhibiteurs classés selon leur composition chimique

A. Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques [21].

L'efficacité d'un inhibiteur organique est liée à ses propriétés d'adsorption, qui dépendent de la nature et de l'état de surface du métal, ainsi que du milieu corrosif [22]. Les groupes fonctionnels usuels permettant leur fixation sur le métal ou alliage sont généralement des amines (-NH₂), des hydroxyles (-OH), des thiols (-SH) ou des carboxyles (-COOH) [23].

B. Inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre ou alcalin mais rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations) [23]. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻[24].

1.3.3.2. Les inhibiteurs classés selon leur mode d'action

A. Inhibiteurs d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité.

L'adsorption peut être physique ou chimique (la physisorption et la chimisorption). Dans le premier cas, elle est assurée par les liaisons de Van der Waals, les liaisons hydrogène et les liaisons polaires. Par contre, la chimisorption résulte de la mise en commun des électrons entre la surface métallique et la molécule d'inhibiteur (un centre actif comme les atomes N, S, P, O) et ainsi se forment des liaisons chimiques covalentes très fortes [21].

B. Inhibiteurs passivations

Lorsqu'un film tridimensionnel se forme entre le substrat corrodé et les molécules inhibitrices, on parle alors d'inhibition « d'interphase » [25]. Ces types d'inhibiteurs provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [26].

1.3.3.3. Les inhibiteurs classés selon la nature électrochimique du processus

A. Inhibiteurs anodiques

La surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres. Si la corrosion est sous contrôle anodique (ce qui est assez rare), un inhibiteur anodique ne sera pas dangereux, ni un inhibiteur cathodique [27].

B. Inhibiteurs cathodiques

Le mode d'action des inhibiteurs cathodiques sont basés sur une précipitation à la surface cathodique d'un sel ou d'un hydroxyde, sous l'action des ions OH⁻, produits par réduction de l'oxygène dissous lors de la réaction cathodique de corrosion[28]. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée[26].

C. Inhibiteurs mixtes

C'est un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique ; ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles (anodique, cathodique) en modifiant peu le potentiel de corrosion [18].

1.3.4. Influence de la concentration d'un inhibiteur sur son efficacité

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des trois isothermes classiques suivantes: Langmuir, Frumkin et Temkin[28].

1.3.4.1. L'isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface du métal un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule, de plus, comme on

néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} dans la solution et à la fraction de sites d'adsorption non occupés $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$) [29].

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \quad (1.14)$$

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

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (1.15)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$K_{des}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des}\theta \quad (1.16)$$

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

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \left(\frac{K_{ads}}{K_{des}}\right) C_{inh} = KC_{inh} \rightarrow \frac{\theta}{(1-\theta)} = KC_{inh} \quad (1.17)$$

Où K désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption et la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Le réarrangement de la relation (Eq.1.4) donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (1.18)$$

Les valeurs du coefficient d'adsorption, déterminées par extrapolation des droites permettent d'accéder aux valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) à partir de l'équation :

$$K_{ads} = \left(\frac{1}{55.5}\right) e^{(-\Delta G_{ads}^{\circ})/RT} \quad (1.19)$$

Où R est la constante des gaz parfaits en $J. mol^{-1} K^{-1}$; la valeur 55.5 étant le nombre de mol d'eau déplacées par l'adsorption de 1 mol d'inhibiteur et T la température absolue.

1.3.4.2.L'isotherme de Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est: [30]

$$bC_{inh} = [e^{(a\theta)-1}]/[1 - e^{(-a(1-\theta))}] \quad (1.20)$$

Où θ Constante d'interaction entre particules adsorbées, désigne le coefficient d'adsorption et la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface homogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement [29]

1.3.4.3. Isotherme de Frumkin

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

$$\text{Ln} \left[\frac{\theta}{c(\theta-1)} \right] = \text{Ln}K + 2a\theta \quad (1.21)$$

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce.

Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives.

Si « a » est négatif, les interactions sont répulsives.

Si $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [28].

1.3.5. Comportement des inhibiteurs en milieu acide

La surface de nombreux métaux peut être considérée comme exemple de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde), lorsqu'elle est au contact des milieux acides.

Comme introduit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique.

Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour diminuer la vitesse [30].

Il existe plusieurs formulations de composés organiques susceptibles d'être utilisées comme inhibiteurs. Les inhibiteurs en milieu acide nécessitent un groupement polaire par lequel la molécule peut se lier à la surface métallique. Par ailleurs, la taille, la forme et l'orientation de la molécule sont des facteurs déterminants pour l'inhibition de la corrosion [31].

Il est rapporté dans la littérature, que les composés organiques azotés, sont particulièrement recommandés pour éviter la dissolution des aciers en milieu acide chlorhydrique. On peut citer les amines primaires (RNH₂), les amines secondaires (R₁R₂NH), les amines tertiaires (R₁R₂R₃N), les ammoniums quaternaires et les hétérocycles azotés aromatiques [31]

1.4. GÉNÉRALITÉS SUR LES BASES DE SCHIFF

1.4.1. Définition

Les bases de schiff sont une classe importante de composés organiques, synthétisés à partir de la condensation d'amines primaires avec des groupes carbonyle. Ils ont été signalés pour la première fois par Hugo Schiff en 1864[32]. Structuellement, une base de schiff est un groupe fonctionnel qui contient une double liaison carbonazote avec l'atome d'azote connecté à un groupe aryle ou alkyle – mais pas l'hydrogène. c'est-à-dire que $R_1R_2C=NR_3$, où R_1 est un groupe aryle, R_2 est un atome d'hydrogène et R_3 est un groupe alkyle ou aryle [33]. La base de Schiff est formée par une réaction de condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone sur l'amine primaire qu'elle soit aliphatique ou aromatique ; cette réaction est présentée dans la figure suivante (1.6) [34].



Figure 0.6: réaction générale d'une formation de base de schiff.

1.4.2. Classification

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands bases de Schiff selon plusieurs structures : [35]

A. 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 méthyle-amine avec le benzaldéhyde suivie par déshydratation.

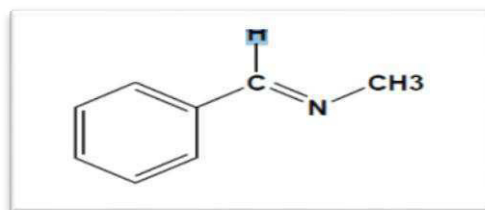


Figure 0.7: base de schiff monodentate.

B. Base de Schiff bidentate

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types:

1. Type NN donneurs :

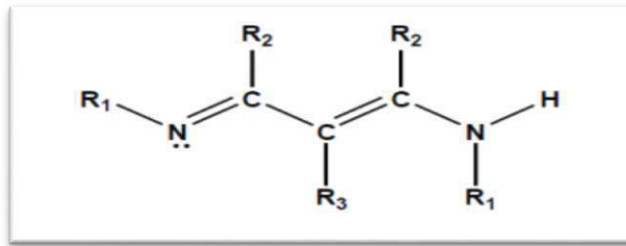


Figure 0.8: base de schiff bidentate NN donneurs.

2. Type NO donneurs:

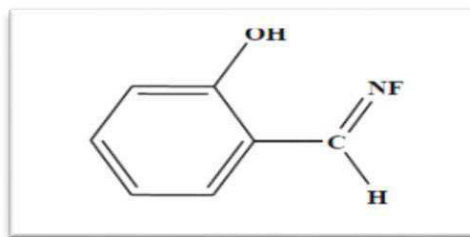


Figure 0.9: base de schiff bidentate NO donneurs.

C. Base de Schiff tridentate

L'utilisation des ligands tridentate dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate (Wong et Donald, 1996).

1. Type ONO donneurs:

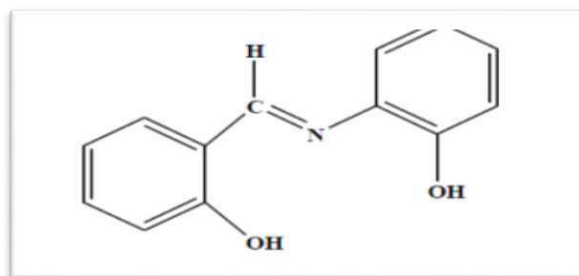


Figure 0.10: base de schiff tridentate ONO donneurs.

2. Type NON donneurs:

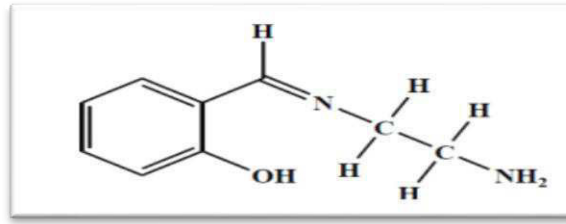


Figure 0.11: base de schiff tridentate NON donneurs.

D. Base de Schiff tétradentate

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

1. Type NNOO donneurs:

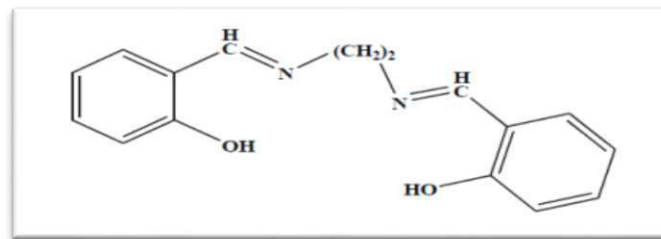


Figure 0.12: base de schiff tétradentate NNOO donneurs.

2. Type NNNO donneurs:

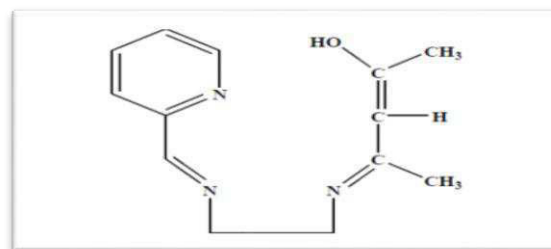


Figure 0.13: base de schiff tétradentate NNNO donneurs.

E. Base de Schiff pentadentate

1. Type N₂O₃ donneurs:

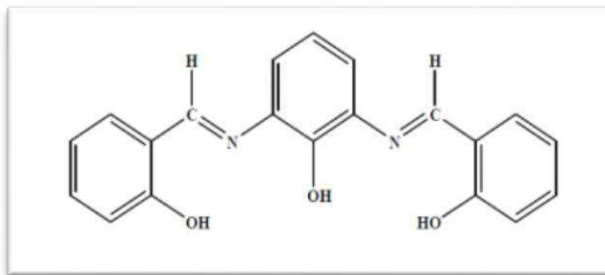


Figure 0.14: base de schiff pentadentate N_2O_3 donneurs.

2. Type N_3O_2 donneurs:

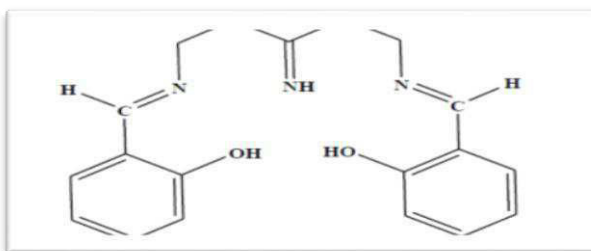


Figure 0.15: base de schiff pentadentate N_3O_2 donneurs.

F. Base de Schiff hexadentate

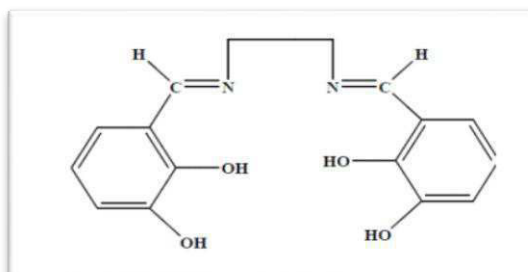


Figure 0.16: base de schiff hexadentate.

1.4.3. Applications

Le domaine d'application le plus important pour les complexes bases de Schiff est probablement la catalyse, mais ces composés connaissent de nos jours des applications dans des domaines très variés tels que la biologie, la pharmacie, l'industrie technologique,....

A. Dans le domaine de la chimie analytique

Les bases de Schiff ou leurs complexes avec des métaux sont employées dans plusieurs types de réactions, on cite par exemple: des réactions d'oxydation, d'hydrolyse et des réactions de décomposition [36].

B. Dans le domaine biologique

Les bases de Schiff sont composées biologiques actifs qui possèdent de nombreuses activités biologiques comme l'anticancéreux, les inhibiteurs de la croissance des plantes, l'antidépresseur, l'anti bactérien et anti microbiens [37].

C. Dans l'inhibition de corrosion

La capacité des bases de Schiff à former spontanément une monocouche stable sur la surface à protéger, leur confère cette importance. L'interaction principale entre l'inhibiteur et la surface du métal est la chimisorption. La molécule d'inhibiteur doit avoir des centres capables de former des liaisons avec la surface du métal par transfert d'électron. Dans de tels cas, le métal agit comme un électrophile et l'inhibiteur agit comme une base de Lewis. Les centres nucléophiles, tels que les atomes d'oxygène et d'azote, du composé protecteur ont des cycles benzéniques, ils créent de multiples sites d'absorption pour l'inhibiteur, permettant ainsi la formation d'une monocouche stable [38].

D. Dans la catalyse chimique

Dans le domaine de la catalyse chimique homogène, le développement de catalyseurs non porphyriniques, modèles du cytochrome P-450, a mis au jour un grand nombre de complexes dérivant des bases de Schiff avec différents métaux de transition, à l'instar du catalyseur Jacobsen. Ces catalyseurs se sont avérés efficaces pour l'oxydation d'alcènes et d'alcanes, en présence d'oxydants comme l'iodosylbenzène, l'hypochlorite de sodium, le periodate de sodium, peroxyde d'hydrogène. Mais, fatalement, les inconvénients inhérents à la catalyse homogène posent problèmes ; la catalyse hétérogène s'est vite imposée comme solution. En effet, bien que la catalyse homogène fournisse souvent les meilleurs résultats en termes de rendement, la catalyse hétérogène offre plusieurs avantages tels que la stabilité et le recyclage des catalyseurs ainsi que la purification des produits [39].

1.4.4. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Au cours de ces dernières années, les chercheurs ont donné une grande importance à la synthèse chimique et à la caractérisation des ligands bases de Schiff et de leurs complexes

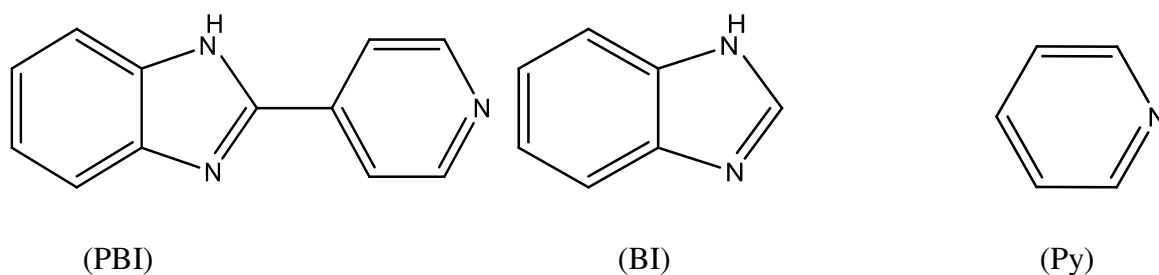
avec les métaux de transition à cause de leur vaste application dans différents domaines. Parmi les travaux consacrés à la synthèse chimique on peut citer :

D. Daoud et coll. [41] ont étudiée l'effet de l'inhibition d'un nouveau composé base de Schiff : N-(thiophen-3ylmethylidene)-4-({4-[(E)-(thiophen- 2-ylmethylidene)amin-o]phenyl}m-ethyl)aniline (L) sur la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1 M et H₂SO₄ 1M dans un domaine de température de 25 à 55°C en utilisant la perte de poids , les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ils ont montré que l'efficacité inhibitrice croit avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température et que l'adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir dans les deux milieux corrosifs étudiés.

Notons aussi les travaux de **L. Sibous et coll.**, qui ont synthétisé de nouveaux ligands bases de Schiff par condensation de 2-hydroxybenzaldehyde ou de 2,4-dihydroxybenzaldéhyde et de 2,4- pentanedione avec le 4,4'-diaminodiphényl dans l'éthanol absolu dans un rapport molaire 2: 1 en donnant des ligands de forme H₂L tétradentés pour se coordonner avec les chlorure de Co(II), Ni(II) et Cd(II), conduisant à des complexes métalliques où le rapport métal : ligand est de 2 : 1. Tous les composés ont été caractérisés par analyse élémentaire, infrarouge, UV- visible, spectroscopie de masse, JH-RMN et DSC. Les voltamogrammes cycliques de ces ligands et de leurs complexes dans le DMF ont été aussi discutés [34].

F. Zhang et coll. [42] ont étudié l'effet inhibiteur des composés suivants : 2-(4pyridyl)benzimidazole (PBI), benzimidazole (BI) et pyridine (Py) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M en utilisant la perte de masse et les méthodes électrochimiques. Le composé 2-(4-pyridyl)-benzimidazole présente une meilleure efficacité inhibitrice de l'ordre de 90.8% pour une concentration de 2×10^{-3} M.

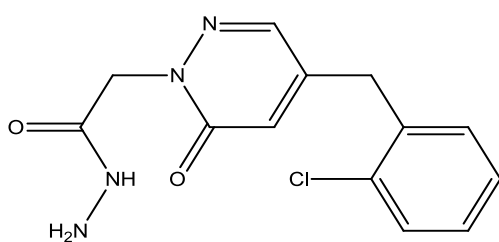


Une étude théorique du benzimidazole (BI) et de ses deux dérivés à savoir le 2-méthyle 33benzimidazole (2-CH₃BI) et du 2-mercaptobenzimidazole (2-SHBI) utilisés

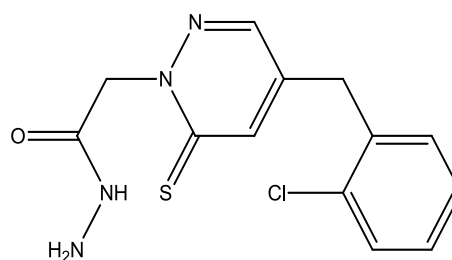
comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans HCl 1 M a été effectuée par **I. Obot et coll.** [43]. En tenant compte de la Théorie Fonctionnelle de Densité (DFT) au niveau B3LYP/6311G++ (d, p). Les calculs de chimie-quantique montrent une corrélation entre les paramètres liés à la structure électronique de benzimidazole (BI), de 2-méthyle benzimidazole (2-CH3BI) et le 2mercaptobenzimidazole (2-SHBI) et leur capacité à inhiber le processus de corrosion. La plupart des paramètres moléculaires calculés sous la forme neutre des inhibiteurs à savoir :

E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$, le moment dipolaire (μ) et l'électronégativité (X) montrent une excellente corrélation avec le niveau d'efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés, confirmant la fiabilité de la méthode employée. D'après les données théoriques l'ordre de l'efficacité inhibitrice pour les composés étudiés est 2SHBI>2-CH3BI>BI et cela s'accorde bien avec l'expérience.

M. Bouklaha et coll. [44] ont étudié l'effet de 2-[4-(2chlorobenzyl-3-méthyle-6 oxopyridazin-1(6H)-yl] acetohydrazide (P1) et 2-[4-(2chlorobenzyl-3-méthyle-6 thiooxopyridazin-1(6H)-yl] acetohydrazide (P2) sur la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5M en utilisant des méthodes électrochimiques. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration. L'effet de température indique que l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température dans la gamme 298 à 343°K. Par conséquent le 2-[4-(2chlorobenzyl-3-méthyle-6 thiooxopyridazin-1(6H)-yl] acetohydrazide (P2) s'est avéré être le meilleur inhibiteur.



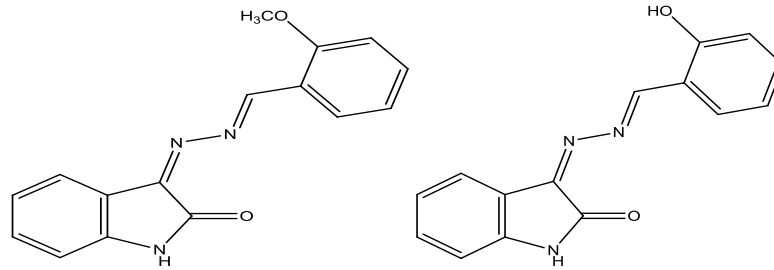
(P1)



(P2)

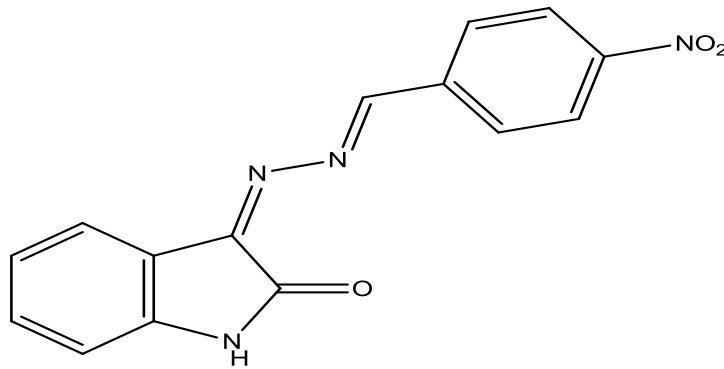
L'influence de trois bis-bases de Schiff à savoir : (2-methoxybenzylidene) hydrazono) indolin- 2-one (HZ-1), (2-hydroxybenzylidene) hydrazono) indolin-2-one (HZ-2) et (4nitrobenzylidene) hydrazono) indo lin-2-one (HZ-3) ; sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M dans un domaine de température de 35 à 60 °C a été étudié par des méthodes électrochimiques [44]. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de

la concentration et diminue avec la température. L'adsorption de ces inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir et les courbes de polarisation indiquent que ces inhibiteurs sont de type mixte.



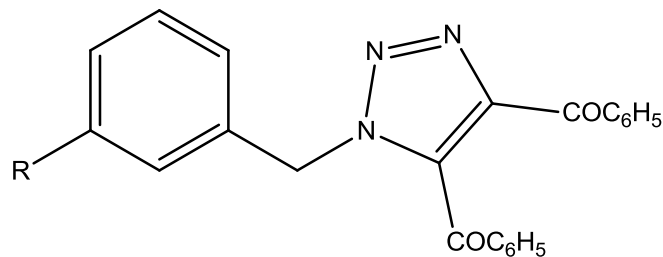
(HZ-1)

(HZ-2)



(HZ-3)

L'effet de la nature de substitution du groupement benzyle dans le composé 1-benzyl-1H-4,5-dibenzoyl-1, 2, 3-triazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1% a été étudié par **B. Abdennabi et coll.** [19]. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 95% a été obtenue et évolue selon l'ordre suivant : $H > Br > CH_3 > NO_2$.



CHAPITRE 2 :
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

2.1. INTRODUCTION

La synthèse des bases de Schiff réalisée par la réaction entre une amine primaire et un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone) accompagnée par l'élimination d'une molécule d'eau en milieu organique avec ou sans catalyseur acide.

Dans ce chapitre nous décrivons le procédé appliqué pour la synthèse d'une base de Schiff de type aniline salicylidène à savoir ; la synthèse conventionnelle et la synthèse verte (synthèse-bio). Nous nous présentons ensuite les différentes méthodes physicochimiques et spectroscopiques telles que l'UV-Vis, FT-IR utilisées pour l'identification de la structure de notre base de Schiff obtenue.

2.2. SOLVANTS ET REACTIFS UTILISES

La synthèse de notre base de Schiff a été faite à partir des composés chimiques suivants à savoir:

A. Les solvants :

- L'éthanol (C₂H₅OH) M=46 g/mole

B. Les réactifs :

- L'aldéhyde salicylique (HO-C₆H₄-CHO) M=122.12 g/mole d= 1.146
- L'aniline (C₆H₇N) M= 93.12 g/mole d=1.012

2.3. PROTOCOLES EXPERIMENTALES

Le groupe carbonyle de l'aldéhyde salicylique est de nature électrophile, tandis que le groupe amine de l'aniline est nucléophile.

La réaction de synthèse est complétée en deux étapes, la première étape est la protonation de l'oxygène carbonyle. Une carbone amine intermédiaire se forme puis, à l'étape suivante, la carbinolamine perd une molécule d'eau par des voies acides naturelles, d'acides naturel trouvé dans le jus de citron a été utilisé comme catalyseur pour protoné l'oxygène carbonyle comme le montre la figure (2. 1)

Cette réaction est réalisée habituellement dans un milieu alcoolique et on reflux.

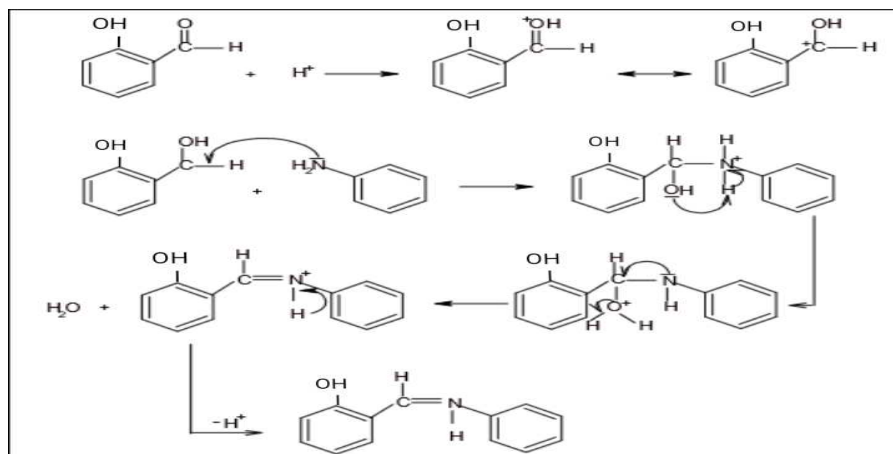


Figure 2.1.1: Mécanisme réactionnelle d'aniline salicylidene.

2.3.1. Synthèse bio (verte) de l'aniline salicylidene

La synthèse verte consiste à remplacer les solvants dangereux par des solvants respectueux de l'environnement, et pour cela nous avons utilisé le jus de citron comme catalyseur naturel [1].

➤ Mode opératoire

Dans un bécher, on met un mélange équimolaire d'un aldéhyde salicylique de volume 1,05ml et d'aniline 0.91ml et on ajoute le jus de citron frais comme catalyseur avec un pH égale à 4. Ensuite, on agite à température ambiante pendant 2 à 5 minutes jusqu'à la formation des précipités jaunes. la poudre cristalline formée a été récupérée par filtration et lavé à l'éthanol en suite séché sous vide.



Figure 2.1.2 : l'aspect des cristaux.

2.3.2. Synthèse conventionnelle

La synthèse conventionnelle est réalisée avec ou sans catalyseur acide et par reflux du mélange d'aldéhyde (ou cétone) et d'amine en milieu organique mais elle se fait toujours en présence d'un solvant organique [1].

➤ Mode opératoire

Dans un ballon de 100ml surmonté d'un réfrigérant on dissout 1mol d'aniline dans une quantité d'éthanol à reflux sous agitation, puis on ajoute goutte à goutte 1 mol d'aldéhyde salicylique dissout dans un minimum d'éthanol. Le mélange réactionnel est chauffé et **se mis** sous agitation pendant 2 heures au minimum. Puis on refroidit notre produit afin d'obtenir un précipité qui a été récupéré par filtration et lavé à l'éthanol en suite séché sous vide. Le montage réactionnel est montré dans la figure (2.3).



Figure 2.1.3: Image photographique du montage de la synthèse conventionnelle.

2.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET APPAREILLAGE UTILISES

2.4.1. Point de fusion

Ce terme désigne le changement d'état d'un matériau quand celui-ci passe d'un état solide à un état liquide. Le point de fusion est la température exacte nécessaire à cette transformation et sa détermination est très importante puisqu'elle est hautement dépendante de la pureté du matériel testé. Cette technique est donc utilisée pour définir la qualité d'une substance.

2.4.2. Spectroscopie infrarouge

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer la structure. Chaque liaison présente des

vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant le composé sont exposés à un rayonnement électromagnétique.

2.4.3. Spectroscopie ultra-violette

La spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance et la radiation électromagnétique qui peuvent être variées. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

2.5. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

2.5.1. Synthèse et caractérisation physicochimique de notre base de Schiff

Les caractéristiques physicochimiques de notre base de Schiff synthétisée ainsi qu'une comparaison de rendements entre les deux voies de synthèse, sont résumées dans les tableaux suivants (2.1) et (2.2) :

Nom	Formules brute	M (g/mol)	Aspect et couleur	Température de fusion (C°)
Aniline salicylidene	C ₁₃ H ₁₁ NO	197.23	Cristaux jaunes	52°C

Tableau 1.2 : les caractéristiques physiques d'aniline salicylidene

	Synthèse bio (verte)	Synthèse conventionnelle
Le rendement %	85.37	50.05

Tableau 2. 1. Les rendements des bases de Schiff synthétisées

A partir des résultats obtenus, on remarque que les rendements de la synthèse verte de notre produit sont assez bons, 85.37% avec un temps réduit égale à 10 minute. D'autre part, le rendement de la synthèse conventionnelle est de 50.05%, ce qui montre que la synthèse verte est plus rentable que la synthèse classique par rapport au temps et au rendement.

2.5.2. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 1000 spectrophotomètre type SPECTROM série FTIR a transformé de Fourier en utilisant une pastille de KBr dans laquelle est dispersé notre produit (concentration 3% dans 150 mg de KBr) sous une pression de 80 tonnes/cm.

Nous nous intéresserons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge (MIR), qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} ($2,5\text{ }\mu\text{m}$ à $25\text{ }\mu\text{m}$)

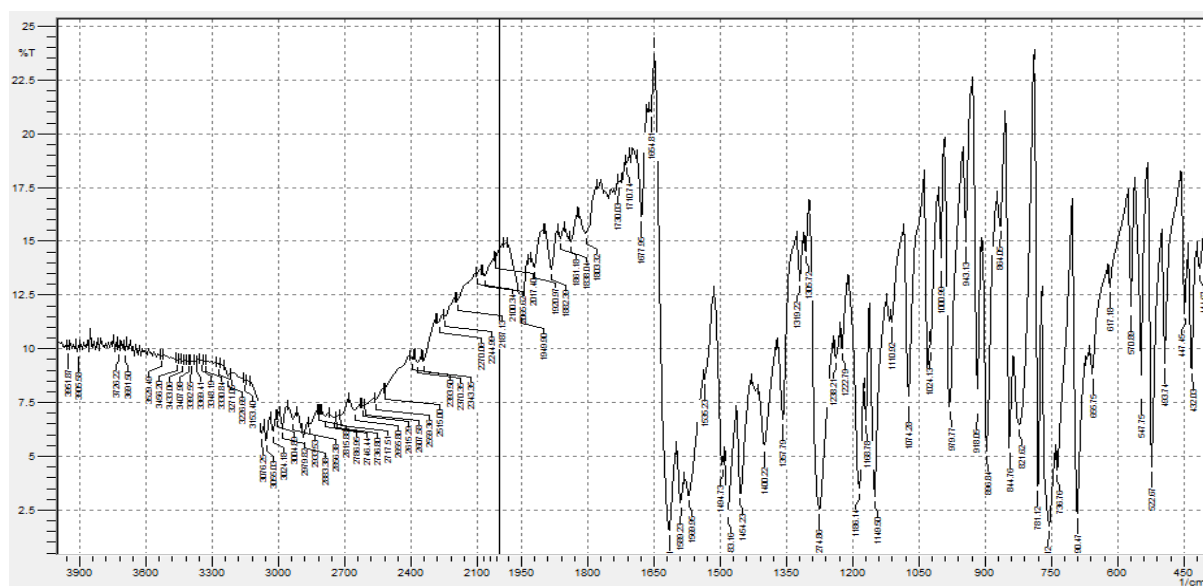


Figure 2.1.1: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidene synthétisé par la méthode verte.

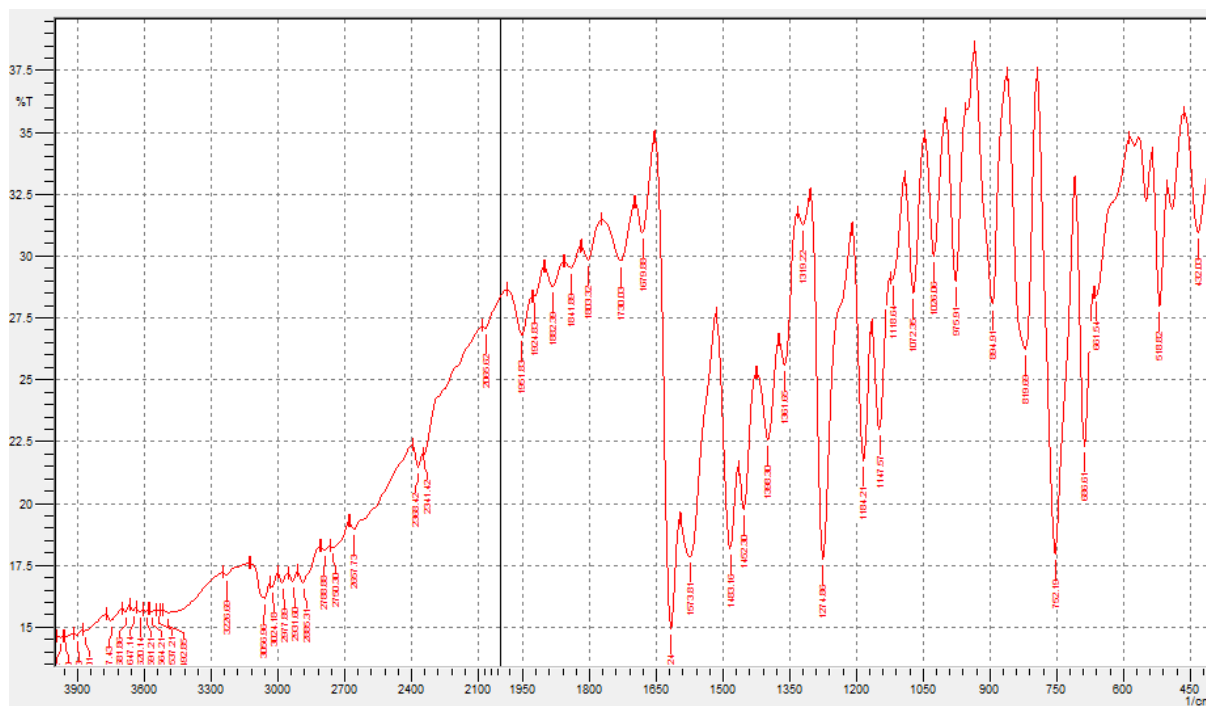


Figure 2.1.5: Spectre infrarouge de l’aniline salicylidene synthétisé par la méthode conventionnelle.

A partir des deux spectres, on remarque que notre base de Schiff présente une bande au voisinage de 3433 cm^{-1} qu’il est correspondant au OH phénolique. La vibration de valence de la double liaison $\text{C}=\text{N}$ est caractérisée par une bande qui est 1614 cm^{-1} .

Outre ces deux fonctions principales, les bandes de faibles intensités observées dans la région $1560 - 1600\text{ cm}^{-1}$ sont causées par les vibrations d’élongation $\text{C} = \text{C}$ du cycle aromatique dans le plan. Les vibrations des liaisons $\text{C}-\text{H}$ dans ces mêmes structures aromatiques sont caractérisées par des bandes relativement intenses au voisinage de 754 cm^{-1} .

2.5.3. Spectroscopie UV

L’étude par absorption UV/Vis de complexe base de Schiff a été conduite sur un spectrophotomètre SHIMADZU UV mini 1201 dans des différents solvants, en utilisant des cuves de quartz de 1cm d’épaisseur entre 250 et 500 nm. Les solvants adéquats pour mener cette étude sont : le DMF (diméthylformamide), l’Ethanol et l’hexane selon la solubilité du complexe. Les spectres électroniques ont été tracés dans l’intervalle de 200 à 600 nm.

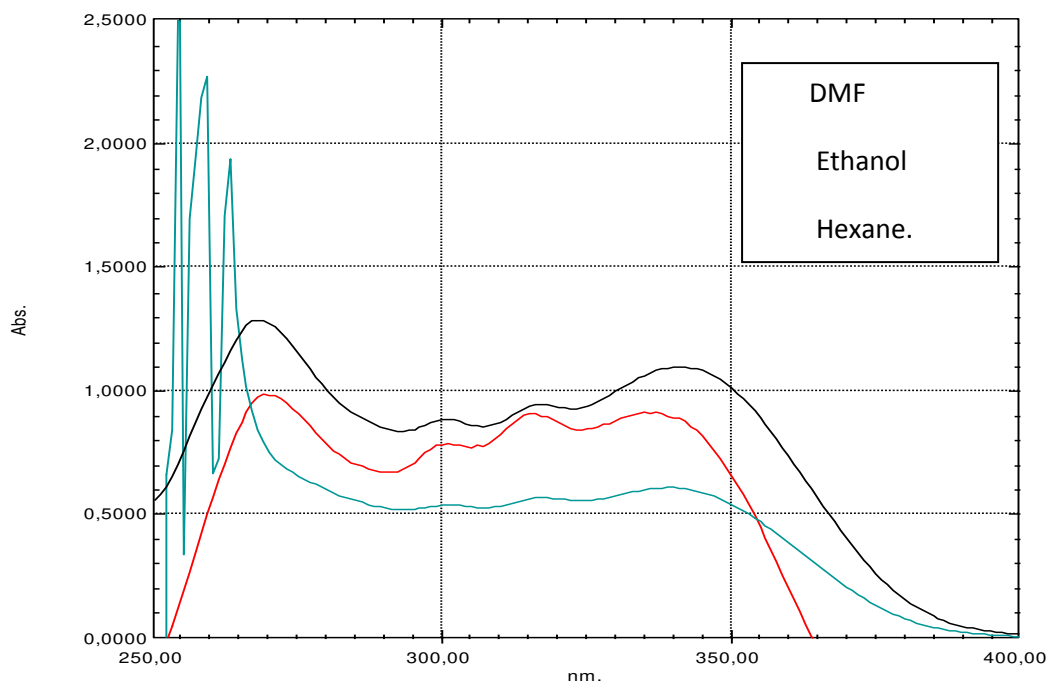


Figure 2.1.6: spectre d'absorption de HSA.

On remarque que le spectre d'adsorption de HSA présente une absorption entre 250-400 nm dans les différents solvants. Le spectre d'absorption de notre substrat réalisé dans des solvants reflète le même mode d'absorption. Alors la forme énolique est présentée quel que soit le solvant utilisé.

CHAPITRE 3 :

ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER XC48 PAR LES BASAS DE SCHIFF

3.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'efficacité d'inhibition, contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M, en utilisant notre base de Schiff synthétisée. Dans notre travail nous avons utilisé la technique : La perte de masse.

La technique a pour but d'étudier différents paramètres qui influent sur l'inhibition de la corrosion en présence de la base de Schiff, notamment la concentration, le temps d'immersion et la température.

3.2. MATÉRIELS ET PRODUITS UTILISÉES

- Un bain marie (Kottermann La brtechnik) a été utilisé pour le maintien de l'inhibiteur à la température désirée.
- Des béchers de 80ml.
- Une tronçonneuse utilisée pour le coupage des échantillons.
- Des papiers abrasifs (Lynx) de granulométrie (Sic#280, Sic#320, Sic#400, Sic#600, Sic#1000) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Une balance de précision (Sertorius BL. 60B).
- **L'acier utilisé :** Les études sont effectuées sur un acier au carbone de type XC48, sa composition chimique, en pourcentage massique, est donnée dans le tableau suivant et sa fiche de technique est présentée dans l'annexe.

Eléments	C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	F	Fe
% massique	0.4179	0.2453	0.7303	0.01607	0.01927	0.0122	0.07875	0.7767	98.0987

Tableau 3. 1: Composition chimique en pourcentage massique des différents constituants de l'acier XC48[1].

- **Inhibiteur utilisé :** le composé testé dans cette étude est l'aniline salicylidene qu'a été synthétisé dans laboratoire de chimie au niveau de département de génie des procédés. L'intervalle des concentrations utilisées pour cet inhibiteur est de 10^{-3} et

$5.10^{-5}M$, cet intervalle de concentration a été déterminé après étude de la solubilité d'inhibiteur dans le milieu corrosif.

- **L'électrolyte** : Notre étude est réalisée en milieu acide chlorhydrique 1 M, préparé à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37 %) de densité 1.19.

3.3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

3.3.1. Méthode par perte de masse (la gravimétrie)

Cette méthode consiste à exposer des échantillons de surface S à un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

La vitesse de corrosion est calculée par la formule suivante :

$$V = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (3.1)$$

$$\Delta m = M_1 - M_2 \quad (3.2)$$

- Δm représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t.
- S est la surface du métal exposée à la solution d'étude.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la masse avant et après immersion dans le milieu corrosif pendant un temps bien précis en présence et en absence d'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$E(\%) = \left[1 - \frac{V}{V^0}\right] \times 100 \quad (3.3)$$

- V^0 la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur,
- V la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

A. Préparation de l'échantillon

L'objectif de cette préparation est d'obtenir une surface plane et une couche d'oxyde reproductible avant chaque essai. Les échantillons sont préparés selon les étapes suivantes :

- Prélèvement d'échantillon à l'aide d'une tronçonneuse, dans ce cas les échantillons sous forme cylindre de dimensions(r ; h).
- Le polissage de l'échantillon est effectué avec du papier abrasifs de granulométrie décroissante (du grain 280 jusqu'à 1000) afin d'obtenir une surface lisse.
- Le rinçage de l'échantillon à l'eau distillée et dégraissés par l'acétone et séchés à l'étuve avant l'immersion.

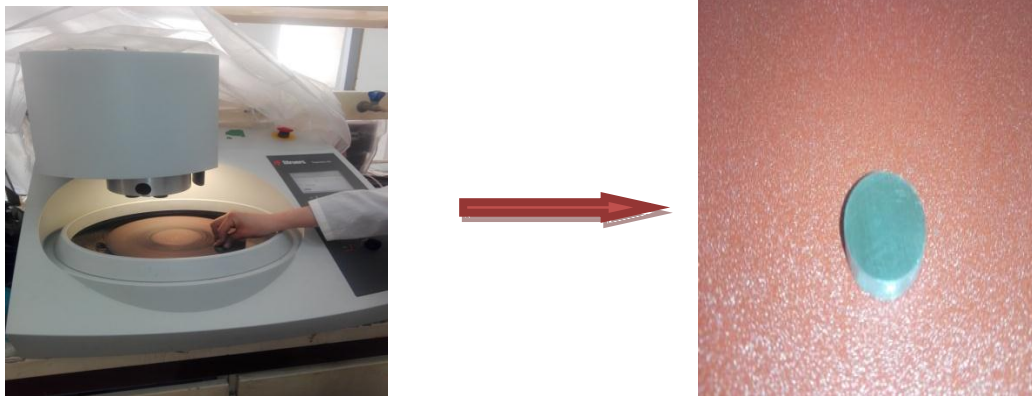


Figure 3. 1. Echantillons après le polissage

B. Protocole

Les essais de perte de masse ont été réalisés dans un bécher de 80ml contenant un volume de 35 ml de solution HCl1M sans et avec inhibiteur. Les échantillons sont fixés avec des pinces en plastique et immergés verticalement dans la solution corrosive, en absence d'agitation, et à température constante. Les essais sont réalisés dans différentes conditions opératoires. La valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.



Figure 3. 2. Position de la pièce métallique dans le montage gravimétrique

3.4. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les réactions redox résultent de l'hétérogénéité structurale et/ou chimique du métal forment un micro-piles de corrosion à sa surface. Ces piles sont constituées de zones anodiques (siège de l'oxydation du métal) et de zones cathodiques (siège de la réduction des oxydants) en contact avec un électrolyte riche en anions agressifs et connectées entre elles par un conducteur électronique (le substrat métallique).

3.4.1. Etude en absence d'inhibiteur

A. L'effet du temps d'immersion

Parmi les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion de l'acier, nous citons le facteur du temps d'immersion, donc pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier à savoir 1h jusqu'à 6h en milieu HCl 1M, les valeurs sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3. 2: La vitesse de corrosion et le temps d'immersion de l'acier dans HCl.

Temps (h)	1	2	3	4	5	6
Vitesse (g /cm ² .h) 10 ³	0,224	0,342	0,491	0,313	0,135	0,070

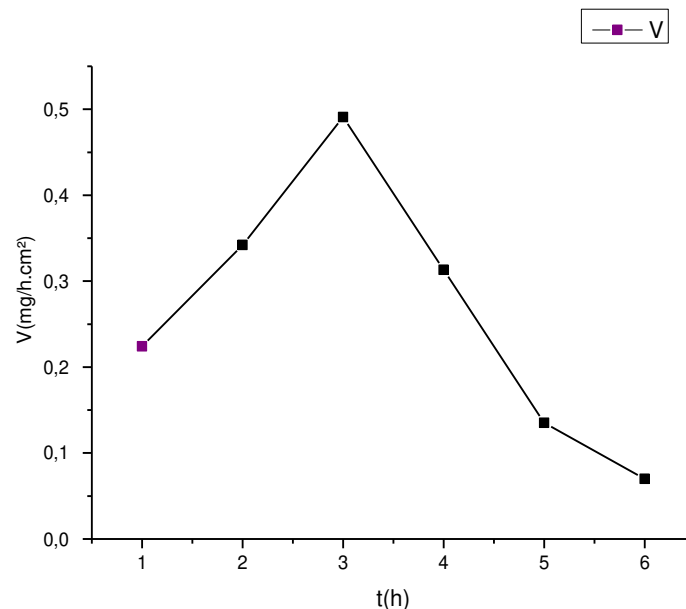


Figure 3. 3: Evolution de la corrosion en fonction du temps dans HCl 1M.

D'après les résultats obtenus, on remarque que la vitesse de corrosion augmente avec le temps d'immersion jusqu'à atteindre une valeur maximale dans 3 h, puis elle commence à se diminuer.

B. L'effet de la température

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente. Cela est représenté dans le tableau ci dessous.

Température (k)	303	313	323
V° (g /cm² .h) 10³	1,528	3,212	8,835

Tableau 3. 3: variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température en milieu HCl

3.4.2. Etude en présence d'inhibiteur

A. L'influence de la concentration de l'inhibiteur et le temps d'immersion

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 3heures, à une température égale à 25°C.

Le tableau (3.4), donnent les valeurs de la vitesse de corrosion (V) et le pourcentage de l'efficacité inhibitrice (E%) calculée par gravimétrie pour les différentes concentrations des inhibiteurs en milieu acide 1M.

C (mole /l)	Vitesse_{moy} (g/cm².h) 10³	E (%)
10 ⁻⁵	0,2542	48,23
5. 10 ⁻⁵	0,2479	49,53
10 ⁻⁴	0,2283	53,52
5. 10 ⁻⁴	0,2052	58,21
10 ⁻³	0,1466	70,14
5.10 ⁻³	0.1112	77,07

Tableau 3. 4. Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la corrosion dans HCL avec addition d'inhibiteur après 3h.

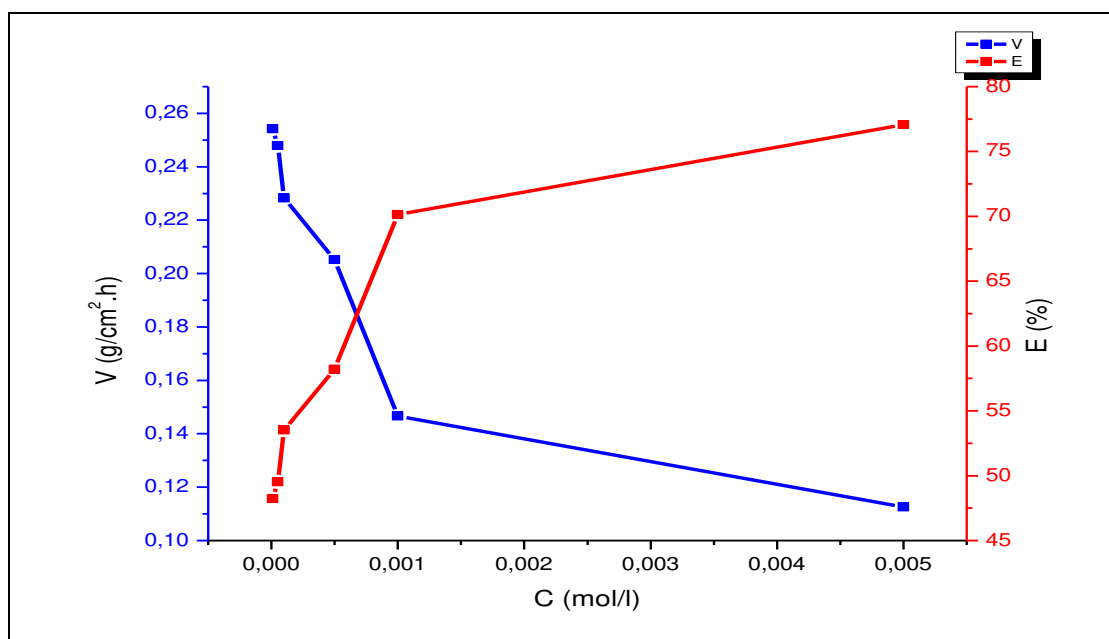


Figure 3. 4: Variation de la vitesse de corrosion et l'évolution de l'efficacité inhibitrice de HSA en milieu HCl 1M après 3h.

L'analyse des résultats obtenus, montre clairement que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur dans la solution, cette diminution est accompagnée d'une augmentation de leur efficacité inhibitrice. La base de Schiff testé présent un bon pouvoir inhibiteur à différentes concentrations et une grande stabilité aussi par rapport aux temps d'immersion 3 h, elle présente une meilleure inhibition pour la concentration 5.10^{-3} mol/l

B. L'influence de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère le phénomène de corrosion, car elle diminue la stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. Cependant cette influence diffère selon le milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau.

Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice, nous avons mené une étude potentiodynamique de l'acier au carbone X48 dans le milieu acide chlorhydrique 1M en absence et en présence d'inhibiteur étudié à différentes concentrations et à différentes températures comprises entre 30°C et 50°C après 3 heure de temps d'immersion, le tableau 3.6, résume l'ensemble des résultats obtenus.

$$\text{Le taux de recouvrement } \theta = \frac{E(\%)}{100}$$



Figure 3. 5. Photos représente les dispositifs Expérimental de la technique de masse perdue

Température K	C (mol /l)	$V_{\text{moy}}(\text{g}/\text{cm}^2.\text{h})$ $\cdot 10^3$	Efficacité %	Θ
303	10^{-5}	0,9416	40,02	0,4002
	$5 \cdot 10^{-5}$	0,8572	43,27	0,4327
	10^{-4}	0,8008	47,91	0,4791
	$5 \cdot 10^{-4}$	0,6294	58,82	0,5882
	10^{-3}	0,6234	59,21	0,5921
	$5 \cdot 10^{-3}$	0,5637	63,12	0,6312
313	10^{-5}	2,4288	24,39	0,2439
	$5 \cdot 10^{-5}$	2,5091	21,890	0,2189
	10^{-4}	2,5001	22,17	0,2217
	$5 \cdot 10^{-4}$	1,719	46,48	0,4648
	10^{-3}	1,5910	50,47	0,5047
	$5 \cdot 10^{-3}$	1,5107	52,97	0,5297
323	10^{-5}	7,1687	18,86	0,1886
	$5 \cdot 10^{-5}$	6,9946	20,83	0,2083
	10^{-4}	6,9557	21,27	0,2127
	$5 \cdot 10^{-4}$	6,3744	27,85	0,2785
	10^{-3}	6,0466	31,56	0,3156
	$5 \cdot 10^{-3}$	5,767	43,72	0,4372

Tableau 3. 5. L'influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCL à différentes concentrations de l'inhibiteur.

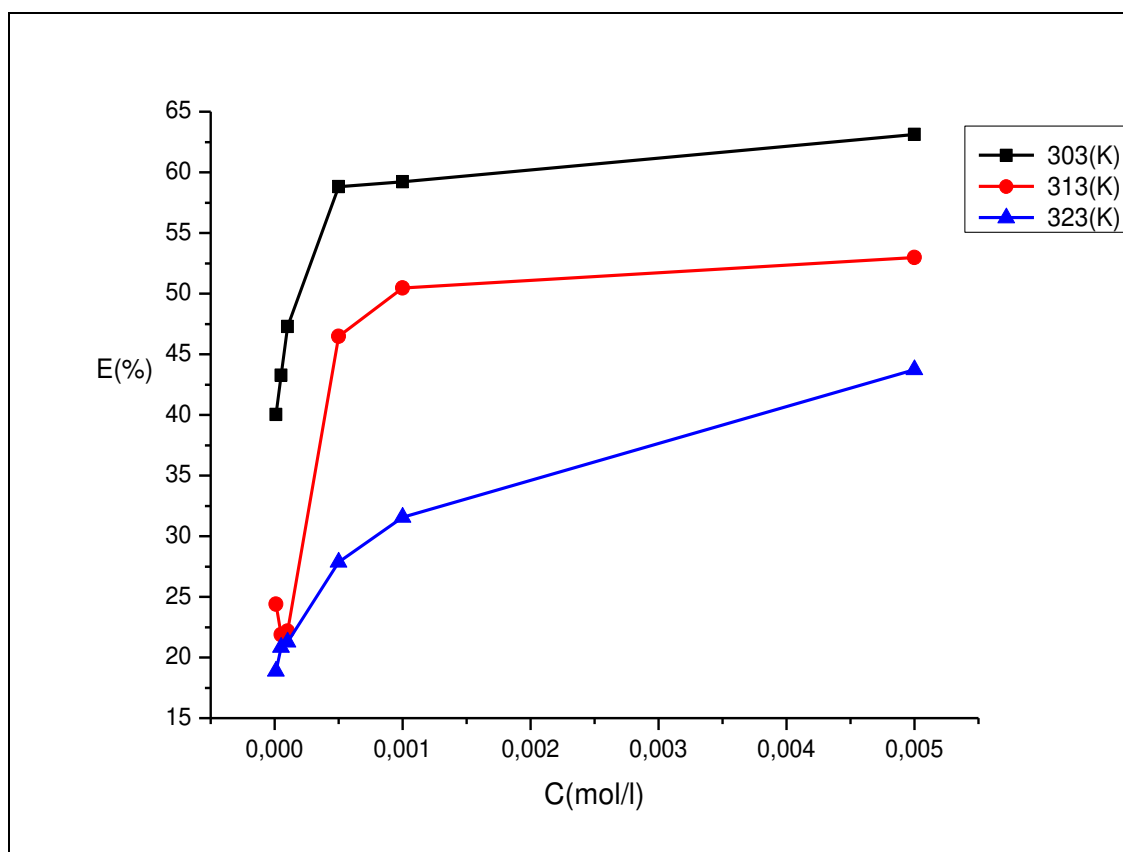


Figure 3. 6: Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration à différentes températures.

Selon les résultats obtenus dans (le tableau 3.6) et (la figure 3.3), on remarque que les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont diminuées avec l'augmentation de la température.

C. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière peut être sous trois formes très connues : l'adsorption physique, la chimisorption et adsorption mixte. Elle dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels nous pouvons citer, la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte.

Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus significative, différents types d'isotherme ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin. Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = kC_{inh} \quad \text{(Isotherme d'adsorption de Langmuir)}$$

$$e^{-2a\theta} = bC_{inh} \quad \text{(Isotherme d'adsorption de Temkin)}$$

$$\ln\left(\frac{\theta}{c(1-\theta)}\right) = \ln k + 2a\theta \quad \text{(Isotherme d'adsorption de Frumkin)}$$

Où :

$$\theta = \frac{E(\%)}{100}$$

a : est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

k : désigne le coefficient d'adsorption.

b : est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations d'inhibiteur obtenues à partir des mesures gravimétriques dans le domaine de température étudiée [30C° - 50C°] (tableau 3.6), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption d'inhibiteur. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

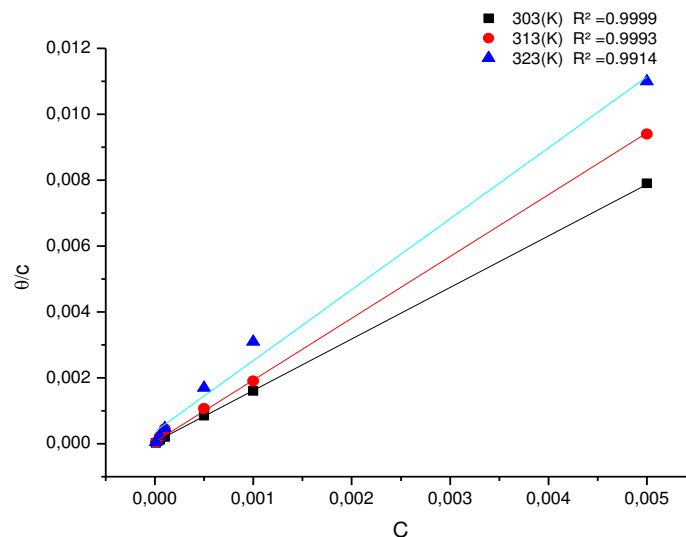


Figure 3. 7: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de l'inhibiteur.

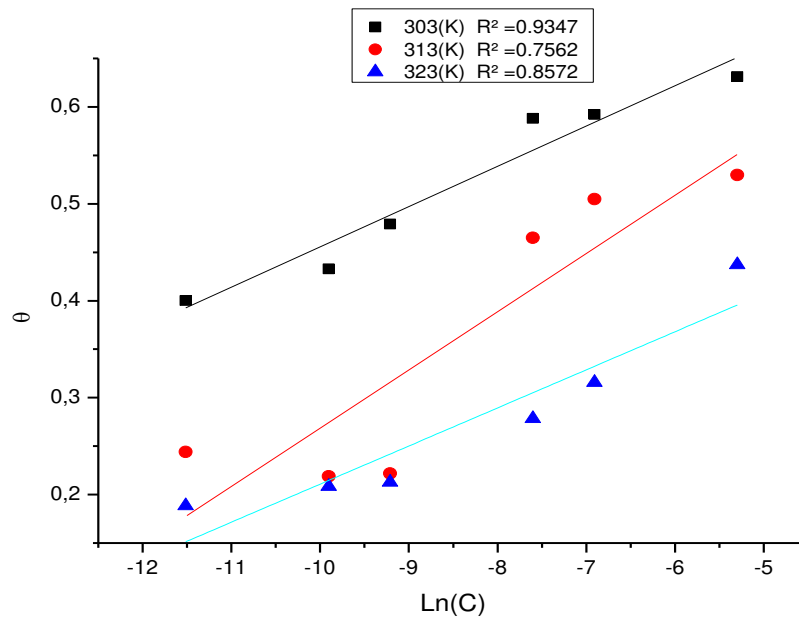


Figure 3. 8: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1 M en présence du HSA à différentes températures.

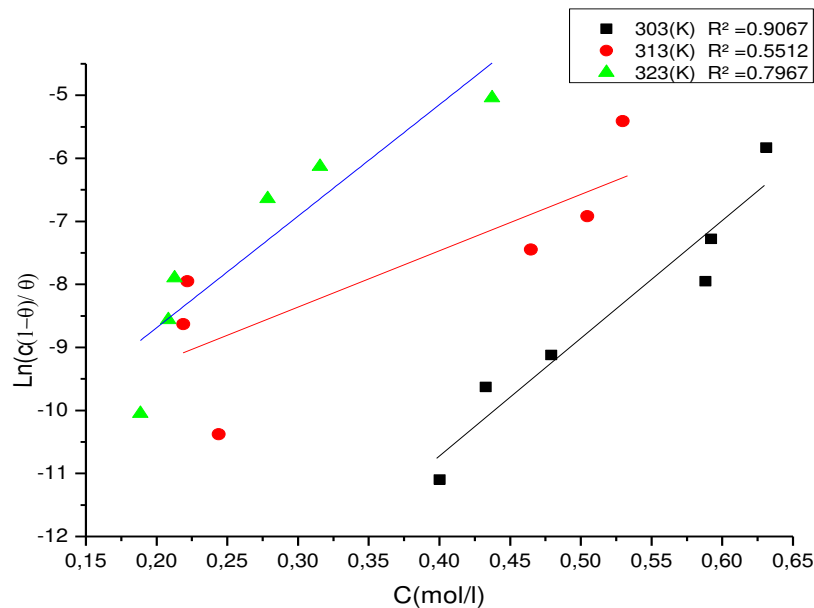


Figure 3. 9: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1 M en présence du HSA à différentes températures.

Selon les graphes précédents, seule la courbe (C/θ) en fonction de la concentration est linéaire car on constate que les coefficients de corrélation linéaire sont proches de 1, cela montre que l'adsorption de notre base de Schiff sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

D. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption

A partir de l'isotherme de Langmuir, on peut calculer la constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} à chaque température.

K_{ads} est lié à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} par l'équation suivante :

$$K_{ads} = \left(\frac{1}{55,5} \right) \cdot e^{\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right)}$$

L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température permet de nous déduire l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) et l'entropie standard d'adsorption (ΔS°_{ads}) par l'équation suivante :

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T \Delta S^\circ_{ads}$$

T(k)	$K_{ads}(l. mol^{-1})$	$\Delta G^\circ_{ad}(kj. mol^{-1})$	$\Delta H^\circ_{ads}(kj. mol^{-1}.k^{-1})$	$\Delta S^\circ_{ads}(kj. mol^{-1})$
303	19463,6215	-34.997	-52.882	-0.059
313	7262,6388	-33.587		
323	5318,1305	-33.799		

Tableau 3. 6 : les valeurs de paramètres thermodynamiques d'adsorption.

En générale si les valeurs de ΔG°_{ads} sont comprises entre -20 et -40 kJ/mol ceci montre que le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier peut se faire selon les deux types d'interactions : adsorption physique et chimique.

L'adsorption physique nous permet de constater que les molécules de l'eau sont remplacées par les molécules de l'inhibiteur au niveau de la surface de l'acier, en revanche, l'adsorption chimique permet de former une liaison covalente entre l'orbitale de l'acier et le doublet libre électrons des atomes de N et O de l'inhibiteur c'est-à-dire formation d'un complexe.

La valeur négative de ΔG°_{ads} indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique.

Le signe négatif de ΔH°_{ads} reflètent la nature exothermique de processus de dissolution de l'acier .si la valeur absolue de ΔH°_{ads} est proche de 100 kJ/mol donc c'est un processus de chimisorption, alors que la valeur de ΔH°_{ads} est inférieure à 40 kJ/mol pour le processus physisorption.

D'après la littérature et les résultats obtenue dans le tableau(3.7), on trouve que les valeurs de ΔG°_{ads} sont proche à -40 kj/mol et la valeur absolue de ΔH°_{ads} est proche de 100

kJ/mol donc le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur HSA sur la surface de l'acier XC48 dans HCL 1M c'est un processus de chimisorption.

3.5. CONCLUSION

Le travail que nous réalisé dans ce chapitre a porté sur l'étude de l'efficacité inhibitrice de HSA sur la corrosion de l'acier au carbone X48. Les résultats obtenus par la gravimétrie montrent clairement que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur attendre une valeur de 77.07% pour une concentration égale à 5.10^{-3} mol/l, donc on peut dire que l'HSA, a une bonne action inhibitrice vis à vie de la corrosion de l'acier.

L'enthalpie libre d'adsorption ΔG°_{ads} est un paramètre important dans la détermination de la nature de l'adsorption. Les valeurs de ΔG°_{ads} et ΔH°_{ads} montre que ce composé peut adsorber chimiquement sur la surface de l'acier.

CHAPITRE 3 :

ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER XC48 PAR LES BASAS DE SCHIFF

4. 1. INTRODUCTION

L'étude des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. En fait, ces effets peuvent être intégrés par les méthodes sophistiquées Post Hartree-Fock qui, malheureusement conduit à un formalisme lourd et limité par la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (en anglais Density Functionnal Theory) a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

Le présent travail a pour objectif d'étudier la structure moléculaire et électronique de l'HSA (voir figure 4.1.) afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ce composé et leur efficacité inhibitrice (%EI).

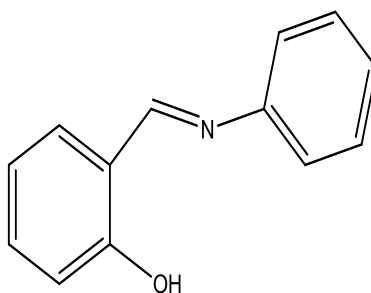


Figure 4. 1: Structure moléculaire d'inhibiteur étudié (HSA).

4.2. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

La théorie de la densité fonctionnelle est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a permis de prédire avec précision l'efficacité d'inhibition des inhibiteurs de corrosion sur la base des interactions électroniques et les propriétés moléculaires. Elle met aussi en évidence les sites d'adsorption et par conséquent la réactivité des inhibiteurs. La DFT a été prouvé que les

efficacités d'inhibition de la corrosion et la réactivité chimique globale se rapportent à l'énergie totale, E_{HOMO} , E_{LUMO} , l'énergie du gap, le moment dipolaire (μ), l'électronégativité, la dureté globale, la mollesse et la fraction d'électrons transférés de la molécule inhibitrice à l'atome métallique. Il est à noter que le fragment proton s'adsorbe plus fortement sur la surface métallique que la structure neutre.

4.3. CODES DE DFT

Un code de DFT est caractérisé par :

- Ses conditions aux limites (périodiques ou non).
- Le traitement des électrons de cœur (pseudo-potentiel ou tous électrons).
- Les bases des fonctions d'onde.
- L'expression du terme d'échange- corrélation utilisé

4.4. LES ENERGIE DES ORBITALES HOMO ET LUMO ET LE MOMENT DIPOLAIRE (μ)

L'énergie orbitale moléculaire la plus élevée HOMO et la plus faible énergie orbitale moléculaire inoccupée LUMO sont des paramètres chimiques quantiques très populaires. Ces orbitales généralement appelées orbitales frontières ; déterminent la manière dont la molécule interagit avec les autres espèces. L'HOMO est l'orbitale qui pourrait agir en tant que donneur des électrons. La LUMO est l'orbitale agir comme accepteur des électrons. Une revue de littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales des atomes superficiels du métal.

Des relations similaires ont été retrouvées entre la vitesse de corrosion et l'énergie de bande (le gap), ΔE , ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$). Le concept de dureté d'activation a également été défini sur la base de l'écart énergétique ΔE . La définition qualitative de la dureté étroitement liée à la polarisabilité, car une diminution de l'intervalle d'énergie conduit habituellement à une polarisation plus facile de la molécule.

Les indices chimiques quantiques tels que : E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE et le moment dipolaire(μ) ont été calculés pour chacun des inhibiteurs et sont regroupés dans le tableau 4.1.

Tableau 4. 1: Les indices chimiques quantiques de HSA.

Inhibiteur	E_{tot} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (Deby)
HSA	-17197.3145	-5.71466	-1.46914	4.2455	3.0122

Généralement, une grande valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptant d'électrons et possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas, et par conséquent un pouvoir inhibiteur important.

L'écart énergétique de notre base de Schiff est minimum a une valeur faible par rapport au fer (2.13 eV), ce qui facilite son adsorption à la surface métallique en augmente son efficacité inhibitrice.

Le moment dipolaire (μ) est un indicateur de distribution électronique dans une molécule et constitue une des propriétés utilisées pour discuter et rationaliser une structure moléculaire. Une valeur élevée du moment dipolaire se traduit par une efficacité inhibitrice importante.

Bien que la littérature ne rapporte pas suffisamment de preuves sur la corrélation entre le moment dipolaire et l'efficacité inhibitrice, de nombreux chercheurs ont soutenu l'idée que l'adsorption des composés polaires, ayant des moments dipolaires élevés par rapport à celui de l'eau (1.85D), est plus grande à la surface métallique, ce qui augmente leur pouvoir inhibiteur.

4.5. LES CHARGES DE MULLIKEN ET LES ORBITALES MOLÉCULAIRES HOMO ET LUMO

Afin de déterminer les sites actifs de la molécule inhibitrice, la charge atomique et la distribution des orbitales moléculaires frontières ont été évaluées. La structure moléculaire optimisée ainsi que la répartition de la densité HOMO et LUMO d'inhibiteur étudié sont représentés dans la figures suivantes.

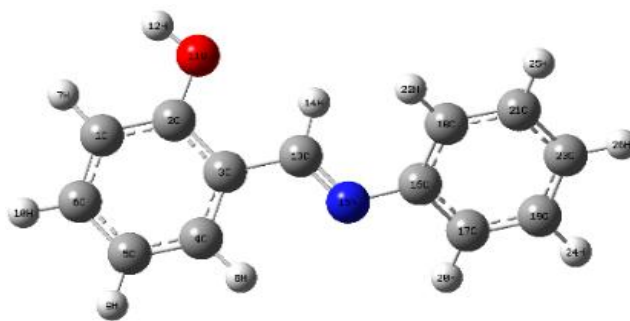


Figure 4.2 : Structure optimisée de notre base de Schiff.

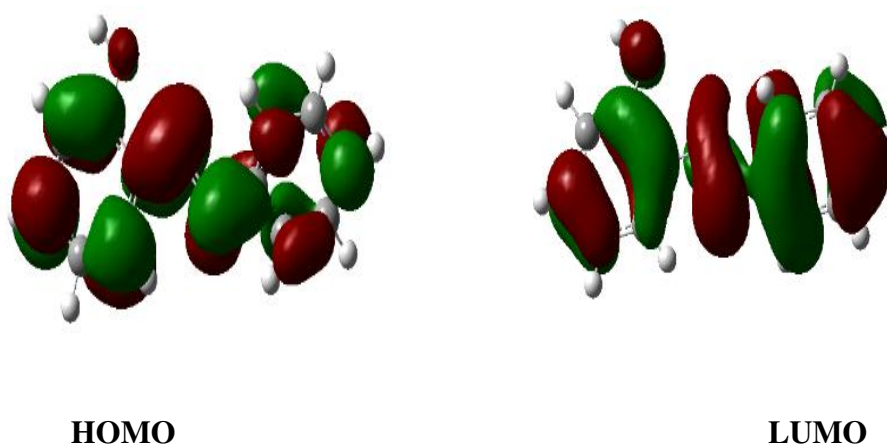


Figure 4.3 : les orbitales moléculaires HOMO et LUMO de notre base de Schiff.

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

Les charges de Mulliken des atomes de notre base de Schiff ont été représentées dans la figure 4.4.

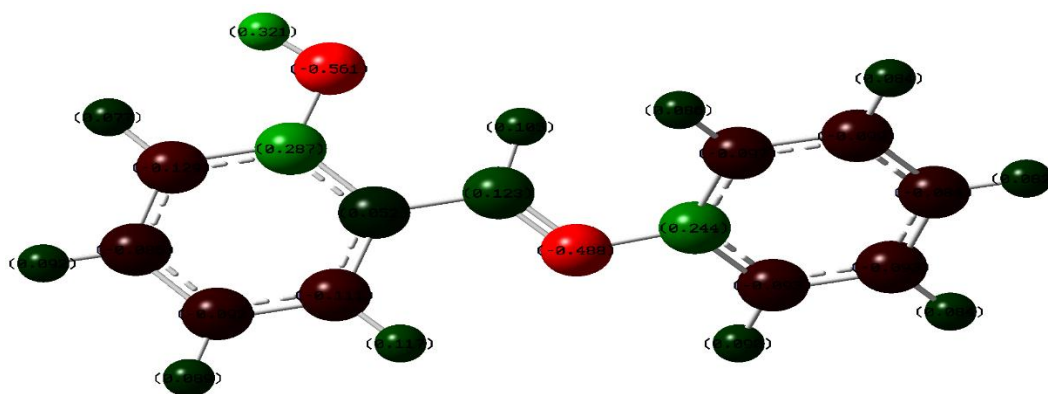


Figure 4. 4 :Les charges de Mulliken du HSA.

L'examen de ces résultats montre que tous les hétéroatomes ont des charges négatives avec une densité électronique élevée. Ces atomes se comportent donc comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface du fer. À partir des valeurs, il est possible d'observer que tous les atomes d'azote et d'oxygène présentent un excès considérable de charge négative, ceci montre que ces atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption de fer. En conséquence, l'utilisation de ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion.

CONCLUSION GENERALE ^

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail que nous avons réalisé dans cette mémoire s'articule autour de deux étapes consécutives.

Dans la première étape nous avons synthétisé et caractérisé un nouveau composé base de Schiff par des méthodes simples. La réalisation de présent travail de deuxième chapitre nous a permis d'aboutir aux réalisations que nous résumons dans ce qui suit :

- Développer nos compétences en matière de synthèse de complexes bases de Schiff par une nouvelle méthode simple basée sur le remplacement du catalyseur acide par un catalyseur naturel (jus de citron).
- Apprendre et maîtriser les méthodes d'analyse physicochimiques telles que l'infrarouge, l'UV-visible et point de fusion. Lors de la mise en œuvre de ces techniques d'analyse, nous avons pu mettre en évidence les structures des composés synthétisés.

La deuxième étape concernant à l'application de cette base de Schiff dans le domaine de la corrosion, notre choix à été porté sur la corrosion de l'acier au carbone X48. La détermination de l'efficacité inhibitrice de l' HSA a été réalisée par des méthodes gravimétriques. Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire d'inhibiteur étudié a été établie. La géométrie de molécule d'inhibiteur a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory).

Cette étude a conduit aux résultats suivants :

- L'HSA est un inhibiteur très efficace pour l'acier XC48 en milieux acides, même à très faible concentration.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre une valeur maximale à $5.10^{-3}M$.
- L'adsorption de ce inhibiteur sur la surface de l'acier XC48 en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir, les données thermodynamiques du processus d'adsorption qui ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption montrent une adsorption chimique sur la surface métallique dans l'acide HCl.

Les résultats obtenus permettent par ailleurs de dégager des perspectives nouvelles visant :

- L'étude du pouvoir inhibiteur de l'HSA dans d'autres milieux agressifs, alcalins et neutres, ainsi que sur d'autres métaux tels que le cuivre, l'aluminium ...

CONCLUSION GÉNÉRALE

- Fait appel aux d'autres méthode d'étude tels que les méthodes électrochimiques transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique) et quasi-stationnaires (polarisation linéaire et potentiodynamique).
- La caractérisation de la surface des métaux par d'autres méthodes comme la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

Bibliographie

- [1] : **Migahed, M.A.**, “Electrochemical investigation of the corrosion behaviour of mild steel in 2M HCl solution in presence of 1-dodecyl-4-methoxy pyridinium bromide”, *Materials Chemistry and Physics*, V.93, (2005), 48–53.
- [2] : **S. Granese, B. Rosales**, 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras, India, 3, 1987, 2733.
- [3] : **I. Obot, N. Obi-Egbedi**, *Corros. Sci.* 52 (2010)198 -204.
- [4] :**E. Meresht, T. Farahani, J. Neshati**, *Corros. Sci.* 54 (2012) 36-44.
- [5] :**E. Machnikova, K. Whitmire, N. Hackerman**, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 6024-6032.
- [6]: **C. Lee, W. Yang, R.G. Parr**, *Phys. Rev.*, B37 (1988) 785.
- [7]: **M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucciand G. Petersson**, *Gaussian 09, Revision A. 1*, Gaussian Inc., Wallingford, CT., (2009).
- [8]: **R. Dennington, T. Keith, J. Millam**, *GaussView*, Shawnee Mission, KS: Semi-chem, Inc., (2009).
- [9]: **landolt, Dieter**. *corrosion et chimie de surfaces des métaux* . 1993,1997.
- [10]: **amel, games**. *synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice et biologique des dirévés du 4,4'-diaminobibebzyl et de leurs complexes métalliques*. sétif : université ferhat abbas, 2017.
- [11]: **saida, Mozali**. *synthèse et application de nouveaux ligands bases de schiff et leur complexes métalilliques comme inhibiteur de corrosion* . sétif : université Ferhat Abbas, 2018.
- [12]: **Sarah, Coudjil Fadila et Zaitri**. *Utilisation des huiles essentielles de plante comme inhibiteurs de corrosion de l'acier dans le milieu acide* . BEDJAIA : université A.MIRA, 2020.
- [13]: **J.Talbot, G.Daouin et**. *etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. PREMIERE PARTIE. GENERALITES SUR LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES*. s.l. : le lait, INRA Edition, 1971.
- [14]: **LAPUERTA, Sandrine**. *Etude de la corrosion du fer à la l'interface de différents milieux (eau, air) soumis à l'irradiation de protons*. lyon : université Claude Bernard, 2005.
- [15]: **linda, TOUKALI**. *corrosion et inhibition des puits et collectes pétroliers*. sétif : université Ferhat Abbas, 2018.
- [16]: **CONSTANTIN, florina**. *etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisées dans les liquides de refroidissement*. lyon : institutbnational des sciences appliquées de lyon-france, 2011.

[17]: **BERANGER, sylvain ADISION et gérard.** anticorrosion et durabilité dans le bâtiment .génie civil et les ouvrage industriels . Romand : s.n., 2010.

[18]: **Nakarin, SRISUWAN.** propriétés inhibiteuses d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone. s.l. : Institut Carnot CIRIMAT, 2008.

[19]: **lilia, bouzidi.** Synthèse, caractérisations structurale et application des ligands et complexes base de schiff comme inhibiteur de corrosion. sétif : université Ferhat Abbas, 2019.

[20]: **Bouali, Imane.** Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellairesfonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications. Thèse doctorat. université de Lorraine, Nancy. 2018. Nancy : université de Lorraine, Nancy. , 2018.

[21]: **CHAKRI, sara.** Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique. s.l. : Université Pierre et Marie Curie, 2015.

[22]: **belhadj, nadra.** Synthèses et caractérisation de nouvelles bases de schiff et de leurs complexes avec les métaux de transition : application dans la protection contre la corrosion des aciers destinés à la construction. sétif : Université Ferhat abbas, 2017.

[23]: **Ladouani, HAYAT Brahim.** Inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène. Constantine : Université Mentouri , 2011.

[24]: **KELLOU, farifda KERKOUCHE épse.** Résistance à la corrosion d'une série d'alliage Fe-xTi-Yc en milieu acide . corrélation microstructure-comportement électrochimique. s.l. : Univercité HOUARI BOUMEDIENE, 2008.

[25]: **BILEL, MEZHOUD.** SYNTHESE DES INHIBITEURS CONTRE LA CORROSION DES ACIERS.mémoire magistère. s.l. : UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2011.

[26]: **BENTISS, Fouad.** SYNTHESSES ET ETUDES PHYSICOCHEMIQUES DES INHIBITEURS ORGANIQUES DE CORROSION EN MILIEU ACIDE. . s.l. : Fouad BENTISS. SYNTHESSES ET ETUDES PHYSICOCHEMIQUES DES INHIBITEURS ORG Ecole Supérieure de Chimie de Lille (EN.S.C.L.), 1999.

[27]: **B.Normand, N.Pébère, C. Richard, M. Wery.** Prévention et lutte contre la corrosion. Romand : s.n., 2004.

[28]: **HANANE, HAMANI.** Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff. . s.l. : UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF-1., 2015.

[29]: **Mahmoud, FERHAT.** Tenue à la corrosion en milieu aéré d'une série d'alliages de fer du système Fe-C-Cu, Efficacité Inhibitrice d'une molécule organique en milieu H₂SO₄ 1N. s.l. : Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, 2015.

[30]: **ILHEM, KAABI.** Tenue à la corrosion en milieu aéré d'une série d'alliage de fer du système Fe-C-Cu. Efficacité Inhibitrice d'une molécule organique en milieu H₂SO₄1N. s.l. : UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF1, 2015.

[31]: **KELLOU, Farida KERKOUCHE épouse.** Résistance à la corrosion d'une série d'alliages Fe-xTi-Yc en milieu acide. Corrosion microstructure-comportement électrochimique. s.l. : UNIVERSITE HOUARI BOUMEDIENE, 2018.

[32]: **HOQUE, Asif Iqbal et Farhan.** Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of Schiff Base Ligand-Derived from Amoxicillin and Benzaldehyde. s.l. : Bangladesh Pharmaceutical Journal 19(2), 2016. 211-214, 2016.

[33]: **Vimal Patel, Pranav Trivedi, Hardik Gohel, Disha Hhetani.** synthèse et caractérisation de la base de schiff de la p-chloro aniline et de leurs complexes métalliques et leur évaluation de l'activité antibactérienne. s.l. : Int. J. Pharmacie, Biol. Chem 3,999-1003, 2014.

[34]: **Mesbah, . Mounira.** Synthèse, Caractérisation et Application Biologique de Nouveaux Ligands Bases de Schiff et Leurs Complexes métalliques. s.l. : .UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS–SÉTIF-1.

[35]: **Kamel Mokhnache, Ahlem Karbab et Nourddine Charef.** Schiff Bases : classification and applications . sétif : Université Ferhat Abbas, 2020.

[36]: **Samia, Boudergua.** Synthèse, caractérisation et étude des propriétés antibactériennes des bases de Schiff à base de 2-amino-5-nitro-phénols. Khemis Miliana : Université Djilali Bounaâma , 2016.

[37]: **ANEELA WAHAB*, SYED SAJJAD HAIDER, IFFAT MAHMOOD, TALAT MAHMOOD, SIKANDAR KHAN SHERWANI AND SANDALEEN KANWAL.** SYNTHESIS OF SCHIFF BASES FROM NATURAL PRODUCTS AND THEIR REMARKABLE ANTIMICROBIAL AND ANTIOXIDANT ACTIVITY. : University of Arts, Science and Technology, Gulshan-e-Iqbal, Karachi, Pakistan, 2014.

[38]: **Yousef, BELLAL.** synthèse et caractérisation physicochimique de bases de schiff : application dans la protection contre la corrosion des armatures du béton. S2TIF : université Ferhat ABBAS, 2019.

[39]: **YOUCEF zidane.** élaboration de nouveaux matériaux d'électrode à base de polymères conducteurs et de complexes manganèse-base de schiff .UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 , 2014.

[40]: **ALOUACHE, Amina.** Synthèse, caractérisation et étude électrochimique de nouvelles structures bases de Schiff bidentates et leurs complexes - Identification par rayons-X . s.l. : UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 , 2019.

[41] : A. Musa, R. Jalgham, A. Mohamad, Corros. Sci. 56 (2012) 176–183.

[42]: F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, Corros. Sci.42 (2002) 127-146.

[43] : G. Moretti, F. Guidi, G. Grion, Corros. Sci. 46 (2004) 387–403.

[44]: D. Özkır, K. Kayakırılmaz, E. Bayol, A. Gürten, F. Kandemirli, Corros. Sci. 56 (2012) 143 152.