



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

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

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Génie Environnement

**ETUDE DE L'EFFICACITE INHIBITRICE  
D'UNE NOUVELLE BASE DE SCHIFF  
SYNTHETISEE VIS-A-VIS DE LA  
CORROSION DE L'ACIER**

Présentée par :

**MAIZI Noura**

Encadrée par :

**Dr. HADJEB DJELLAB Rihana**

**Année universitaire 2020/2021.**

# Remerciements

Aux termes de ce mémoire, je tiens à exprimer mes remerciements au bon « DIEU » qui m'a entouré de sa bienveillance et m'a renforcé avec le courage et la force pour avoir enfin mené à bien ce travail.

Je tiens à remercier ma promotrice Mme. HADJEB DJELLAB Rihana pour sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils dans la correction de ce mémoire.

Sans oublier aussi à remercier les membres du jury pour leur présence, pour leur lecture attentive de ce mémoire, ainsi que pour les remarques qu'ils nous adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer ce travail. Ainsi mes enseignants de département Génie des Procédés, espérant que vous allez voir, dans ce manuscrit, les fruits du dévouement avec lequel vous avez fait preuve durant les enseignements que vous m'avez prodigué.

Ce mémoire n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien actif des membres de ma famille, surtout mes parents qu'ils m'ont toujours encouragés moralement et matériellement et à qui on tient à les remercier.

Enfin je tiens à exprimer vivement mes remerciements avec une profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à sa réalisation, car un projet ne peut pas être le fruit d'une seule personne.



## *DEDICACES*

*Je dédie modestement ce travail à :*

*À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour,  
leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de  
mes études,*

*À Mes chères sœurs : Mira, Djamila, Hafida, Horiya et  
Khayrora et Mes frères pour leur encouragements  
permanents, et leur soutien moral,*

*À mes amies : El alia, Amina, Fahima, Nour, Amel, Ida et  
Rafika*

*A tous ceux que j'aime.*

**NOURA**

## ملخص

تم تكريس هذا العمل ، في البداية ، لتركييب وتوصيف قواعد المركبات العضوية الجديدة لشيف ، وهي 1،3-مكرر (2 هيدروكسي بنزليدين ثيوريا) (يجند 1) و 1،3-مكرر (2 هيدروكسي بنزليدين يوريا) (يجند 2). ويتكون الجزء الثاني من دراسة تثبيط تآكل فولاذ XC48 في وسط حمضي بهذين المركبين العضويين باستخدام قياس الجاذبية. تم فحص تأثير تركيز وقت الغمر ودرجة الحرارة وتم توضيح طريقة امتزاز هذه المثبطات على سطح المعدن من خلال تخصيص متساوي الحرارة المناسب وتحديد الكميات الديناميكية الحرارية المقابلة. تُظهر الحسابات الكمومية التي يتم إجراؤها بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية ونمذجة واجهة التفاعل التي تتم معالجتها بواسطة المحاكاة الديناميكية ارتباطاً أفضل بالنتائج التجريبية لسلسلتي المركبات المدروسة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها وجود اتفاق مرضٍ للغاية بين الطرق الكهروكيميائية وطريقة الجاذبية المستخدمة.

**الكلمات الدالة :** قاعدة شيف ، فولاذ ، تآكل ، مانع ، طريقة DFT.

## Résumé

Ce travail est consacré, dans un premier temps, à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux composés organiques bases de Schiff, à savoir le 1,3- bis( 2 hydroxy benzylidène thiourée) (ligand 1) et 1,3- bis( 2 hydroxy benzylidène urée) (ligand 2). Et la seconde partie consiste à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide par ces deux composés organiques en utilisant la gravimétrie. L'influence de la concentration du temps d'immersion et de la température ont été examinées et le mode d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface du métal a été mis en évidence en lui assignant l'isotherme appropriée et en déterminant les grandeurs thermodynamiques correspondantes. Les calculs quantiques effectués par la théorie de la fonctionnelle de densité et la modélisation de l'interface d'interaction traitée par la simulation dynamique montrent une meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux pour les deux séries des composés étudiées. Les résultats obtenus montrent un accord très satisfaisant entre les méthodes électrochimiques et gravimétriques utilisées.

**Mots clés :** Base de Schiff, Acier, corrosion, inhibiteur, méthode DFT.

## **Abstract**

This work is devoted, initially, to the synthesis and the characterization of new organic compounds bases of Schiff, namely the 1,3- bis (2 hydroxy benzylidene thiourea) (ligand 1) and 1,3- bis ( 2 hydroxy benzylidene urea) (ligand 2). And the second part consists in studying the inhibition of corrosion of XC48 steel in an acidic medium by these two organic compounds using gravimetry. The influence of the concentration of the immersion time and the temperature were examined and the mode of adsorption of these inhibitors on the surface of the metal was demonstrated by assigning it the appropriate isotherm and by determining the thermodynamic quantities. corresponding. The quantum calculations performed by the density functional theory and the modeling of the interaction interface processed by dynamic simulation show a better correlation with the experimental results for the two series of compounds studied. The results obtained show a very satisfactory agreement between the electrochemical and gravimetric methods used.

**Keywords :** Schiff base, Steel, corrosion, inhibitor, method DFT.

# *Sommaire*

# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>CHAPIRE01</b> RAPPELS THEORIQUES ET ETUDE BIBIOGRAPHIQUE .....	1
1.1.INTRODUCTION.....	3
1.2. GENERALITES SUR LA CORROSION.....	3
1.2.1.Définition .....	3
1.2.2. Les type de corrosion .....	3
1.2.3.Les formes de la corrosion .....	4
1.2.4. Les facteurs de la corrosion .....	7
1.2.5.Protection contre la corrosion .....	7
1.3. INHIBITION DE LA CORROSION .....	9
1.3.1.Définition et propriétés .....	9
1.3.2.Les classes d'inhibiteur .....	10
1.3.3. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur .....	11
a. Isothermes d'adsorption .....	11
b. Types d'adsorption .....	12
1.4.GENERALITES SUR LES BASES DE SCHIFF.....	13
1.4.1.Définition.....	13
1.4.2. Classification des bases de schiff .....	14
a. Base de Schiff monodenté .....	14
b. Base de Schiff bidenté .....	14
c. Base de Schiff tridenté.....	15
d. Base de Schiff tétradenté .....	16
e. Base de Schiff pentadenté.....	16
1.4. 3.Quelques applications des bases de Schiff .....	17
1.5. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES BASES DE SCHIFF UTILISEES COMME INHIBITEURS DE CORROSION EN MILIEU ACIDE.....	18
<b>CHAPITRE02</b> SYNTHESE ET CARACTERISATION DES BASES DE SCHIFF .....	20
2.1. INTRODUCTION.....	20
2.2. PARTIE EXPERIMENTALE.....	20
2.2.1. Synthèse des bases de Schiff .....	20
2.2.1.1.Synthèse conventionnelle.....	21
2.2.1.1.La synthèse verte.....	22
2.2.2.Techniques de caractérisation.....	23
2.2.2.1. Point de fusion .....	23
2.2.2.2. Spectroscopie infrarouge .....	24
2.2.2.3. Spectroscopie ultra-violette .....	24

2.3. RESULTATS ET DISCUSSION.....	25
2.3.1.Synthèse et caractérisations physicochimiques des bases de Schiff.....	25
2.3.2.Spectroscopie infrarouge .....	27
2.2.3. Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique .....	30
<b>CHAPITRE 03 ETUDE DE L’INHIBITION DE LA CORROSION DE L’ACIER XC48 PAR LES BASES DE SCHIFF.....</b>	<b>32</b>
3.1. INTRODUCTION.....	32
3.2. METHODES D’ETUDE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES .....	32
3.2.1. Méthodes d’étude (la gravimétrie) .....	32
A. Calcul de la vitesse de corrosion .....	32
B. Calcul de l’efficacité inhibitrice .....	33
3.2.2.Conditions expérimentales .....	33
3.2.2.1.Matériau étudié .....	33
3.2.2.2.Matériels employés dans les tests gravimétriques .....	33
3.2.2.3. Préparation de surface de l’échantillon.....	34
3.2.2.4.Milieu agressif .....	34
3.2.2.5.Inhibiteur utilisé .....	34
3.2.2.6.Procédure .....	34
3.3. RESULTATS ET DISCUSSION.....	36
3.3.1.Mesures gravimétriques.....	36
3.3.1.1.Etude en absence d’inhibiteur.....	36
3.3.1.2.Étude en présence d’inhibiteur.....	37
3.2.2. Isotherme d’adsorption .....	42
3.3 CONCLUSION .....	49
<b>CHAPITRE04                   OPTIMISATION DE LA CORROLATION ENTRE EFFICACITE INHIBITRICE ET STRUCTURE MOLECULAIRE .....</b>	<b>50</b>
4.1. INTRODUCTION.....	51
4.2. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT).....	51
4.2.1.Les paramètres quantiques calculés par la méthode DFT .....	52
4.2.2. Les charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO .....	54
4.3. SIMULATION DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE (MDS).....	56
4.3.1.Configurations d’adsorption entre les inhibiteurs étudiés et la surface du Fe(110) ....	57
Conclusion générale .....	59
Référence bibliographique	
L’ANNEXE.	

# *Listes des figures*

## Listes des figures

<b>Figure 1.1</b> : figure présente la corrosion uniforme.....	4
<b>Figure 1.2</b> : figure présente la corrosion galvanique.....	5
<b>Figure 1.3</b> : figure présente la corrosion par piqure. ....	5
<b>Figure 1.4</b> : figure présente lacorrosion sous contrainte. ....	6
<b>Figure 1.5</b> : figure présente la corrosion par crevasses. ....	6
<b>Figure 1.6</b> : Méthode à courant imposé.....	8
<b>Figure 1.7</b> : Méthode à anode sacrificielle. ....	8
<b>Figure 1.8</b> : Organigrammes de classes des inhibiteurs de corrosion. ....	11
<b>Figure 1.9</b> : La réaction de formation des imines.....	13
<b>Figure 1.10</b> : Réaction de formation d'une base de Schiff monodenté.....	14
<b>Figure 1.11</b> : Exemples d'une base de Schiff bidenté.....	14
<b>Figure 1.12</b> : Exemple de base de Schiff bidenté N,O donneurs. ....	15
<b>Figure 1.13</b> : Exemple de Base de Schiff tridenté (ONO donneurs).....	15
<b>Figure 1.14</b> : Exemple de base de Schiff tridenté (NON donneurs). ....	15
<b>Figure 1.15</b> : Exemple d'une base de Schiff tétradenté (NNOO donneurs). ....	16
<b>Figure 1.16</b> : Exemple de base de Schiff tétradenté (NNNO donneurs).....	16
<b>Figure 1.17</b> : Base de Schiff pentadentate (N 2O 3donneurs).....	17
<b>Figure 1.18</b> : Base de Schiff pentadentate (N 3O 2donneurs).....	17
<b>Figure 2.1</b> : Structure générale du ligand salen symétrique.....	21
<b>Figure 2.2</b> : Synthèse conventionnelle des bases de schiff. ....	22
<b>Figure 2.3</b> : Synthèse verte des bases de Schiff. ....	23
<b>Figure 2.4</b> : Schéma de synthèse des bases de schiff étudiées.....	24
<b>Figure 2.5</b> : La base de Schiff 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) thiourée.....	25
<b>Figure 2.6</b> : La base de Schiff 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) urée.....	26
<b>Figure 2.7</b> : Synthèse conventionnelle des base de Schiff 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) thiourée.....	27
<b>Figure 2.8</b> : Synthèse conventionnelle des bases de Schiff 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) urée. ....	27
<b>Figure 2.9</b> : Spectre infrarougede 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) thiourée obtenue par synthèse verte. ....	28

<b>Figure 2.10</b> : Spectre infrarouge de 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) thiourée obtenue par synthèse conventionnelle.....	28
<b>Figure 2.11</b> : Spectre infrarouge de 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) urée obtenue par synthèse verte. ....	28
<b>Figure 2.12</b> : Spectre infrarouge de 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) urée obtenue par synthèse verte. ....	29
<b>Figure 2.13</b> : Equilibre céto – énolique dans l ‘anilinesalicylidène. ....	30
<b>Figure 2.14</b> : Spectre UV-Vis du ligand 1(1,3-bis (2-hydroxy benzylidène)thiourée) et ligand 2 (1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) urée) dans le cyclohexane. ....	31
<b>Figure 3.1</b> : Echantillons avant et après le polissage. ....	34
<b>Figure 3.2</b> : Position de la pièce métallique dans le montage gravimétrique.....	35
<b>Figure 3.3</b> : Photos représente les dispositifs expérimental de la technique de la masse perdue. ....	35
<b>Figure 3.4</b> : Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction du temps dans HCl 1M à 25 °C et en absence d’inhibiteur. ....	37
<b>Figure 3.5</b> : Isotherme d’adsorption de Langmuir de l’acier dans HCl 1M en présence du Ligand 1 à différentes températures. ....	43
<b>Figure 3.6</b> : Isotherme d’adsorption de Temkin de l’acier dans HCl 1M en présence du Ligand 1 à différentes températures. ....	44
<b>Figure 3.7</b> : Isotherme d’adsorption de Frumkin de l’acier dans HCl 1M en présence du Ligand 1 à différentes températures. ....	44
<b>Figure 3.8</b> : Isotherme d’adsorption de Langmuir de l’acier dans HCl 1M en présence du Ligand 2 à différentes températures. ....	45
<b>Figure 3.9</b> : Isotherme d’adsorption de Temkin de l’acier dans HCl 1M en présence du Ligand 2 à différentes température.....	45
<b>Figure 3.10</b> : Isotherme d’adsorption de Frumkin de l’acier dans HCl 1M en présence du Ligand 1 à différentes température.....	46
<b>Figure 3.11</b> : L’évolution de $\Delta G^{\circ}_{ads}$ en fonction de la température pour Ligand 1.	47
<b>Figure 3.12</b> : L’évolution de $\Delta G^{\circ}_{ads}$ en fonction de la température pour Ligand 2.	48
<b>Figure 4.1</b> : Les orbitales moléculaires HOMO et LUMO de nos bases de Schiff.	55
<b>Figure 4.2</b> : Structures optimisées de nos bases de Schiff (Ligand 1) et (Ligand 2).	55
<b>Figure 4.3</b> : Les charges de Mulliken du Ligand 1. ....	56
<b>Figure 4.4</b> : Configurations d’équilibre d’adsorption de la molécule inhibitrice (ligand 1) sur la surface Fe (110) : (a): vue de dessus et (b) : vue de profil. ....	57

# *Listes des tableaux*

## Listes des tableaux

<b>Tableau 2.1:</b> Caractères physicochimiques principaux des réactifs utilisés. ....	21
<b>Tableau 2.2:</b> Caractérisations physicochimiques des bases de Schiff obtenus par voie bio. .....	25
<b>Tableau 2.3:</b> Caractérisations physicochimiques des bases de Schiff obtenus par voie classique. ....	26
<b>Tableau 3.1:</b> Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments XC48. ....	33
<b>Tableau 3.2:</b> Les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1 M à différents temps d'immersion. ....	36
<b>Tableau 3.3:</b> Conditions opératoires appliquées. ....	37
<b>Tableau 3.4:</b> Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la corrosion dans HCl 1M en présence d'inhibiteurs à 25°C après 1h. ....	38
<b>Tableau 3.5:</b> Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la corrosion dans HCl 1M en présence d'inhibiteurs à 25°C après 3h. ....	38
<b>Tableau 3.6:</b> Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la corrosion dans HCl 1M en présence d'inhibiteurs à 25°C après 24h. ....	39
<b>Tableau 3.7:</b> Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M à différentes concentrations d'inhibiteur Ligand 1. ....	40
<b>Tableau 3.8:</b> Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M à différentes concentrations d'inhibiteur Ligand 2. ....	41
<b>Tableau 3.9:</b> Les valeurs $K_{ads}$ , $\Delta G^{\circ}_{ads}$ , $\Delta H^{\circ}_{ads}$ et $\Delta S^{\circ}_{ads}$ du Ligand 1 à chaque valeur de température. ....	47
<b>Tableau 3.10 :</b> Les valeurs $K_{ads}$ , $\Delta G^{\circ}_{ads}$ , $\Delta H^{\circ}_{ads}$ et $\Delta S^{\circ}_{ads}$ du Ligand 2 à chaque valeur de température. ....	48
<b>Tableau 4.1:</b> Les paramètres quantiques calculés pour les inhibiteurs étudiés. ....	53
<b>Tableau 4.2 :</b> Les énergies calculées entre les molécules inhibitrices étudiées et la surface du Fe (110). ....	58

# *Introduction générale*

## INTRODUCTION GENERALE

La chimie organique est devenue un outil indispensable de notre vie quotidienne. Les produits chimiques essentiellement organiques sont à la base de notre nourriture, notre habillement, notre transport.... donc de notre confort et bien être, ainsi que de notre santé. La synthèse organique a connu un grand essor ces dernières années grâce à la modification des méthodologies de synthèse classiques et l'utilisation de nouveaux milieux réactionnels, de nouveaux catalyseurs et autres solvants, et surtout ces réactions sont devenues plus performantes et moins coûteuses.

Dans ce contexte, le développement de procédés simples, efficaces, et de mise en œuvre facile pour la préparation des composés de type base de Schiff, représente le grand défi de la chimie moderne. La synthèse d'imines fonctionnalisés ont été depuis plusieurs années l'une des préoccupations des chimistes organiciens dans la recherche de molécules susceptibles de trouver des applications dans des domaines déverses tels que le domaine pharmaceutique, biologique et / ou industriel. Un certain nombre de composés comportant principalement des contenant dans leurs structures des éléments tels que l'azote, l'oxygène et le soufre ont montré une activité inhibitrice efficace contre la corrosion en milieu acide remarquable [1].

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation, efficace à faible concentration, compatible avec les normes de nontoxicité et peu onéreux. 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.

La structure moléculaire de l'inhibiteur joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition et fera l'objet d'une étude théorique faisant appel à la mécanique quantique.

Le travail présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans cette thématique. Ainsi, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide de composés organiques, synthétisés à partir de l'urée et de la thiourée, nommés ainsi qu'à l'étude théorique de la relation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs en question.

Le manuscrit est subdivisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique des différents aspects abordés au cours de ce travail : généralités sur les bases de Schiff, la corrosion et les caractéristiques des inhibiteurs de corrosion utilisés dans la protection des aciers, et enfin des éléments bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs en milieu acide.

Le second chapitre décrit les procédés expérimentaux appliqués dans la synthèse ainsi que les différentes techniques utilisées afin de caractériser nos composés bases de Schiff.

Le troisième chapitre porte, dans sa première partie, sur la présentation des techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées afin d'étudier le pouvoir inhibiteur des composés bases de Schiff sur l'acier XC48 en milieux agressifs d'acide chlorhydrique HCl 1M. la deuxième partie présente la discussion des résultats obtenus.

Les calculs de la chimie quantique et la simulation par la dynamique moléculaire ont été utilisés dans le but de corréler les résultats issus des mesures expérimentales avec l'effet de la structure moléculaire des composés étudiés et de trouver une modélisation de l'interface métal/molécule. Cette étude a fait l'objet de quatrième chapitre.

Enfin, une conclusion générale clôtura ce mémoire en synthétisant les principaux résultats obtenus et nous présenterons quelques perspectives ouvertes par ce travail.

# *Chapitre 1*

*Rappels théoriques et Etude*

*Bibliographique*

## **1.1.INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, nous présenterons un rappel théorique sur la corrosion et les différentes méthodes de protection contre la corrosion en mettant l'accent d'avantage sur les inhibiteurs de corrosion de type base de Schiff.

En terminerons ce chapitre par un rappel bibliographique sur les principaux travaux et les études qui s'intéressent à l'utilisation des ligands bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion.

## **1.2. GENERALITES SUR LA CORROSION**

### **1.2.1.Définition**

La corrosion a été définie simplement comme la réaction d'un métal avec son environnement, et il a été souligné que ce terme englobe un certain nombre de concepts dont le taux d'attaque par unité de surface de la surface métallique, l'ampleur de l'attaque par rapport à l'épaisseur du métal et sa forme (uniforme, localisé, intergranulaire, fissuration, etc.) sont les plus significatives[2].

Alors la corrosion est le phénomène de dégradation d'un substrat métallique, sous l'action du milieu ambiant. Elle correspond au retour de la matière à son état le plus stable. Dans le cas du fer, par exemple, la forme stable dans la nature n'est pas le métal mais l'oxyde, c'est pourquoi une pièce en acier exposée sans protection à une atmosphère humide tend à se transformer en rouille (oxyde de fer hydraté) [3].

Les spécialistes de la corrosion s'intéressent à l'étude des mécanismes de corrosion qui permettent de mieux comprendre les causes de la corrosion et les moyens disponibles pour prévenir ou minimiser les dommages qui en résultent à la réduction des dommages causés par la corrosion en utilisant des moyens pratiques et économiques[4].

### **1.2.2. Les type de corrosion**

Selon la nature du milieu de la corrosion, il existe trois types de corrosion :

#### **1.2.2.1. Corrosion chimique**

La corrosion chimique s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, et une phase gazeuse ou liquide. Et généralement connue comme la corrosion qui ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique entre le solide et le gaz et/ou liquide. Dans le

cas où le réactif est gazeux (l'oxygène qui a été le plus étudié), apparaît un phénomène de la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même [5].

### **1.2.2.2. Corrosion électrochimique**

La corrosion électrochimique caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissout. Elle apparaît chaque fois qu'il y a hétérogénéité dans l'un des constituant de couple formé par le métal et le réactif qui a pour conséquence la formation des piles ou des micropiles, c'est-à-dire des anodes et des cathodes et ceci sur la même partie de la structure métallique [6,7].

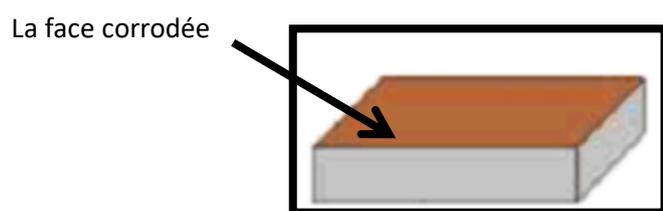
### **1.2.2.3. Corrosion bactérienne( biocorrosion)**

Cette forme d'attaque localisée se reconnaît à certaines caractéristiques : les micro-organismes contribuent directement, par leur métabolisme de vie, à la détérioration des métaux[8].

### **1.2.3. Les formes de la corrosion**

#### **a. Corrosion uniforme**

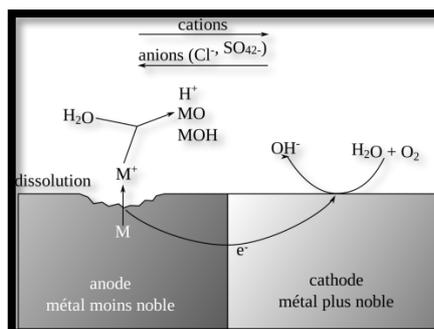
La corrosion peut être généralisée sur toute la surface du matériau qui joue le rôle à la fois d'anode et de cathode et on l'appelle corrosion uniforme, soit corrosion localisée dans le cas où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau (figure 1.1)[9].



**Figure 1.1** : figure présente la corrosion uniforme.

#### **b. Corrosion galvanique**

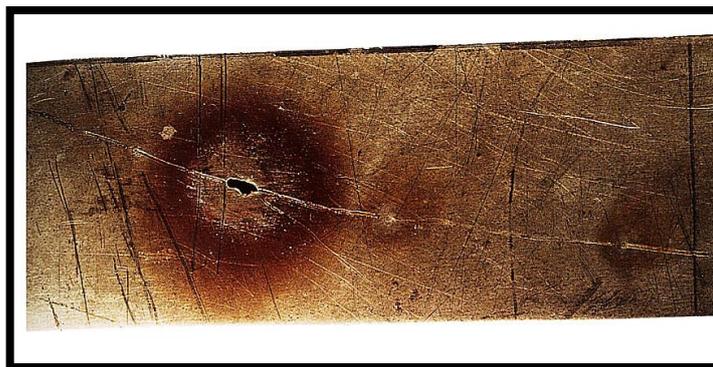
Comme son nom l'indique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. Un des métaux sera oxydé (sites anodiques) tandis que l'autre sera réduit (sites cathodiques). C'est le premier (le moins noble des deux) qui sera corrodé[10].



**Figure 1.2 :** figure présente la corrosion galvanique.

### c. Corrosion par piqure

C'est la forme la plus destructive, elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion [11].



**Figure 1.3:** figure présente la corrosion par piqure.

### d. Corrosion intergranulaire

Elle se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains de matériaux. L'exemple le plus connu consiste à l'appauvrissement du chrome aux limites de grains de l'acier inoxydable austénitique, les limites des grains deviennent anodiques par rapport aux grains enrichis de chrome. Le rapport des surfaces anodiques et cathodiques favorise la corrosion galvanique des limites de grains[12].

**e. Corrosion érosion**

Cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique. Le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion[13].

**f. Corrosion sous contrainte**

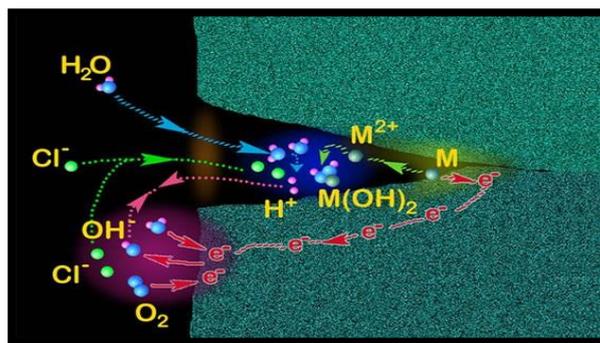
C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique[14].



**Figure 1.4 :** figure présente la corrosion sous contrainte.

**g. Corrosion par crevasses**

La corrosion par crevasses ou corrosion cavernueuse est contrairement à la corrosion par piqûres est un phénomène différent qui nécessite un temps d'incubation relativement long. Elle apparaît dans les interstices tels que les contacts métal-métal ou matière plastique, sous les dépôts, sous les salissures marines[15].



**Figure 1.5:** figure présente la corrosion par crevasses.

### **h. Corrosion sélective**

Elle est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

#### **1.2.4. Les facteurs de la corrosion**

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs, qui peuvent être classés en quatre groupes principaux :

- Facteurs métallurgiques ( structure du metal ou alliage, la composition chimique...).
- Facteurs définissent les condition d'emploi (la surface , la forme des pièces , l'emploi d'inhibiteur et les sollicitations mécaniques (chocs, contraintes, frottements...).
- Facteurs de finissant le milieu corrosif (composition chimique du l'environnement, la teneur en oxygène, le pH de ce dernier, la température et la pression) .
- Facteurs qui dépendent du temps (vieillessement, les tensions mécaniques, et les modifications du revêtements mécaniques).

#### **1.2.5. Protection contre la corrosion**

Une protection anti-corrosion est constituée par la création d'un revêtement sur le métal à protéger dont le rôle est de créer un effet de barrière entre le métal et le milieu environnant. Des exemples de cette protection sont cités ci-dessous.

##### **1.2.5.1. Protection par les inhibiteurs de corrosion**

Protection par les inhibiteur de corrosion les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, ajoutées en très faible quantité dans le milieu corrosif, diminuent la vitesse de corrosion en modifiant la nature de l'interface : substrat métallique/électrolyte. On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

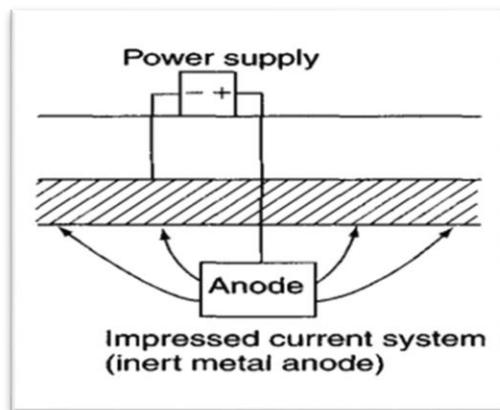
- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel[16].

##### **1.2.5.2. Protection cathodique**

Il en existe deux méthodes[17] :

- **Méthode à courant imposé**

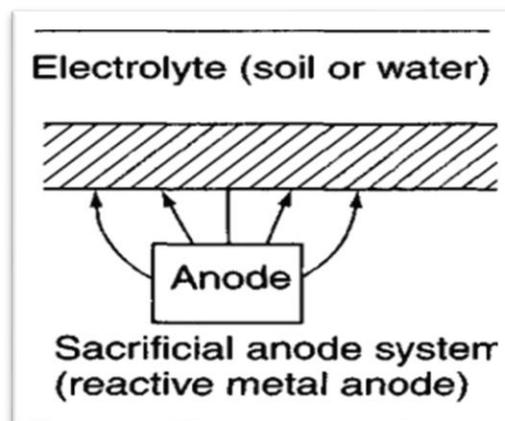
Dans cette méthode, le courant provenant d'une source continue est fourni par une anode auxiliaire pour que l'acier devienne la cathode d'une cellule électrochimique, c'est-à-dire que le potentiel est réduit à un niveau où aucune corrosion ne se produit (Figure 1.6).



**Figure 1.6:**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 1.7).



**Figure 1.7 :**Méthode à anode sacrificielle.

### **1.2.5.3. 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 [18]. 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 [19].

### **1.2.5.4. Protection par revêtement**

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide des revêtements [20], qui peuvent être :

- Des revêtements métalliques (anodiques ou cathodiques)
- Des revêtements non métalliques (peintures, matières plastiques, ...)
- Des oxydes protecteurs.

## **1.3. INHIBITION DE LA CORROSION**

### **1.3.1. Définition et propriétés**

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la « National Association of Corrosion Engineers » (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une « substance » qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [21].

Malgré le fait que la méthode de protection des métaux basée sur l'utilisation des inhibiteurs était connue depuis longtemps, seulement que l'enregistrement du premier manographe consacré aux inhibiteurs de corrosion des métaux n'a été publié que vers les années cinquante du vingtième (21) siècle par Rezenfel'd [22].

Les inhibiteurs de corrosion doivent abaisser la vitesse de corrosion des matériaux en se fixant à la surface de ces derniers. Ils agissent soit par la formation d'un produit insoluble ou bien d'un film adsorbé en créant une barrière entre le métal à protéger et l'électrolyte [23].

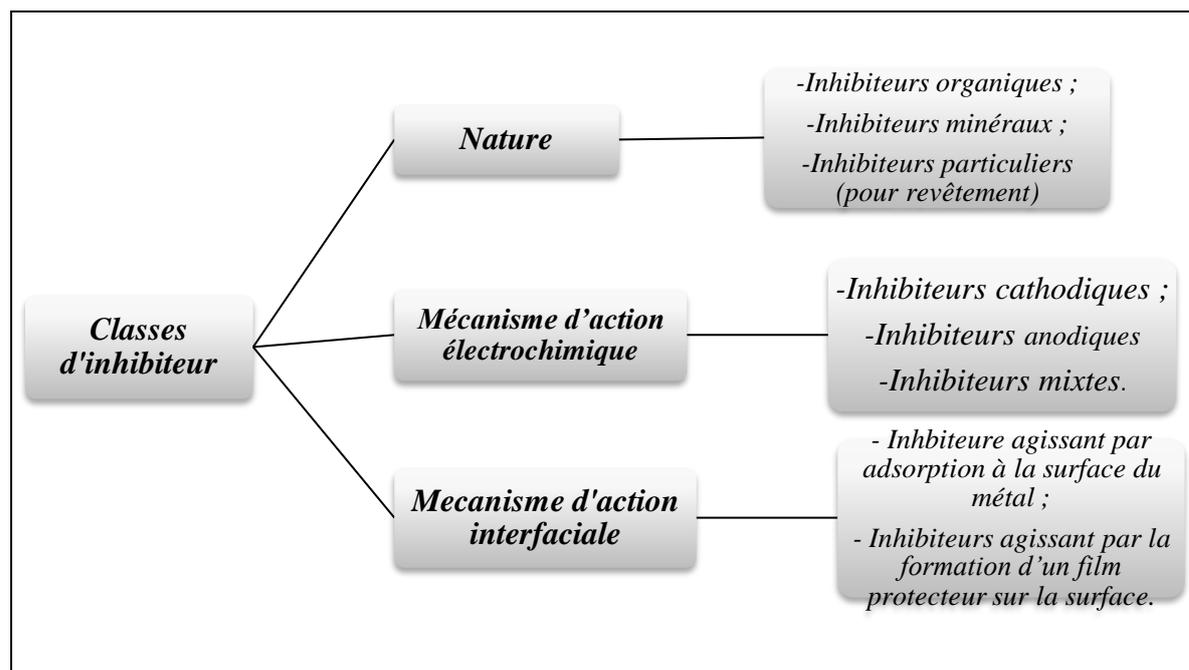
Les inhibiteurs de corrosion réduisent aussi la surface active du matériau et/ou changent l'énergie d'activation du processus de corrosion en conservant les caractéristiques physicochimiques du métal. Ils doivent être non seulement stables à la température d'utilisation, efficaces à faible concentration, compatibles avec les normes de non toxicité et peu onéreux, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espaces contenues dans le milieu[24].

Un inhibiteur (ou mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme moyen unique de protection(électrochimique) :

- **Soit comme protection permanente ;** l'inhibiteur permet alors l'utilisation des matériaux métalliques (ferreux non alliés par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance primordiale de l'installation.
- **Soit comme protection temporaire ;** pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, le taraudage, le forage et le filrage , dans ce cas , le contrôle du système est à priori plus simple et la révision du comportement des inhibiteurs dans le temps étant plus facile à faire[25].

### **1.3.2.Les classes d'inhibiteur**

On peut classer les inhibiteurs selon trois paramètres comme suit [26];



**Figure 1.8:** Organigrammes de classes des inhibiteurs de corrosion.

### **1.3.3. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur**

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par les isothermes d'adsorptions classiques citées ci-dessous ainsi que selon les deux types d'adsorption (physique ou chimique).

#### **a. Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connus sont les isothermes de : Langmuir, Frumkin, Temkin, Freundlich, Flory-Huggins, El awardy...etc.

Parmi les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques on a :

- **Isotherme de Langmuir**

Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces, et considère une adsorption par blocage géométrique des sites. L'équation de l'isotherme est de la forme[27] :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = k C_{\text{inb}} \quad (1.1)$$

**Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :**

- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode
- Equivalence des sites d'adsorption (surface homogène).
- Chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat.
- Les sites d'adsorption sont en nombre bien défini par unité de surface.
- Le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface (adsorption réversible).
- **Isotherme de Temkin**  
L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante [28]:

$$\exp(-2a\theta) = K C_{\text{inb}} \quad (1.2)$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation du taux de recouvrement  $\Theta$  en fonction de  $\ln C_{\text{inb}}$ . Cette variation doit être linéaire.

Les constantes chimiques de vitesse sont fonction de  $\Theta$ , il ya attraction ou répulsion entre espèce adsorbées à la surface. Ou  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $K$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C_{\text{inb}}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

- **Isotherme de Frumkin**

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante[29] :

$$\ln[\theta/C(\theta - 1)] = \ln K + 2a\theta \quad (1.3)$$

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

**b. Types d'adsorption**

Cette adsorption peut être physique ou chimique[30] .

- **La physisorption**

La physisorption ou encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées : trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion de London (van der waals), toujours présentes.
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.
- Les forces hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

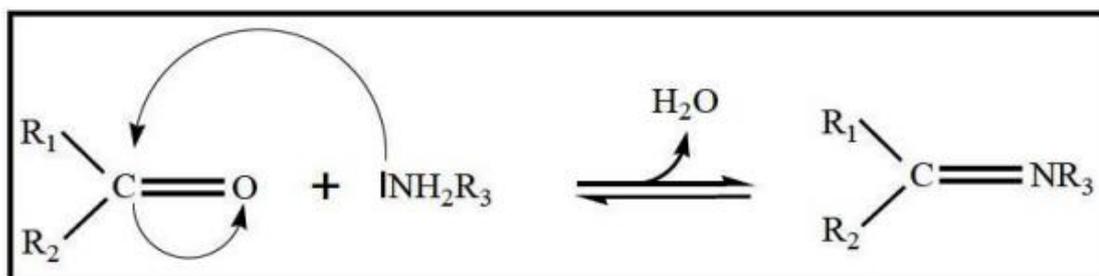
- **La chimisorption**

Au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimique bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non liants des moléculesInhibitrice tels que O, N, S, P, etc. (grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

## 1.4.GENERALITES SUR LES BASES DE SCHIFF

### 1.4.1.Définition

Les bases de Schiff « les imines » connaissent actuellement un développement considérable en chimie thérapeutique et en chimie des polymères. La fonction imine est une fonction plus simple de formule générale  $R_1$  ou  $R_2C=NR_3$ . Les premières synthèses de ce type de composés « imines » ont été réalisées en 1864 par Schiff [31]. Ils sont obtenus par condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone[32].



**Figure 1.9:** La réaction de formation des imines.

On note dans cette réaction que l'élimination de l'eau est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction imine en utilisant comme solvant l'éthanol

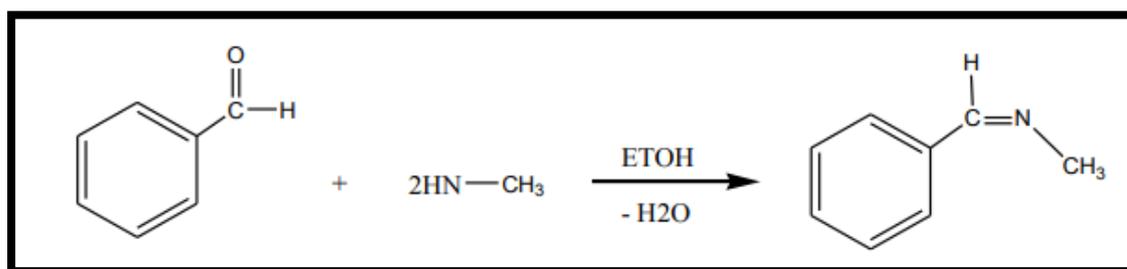
absolu qui forme un mélange azéotrope avec l'eau permettant le déplacement de l'équilibre vers la formation de l'eau [33].

#### **1.4.2. Classification des bases de schiff**

A la base de nombreux sites de coordination, on peut classer les ligands, bases de Schiff, selon plusieurs structures: mono, bi, tri, tétra, penta, hexa et heptadenté comme suit:

##### **a. Base de Schiff monodenté**

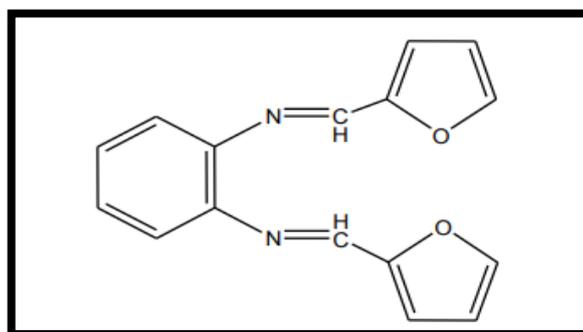
C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation[34].



**Figure 1.10:** Réaction de formation d'une base de Schiff monodenté.

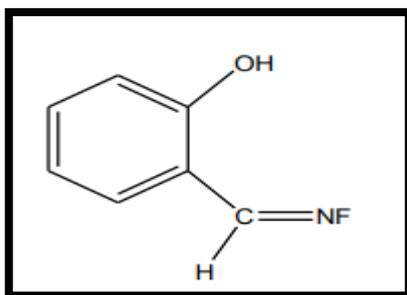
##### **b. Base de Schiff bidenté**

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



**Figure 1.11:** Exemples d'une base de Schiff bidenté [35].

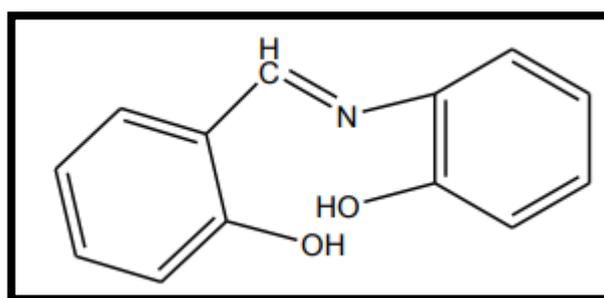
De plus, on peut trouver des ligands bases de Schiff contenant des sites N, O donneurs.



**Figure 1.12:**Exemple de base de Schiff bidenté N,O donneurs.

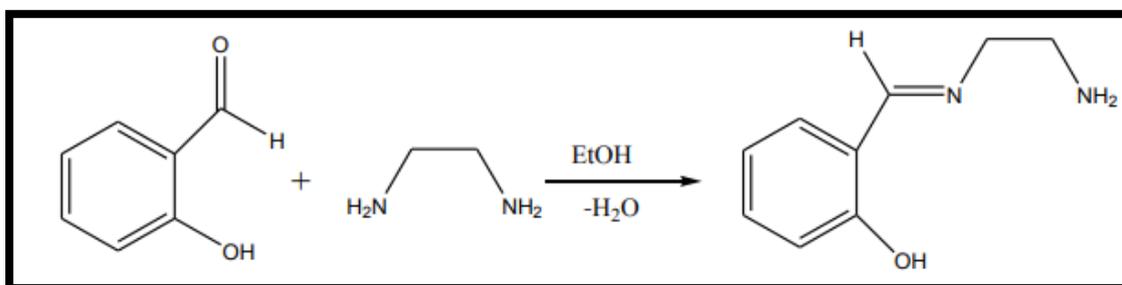
**c. Base de Schiff tridenté**

L'utilisation des ligands tridentés 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. Les ligands tridentés qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [36].



**Figure 1.13 :**Exemple de Base de Schiff tridenté (ONO donneurs).

On peut trouver également une base de Schiff tridenté (NON) qui peut être présentée par la réaction du salicylaldéhyde avec l'éthylène diamine dans un rapport 1:1.



**Figure 1.14:**Exemple de base de Schiff tridenté (NON donneurs)[37].

#### d. Base de Schiff tétradenté

Les bases de Schiff tétradentés sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques. Les complexes ainsi formés s'avèrent être stabilisés par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicyaldéhyde ou autres composés apparentés.

- Type NNOO (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) donneurs

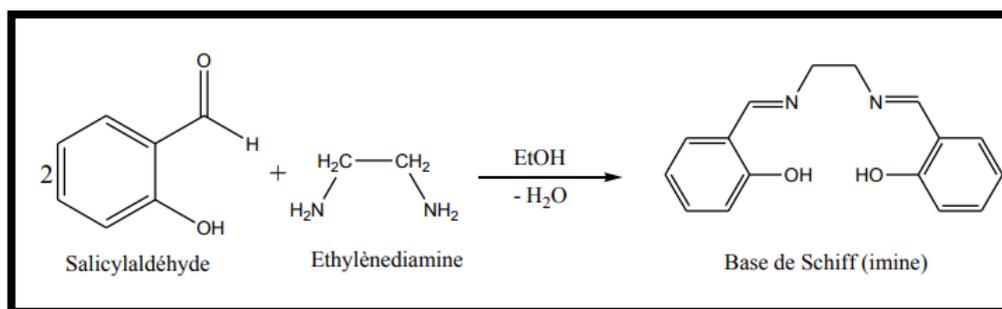


Figure1.15:Exemple d'une base de Schiff tétradenté (NNOO donneurs)[38].

- Type NNNO (N<sub>3</sub>O) donneurs

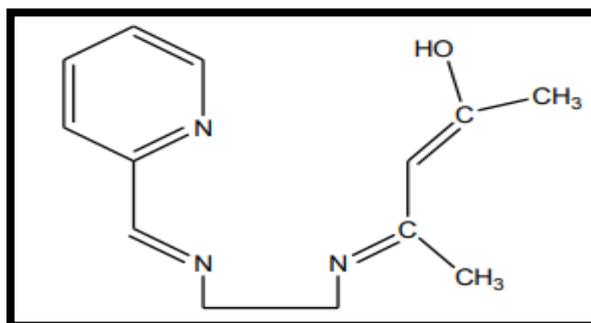


Figure1.16:Exemple de base de Schiff tétradenté (NNNO donneurs)[39].

#### e. Base de Schiff pentadenté

Ce type de ligand peut exister sous forme NNOOO donneurs (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

- Type NNOOO donneurs (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

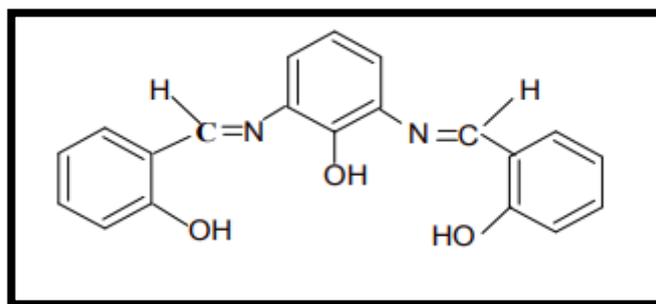


Figure.1.17: Base de Schiff pentadentate (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donneurs)[40].

- Type N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> donneurs

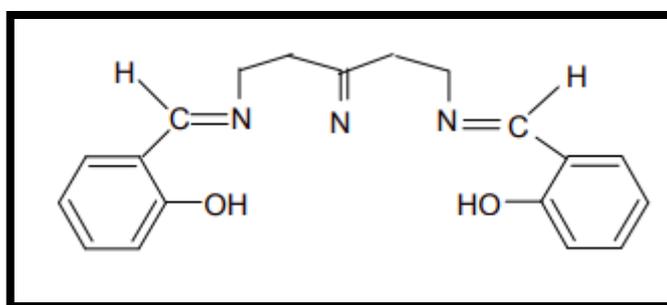


Figure1.18 : Base de Schiff pentadentate (N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> donneurs)[41].

### 1.4. 3. Quelques applications des bases de Schiff

#### a. En catalyse

L'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de la fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools, carboxylation des halogénures, oxydation des amines primaires, les phénols et les hydrocarbures[42].

#### b. En Biologie

Il a été démontré, selon des travaux récents, que les bases de Schiff poly dentâtes sont généralement douées d'activités biologiques très intéressantes. Elles sont utilisées par exemple comme agents antifongiques et antivirale [43].

#### c. En corrosion

Les bases de Schiff sont également impliquées dans la lutte contre la corrosion (inhibiteurs). L'activité d'inhibition est imputée à la fonction azomethine (C=N) et ce par le biais des doublets électroniques qui assurent le ralentissement de la vitesse de corrosion.

La flexibilité de ces substances et la possibilité de modifier systématiquement leurs structures sont les principales propriétés de choix [44].

### **1.5. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES BASES DE SCHIFF UTILISEES COMME INHIBITEURS DE CORROSION EN MILIEU ACIDE**

Un nombre important d'articles, de revues, d'autres ouvrages ont évoqué l'utilisation des composés organiques comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Parmi les travaux les plus synthétiques, il est important de présenter les travaux effectués récemment. Ainsi, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection du fer et de l'acier contre la corrosion acide en utilisant des composés organiques de type base de schiff.

**M. Shihabet coll.**[45] ont étudié l'effet de la substitution du dérivés paminoozobenzene, le N, N-diméthyl-4-((E)-(4-((E)-phenyldiazenyl) phenylimino) methyl) aniline (1), le (E)-N-(4-bromobenzylidene)-4-((E)- phenyldiazenyl)aniline (2), le (E)-N-(4-nitrobenzylidene)-4-((E)- phenyldiazenyl)aniline (3), le (E)-N-(furan-2-ylmethylene)-4-((E)- phenyldiazenyl)aniline (4) et le N-((1E,4E)-1,5-diphenylpenta-1,4-dien-3- ylidene)-4-((E)- phenyldiazenyl)aniline (5) sur l'inhibition de l'acier en milieu sulfurique 1M par la perte de poids. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur et évolue selon l'ordre suivant: 1>2 >3>4 >5. Les calculs théoriques montrent que les molécules ayant un moment dipolaire élevé et un faible gap d'énergie présentent une bonne efficacité inhibitrice.

L'effet de l'inhibition d'un nouveau composé base de Schiff :N-(thiophen-3-ylmethylidene)-4-({4-[(E)-(thiophen- 2-ylmethylidene)amin-o]phenyl}m-ethyl)aniline sur la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 a été étudiée par **D.Daoud et coll**[46].

**M. Bouklaha et coll.**[47] ont étudié l'effet de 2-[4-(2chlorobenzyl-3-méthyl-6 oxopyridazin-1(6H)-yl] acetohydrazide et 2-[4-(2chlorobenzyl-3-méthyl-6 thiooxopyridazin-1(6H)-yl] acetohydrazide sur la corrosion de l'acier en milieu  $H_2SO_4$  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-méthyl-6 thiooxopyridazin-1(6H)-yl] acetohydrazide (P2) s'est avéré être le meilleur inhibiteur.

Le 1- (4-nitrophényl-imino) -1- (phénylhydrazono) -propan-2-one a été étudié par **H.Hamani et coll**[48] en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier XC38 dans HCl 1M par perte de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-visible. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et diminue avec l'augmentation de la température. Les courbes de polarisation ont montré que l'inhibiteur se comporte comme un inhibiteur de type mixte et l'adsorption sur la surface de XC38 obéit à l'isotherme de Langmuir. Les résultats obtenus à partir des mesures expérimentales et ceux obtenus par les calculs théoriques (DFT) sont en bon accord.

*Chapitre 2*  
*Synthèse et caractérisation des*  
*hydroxybases de schiff*

## 2.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré aux différentes méthodes d'analyse physico-chimiques appliquées pour identifier nos bases de Schiff ainsi que les réactifs utilisés dans les deux méthodes de synthèse à savoir ; la méthode verte et la méthode conventionnelle.

Les méthodes d'analyse utilisées ont pour objectif la caractérisation des composés synthétisés et permettent de déterminer leurs structures, ainsi que la vérification de la pureté, Dans ce chapitre on va parler sur :

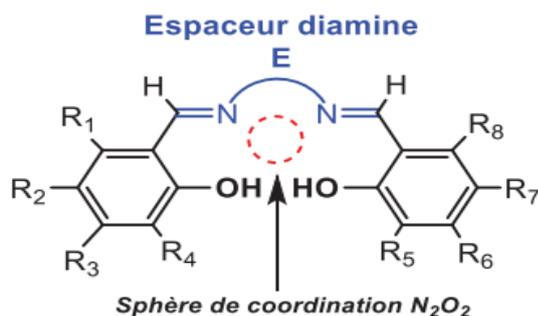
- La détermination du point de fusion,
- La spectroscopie ultraviolet-visible UV-vis,
- La spectroscopie FT-IR.

## 2.2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.2.1. Synthèse des bases de Schiff

Les bases de Schiff ont une structure chélatante et sont des ligands très sollicités grâce à la facilité de leur synthèse et la diversité de leurs structures. Ces ligands sont des donneurs d'électrons modérés avec des effets électroniques et stériques facilement modulables, leur permettant d'être des ligands versatiles[49,50]. Parmi les bases de Schiff communément utilisées comme ligands, les salen illustrent une classe de ligands tétradentates de type  $N_2O_2$ . Bien que le terme salen a été introduit pour désigner les bases de Schiff obtenues par la condensation du salicylaldéhyde et de la 1,2-éthylènediamine (figure 2.1), ceci a été généralisé dans la littérature pour tous les ligands possédant une structure analogue résultant d'une condensation de Schiff entre une diamine primaire et un salicylaldéhyde.

Les salen possèdent des avantages supplémentaires par rapport aux autres ligands base de Schiff ; la sphère de coordination  $N_2O_2$  reproduit étroitement l'environnement de coordination autour de nombreux métaux dans les métalloprotéines, étant des ligands Odianioniquetétradentates structurellement similaires aux cycles de porphyrine, tout en représentant une cible synthétique plus facile.



**Figure 2.1 :** Structure générale du ligand salen symétrique.

A cet effet, nous nous sommes intéressés dans ce travail à synthétiser deux bases de Schiff de type salen ; à partir de la condensation d'une diamine avec l'aldéhyde salicylique. Cette synthèse se fait selon deux voies à savoir la synthèse verte et la synthèse conventionnelle.

### 2.2.1.1.Synthèse conventionnelle

Tous les produits chimiques utilisés dans ce travail sont des produits commercialisés auprès de Sigma-Aldrich, ils sont utilisés sans purification.

**Tableau 2.1 :**Caractères physicochimiques principaux des réactifs utilisés.

Réactifs	Thiourée (thiocarbamide)	Urée (carbamide, carbonyl diamide, isourée)	Salicyaldéhyde (2- hydroxybenzaldéhyde)
Formule brute	$CH_4N_2S$	$CH_4N_2O$	$C_7H_6O_2$
Formule chimique			
Aspect et la couleur	Poudre cristallin blanc	Cristaux blancs	Liquide jaune
Masse molaire (g/mol)	76,121	60,0553	122,1213
Point de fusion °C	176 -178	132,7-135	-7

Dans un ballon à tricolls de 100 ml on dissout les deux réactifs avec un minimum d'éthanol, l'ensemble est maintenu au reflux et sous agitation pendant environ deux heures, les bases de Schiff ont été purifiées par recristallisation dans l'éthanol[51].



**Figure 2.2 :** Synthèse conventionnelle des bases de schiff.

### **2.2.1.1.La synthèse verte**

Dans notre travail on a choisi le procédé de la synthèse verte de nos bases de Schiff, cette méthode est moins utilisée par rapport à celle classique, mais elle a l'avantage de donner directement la base de Schiff souhaitée, cette réaction est effectuée sans solvant organique, ce qui argumente son choix[52].

- **Synthèse de 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) urée :**

Dans un bécher de 100 ml, on verse 0.01mol de l'urée dissoute dans 1ml de jus de citron (catalyseur), on laisse le mélange pendant 4minutes, puis on ajoute 0.02 mol de l'aldehydesalicylique. Le tout est mise en agitation à température ambiante pendant un temps de réaction en viron 15 min jusqu'au on observe la formation d'un précipite blanc, qui sera séparé par filtration et lavé avec un minimum d'éthanol.

- **Synthèse de 1,3-bis(2-hydroxy benzylidène) thiourée :**

La base de schiff 1,3-bis(2-hydroxy benzylidène) thiourée a été obtenu selon la même procédure,à partir de la réaction de 0.01 mol de la thiourée avec 0.02 mol de l'aldehydesalicylique, au bout de 20 min on observe la formation d'un précipité jaune, qui sera filtré et lavé avec l'éthanol, le produit obtenu a été caractérisé après séchage.



**Figure 2.3 :**Synthèse verte des bases de Schiff.

### **2.2.2. Techniques de caractérisation**

Les deux bases de Schiff synthétisés sont des solides et se présentent sous forme de poudre. Le changement de l'état physique des produits obtenus par rapport ceux des produits de départ c'est un indice significatif sur la formation de nouveaux produits. Tous les appareillages de tests de caractérisation sont présentés dans l'annexe 1.

#### **2.2.2.1. Point de fusion**

Le point de fusion est la température à laquelle un corps passe de l'état solide à l'état liquide. Il s'agit d'une propriété physique caractéristique de la matière qui fournit des informations essentielles sur la composition et la pureté des produits. Cette analyse peut s'effectuer par différents appareils de mesure reposant tous sur la restitution d'un gradient de température.

La prise du point de fusion des produits obtenus s'est faite à l'aide d'un appareil de type BOETIUS PHMK 05 à gradient de température de (60 à 260°C )et (70 à 360°C).

La substance est placée directement dans des tubes capillaires sans avoir besoin d'aucun accessoire, lors du chauffage à partir d'un point donné, un changement de texture apparaît dans l'échantillon.

### 2.2.2.2. Spectroscopie infrarouge

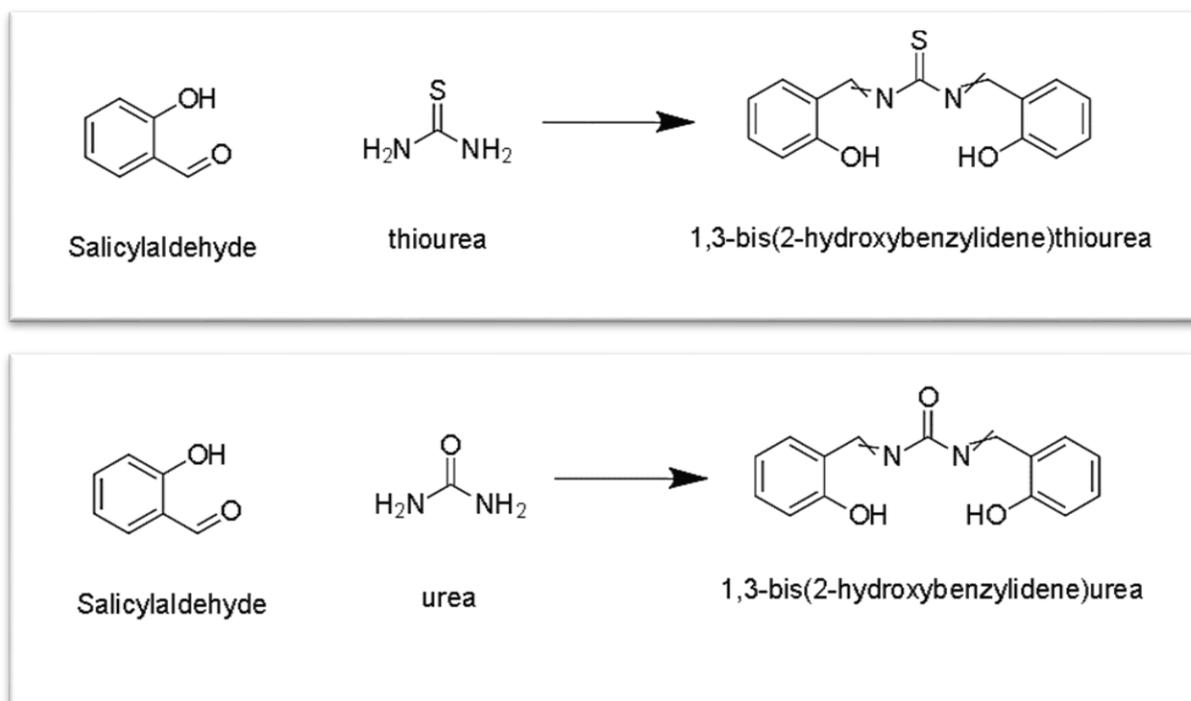
La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse permettant de déterminer la présence ou l'absence des groupements fonctionnels dans des molécules et conduit à la structure partielle ou totale de l'échantillon analysé.

Nos spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU à transformateur de fourrier FTIR 8900, en utilisant des pastilles de KBr.

### 2.2.2.3. Spectroscopie ultra-violette

La spectrophotométrie d'absorption ultra-violette 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.

Les spectres UV de nos composés ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV mini 1201 dans des différents solvants, en utilisant des cuves en quartz de 1cm d'épaisseur entre 250 et 500 nm.



**Figure 2.4 :** Schéma de synthèse des bases de schiff étudiées.

## 2.3. RESULTATS ET DISCUSSION

### 2.3.1. Synthèse et caractérisations physicochimiques des bases de Schiff

Les caractéristiques physicochimiques de nos bases de Schiff synthétisées tels que ; l'aspect et la couleur, les rendements et les points de fusion obtenus par les deux méthodes de synthèse sont résumées dans les tableauxci- dessous.

- Pour la synthèse verte

**Tableau 2.2** : Caractérisations physicochimiques des bases de Schiff obtenus par voie bio.

Réactif 01	Réactif 02	Catalyseur naturel	Couleur du produit	Temps (min)	Rendement	Point de fusion
Salicylique aldehyde (0,02mol)	Thiourée (0,01mol)	Jus de citron (1ml)	Blanc	20min	35,87%	183°C
Salicylique aldehyde (0,02mol)	Urée (0,01mol)	Jus de citron (1ml)	Cristaux Jaune	20min	67,53%	135°C



**Figure2.5** : la base de Schiff 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) thiourée.



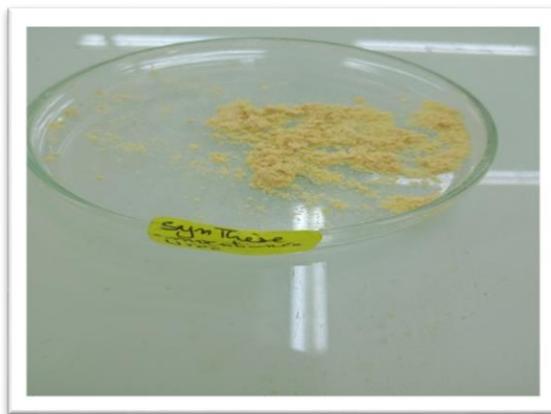
**Figure2.6** :la base de Schiff 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) urée.

- **Pour la synthèse conventionnelle**

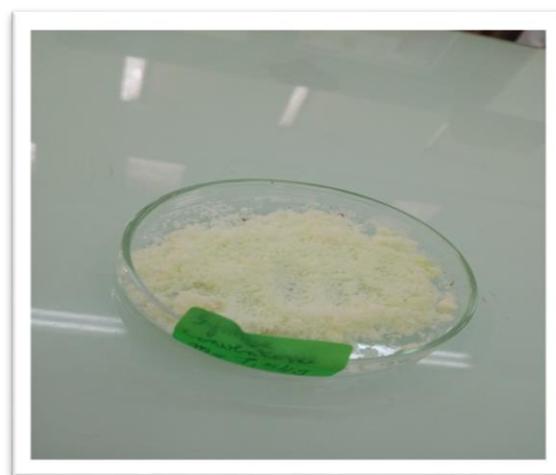
**Tableau 2.3** : Caractérisations physicochimiques des bases de Schiff obtenus par voie classique.

Réactif 01	Réactif 02	Solvant	Couleur du produit	Temps (min)	Rendement	Point de fusion
Salicylique aldehyde (0,02mol)	Thiourée (0,01mol)	50ml éthanol	Cristaux Jaune	2h	26,54%	180 °C
Salicylique aldehyde (0,02mol)	Urée (0,01mol)	50ml éthanol	Cristaux Jaune	2h	41,79%	130°C

D'après les résultats obtenus, on peut dire que l'utilisation de la technique de chimie verte consiste à éliminer les solvants pendant les processus de synthèse ou à remplacer les solvants dangereux par des solvants respectueux de l'environnement ainsi qu'à l'utilisation des catalyseurs naturels ; nous a donné des valeurs satisfaisantes par rapport au rendement et encore avec un temps réduit.



**Figure 2.7 :** Synthèse conventionnelle des base de Schiff 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) thiourée.



**Figure 2.8 :** Synthèse conventionnelle des bases de Schiff 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) urée.

### **2.3.2.Spectroscopie infrarouge**

Les figures(2.8 – 2.11), illustrent les spectres IR de nos composés bas de Schiff obtenus par les deux méthodes de synthèse, et ceux des produits de départ correspondants.

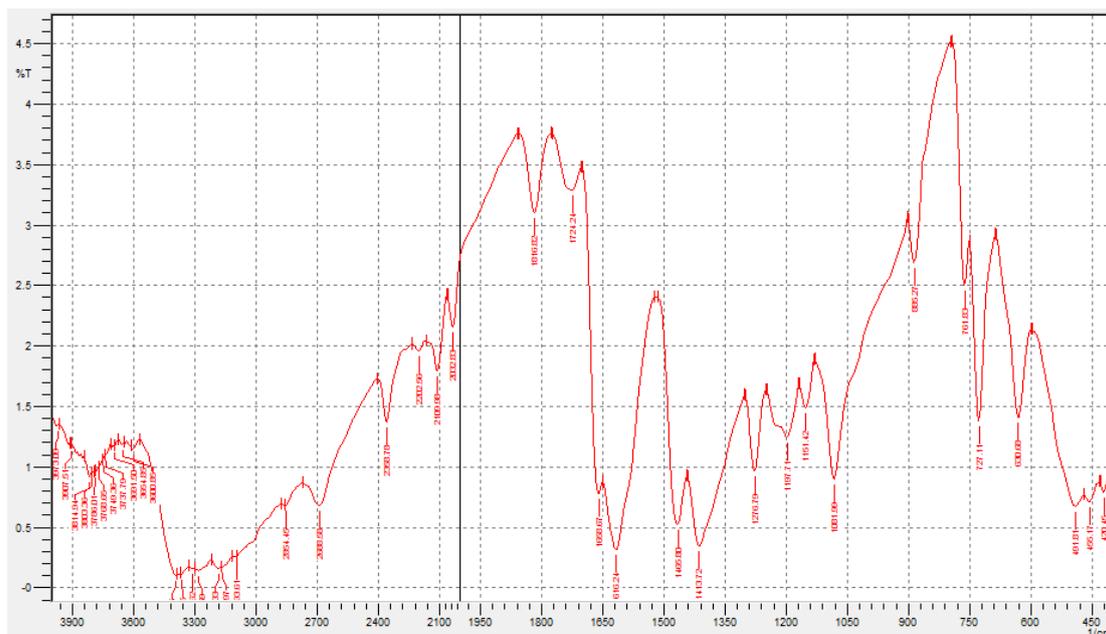


Figure 2.9: Spectre infrarouge de 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) thiourée obtenue par synthèse verte.

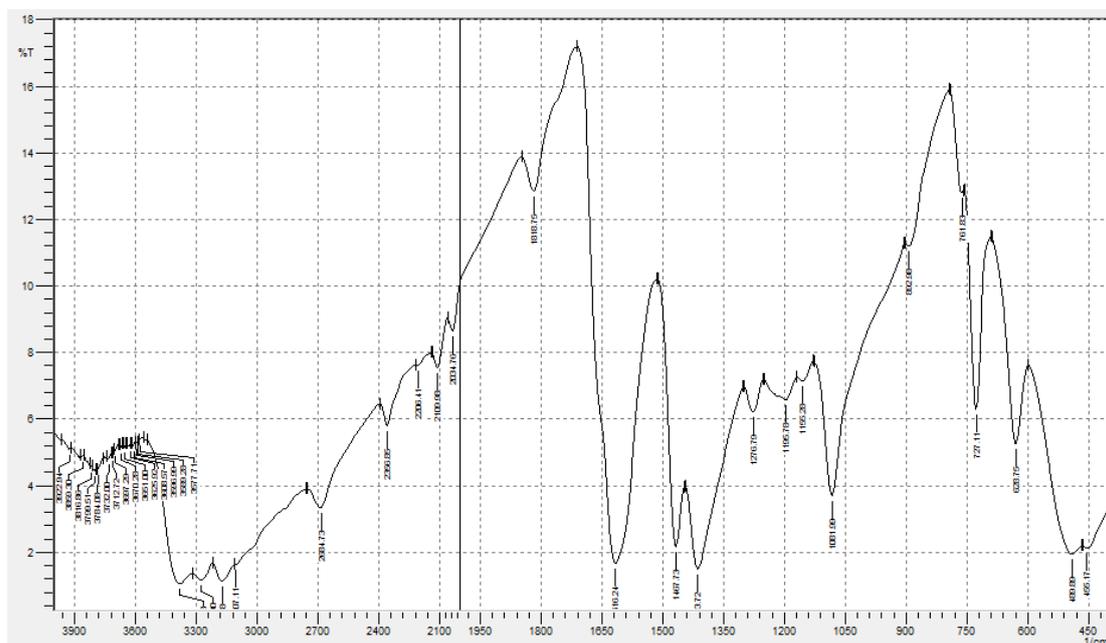
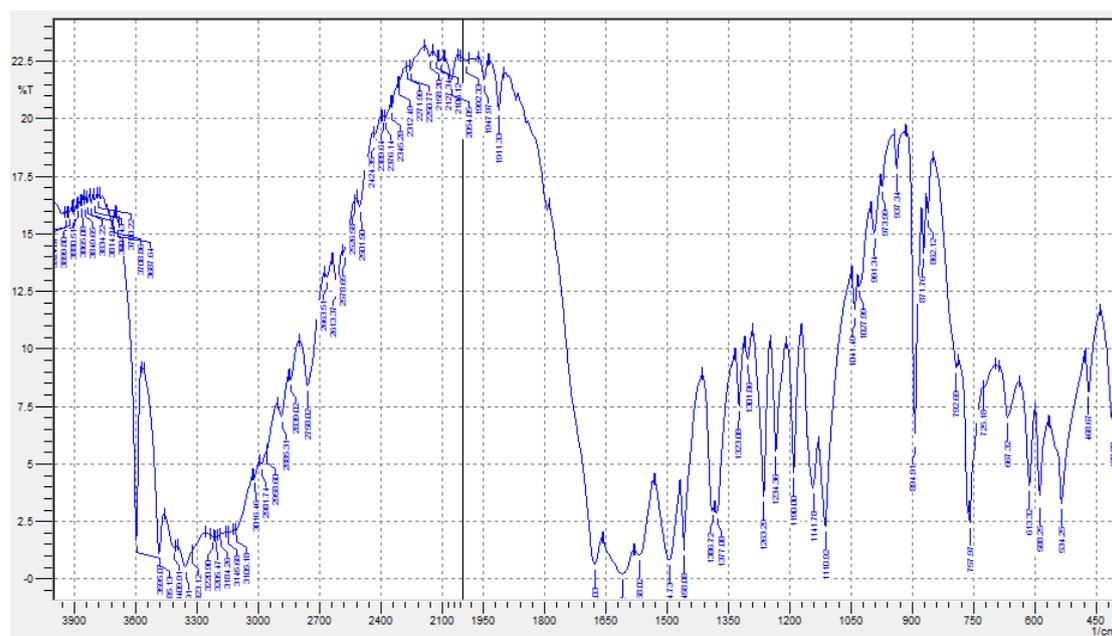
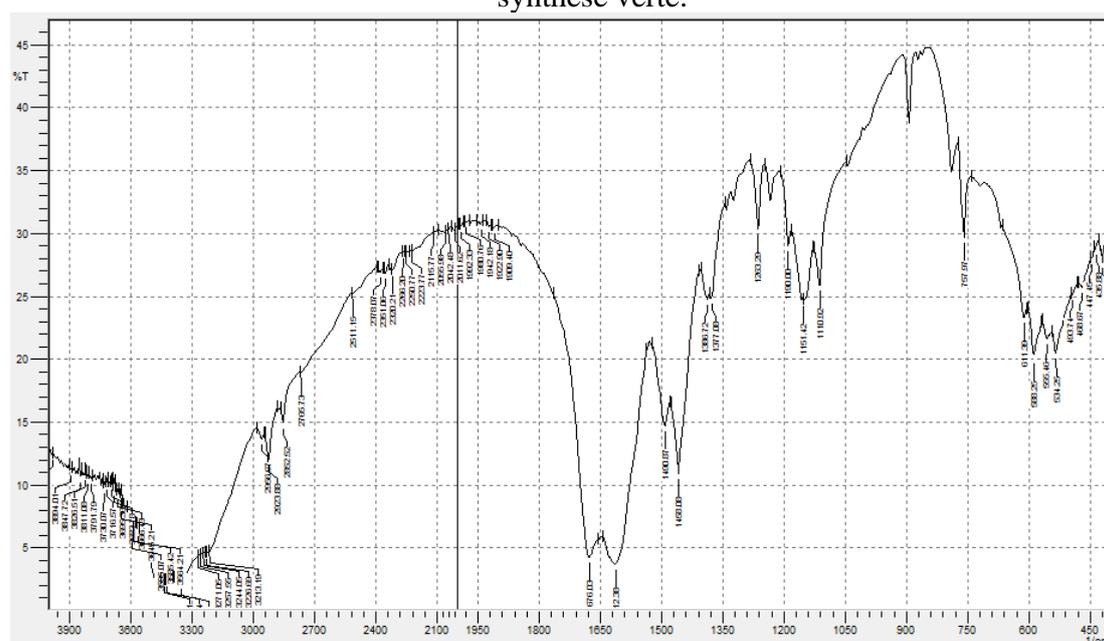


Figure 2.10: Spectre infrarouge de 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) thiourée obtenue par synthèse conventionnelle.



**Figure 2.11 :** Spectre infrarouge de 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) urée obtenue par synthèse verte.



**Figure 2.12:** Spectre infrarouge de 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) urée obtenue par synthèse conventionnelle.

Les spectres enregistrés pour les quatre produits synthétisés, indiquent sans ambiguïté des différences bien claires entre les amines de départ et les composés synthétisés, ce qui différencie ces spectres s'est surtout la disparition totale de la bande empreinte de l'amine

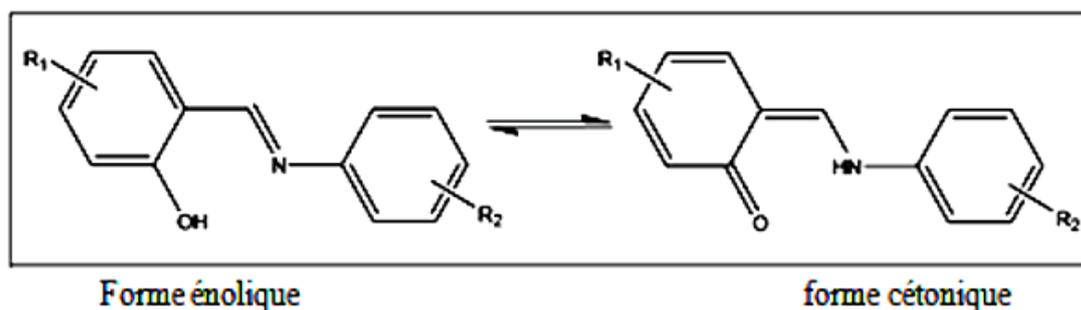
primaire sur les spectres des molécules synthétisées et l'apparition des nouvelles bandes d'absorption caractéristiques des composés imines.

Une bande d'absorption est systématiquement observée dans l'intervalle 3300- 3800  $\text{cm}^{-1}$  quel que soit la base de Schiff, cette bande est attribuée aux groupements hydroxyles (O-H). L'IR confirme la persistance de la bande d'absorption de la fonction azométhine (C=N) au voisinage de 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.2.3. Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique

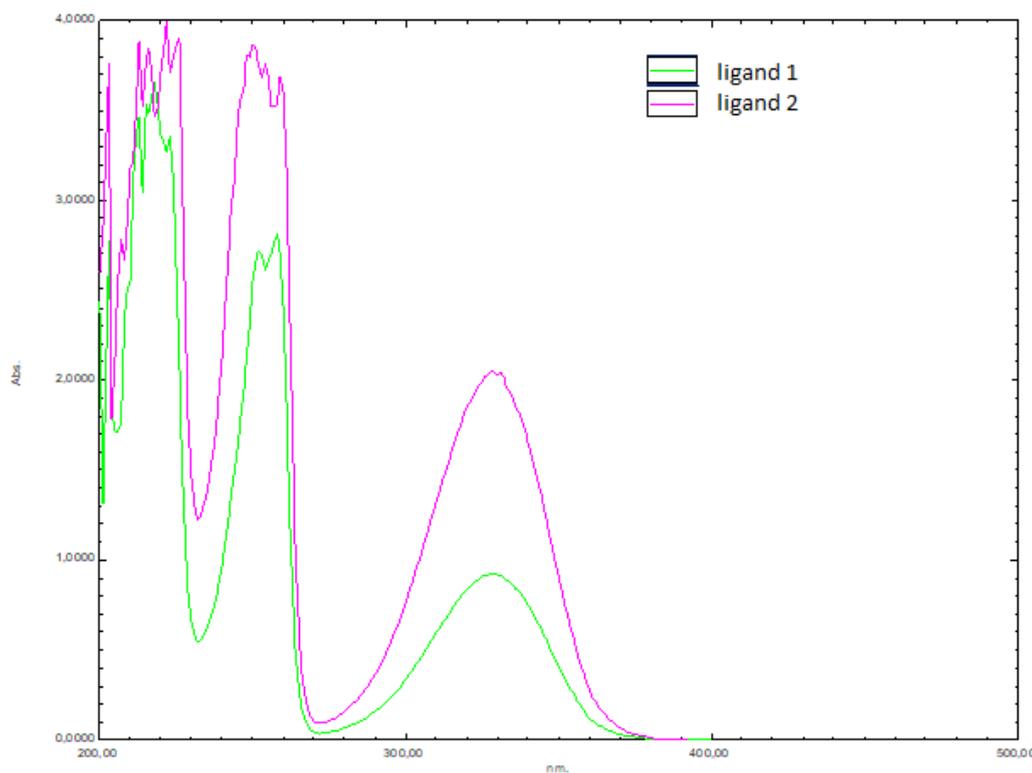
La spectrophotométrie UV-Vis nous a permis la mise en évidence des bandes d'absorption caractéristiques des différents produits impliqués dans ce travail, le spectre a été enregistré en cyclohexane dans le domaine d'ultraviolet allant de 200 à 500 nm.

Les hydroxybases de Schiff, de par leurs groupement hydroxyl sont capables dans certaines conditions d'établir un équilibre entre deux formes tautomères, une forme énolique et une forme cétonique (voir fig. 2.11).



**Figure 2.13 :** Equilibre céto – énolique dans l'anilinesalicylidène [53].

Il a été démontré empiriquement pour les bases de Schiff à structure purement énolique des bandes en deçà de 400nm, alors que celles adoptant la forme cétonique (en équilibre avec la structure énolique), absorbent en plus entre 450 et 500nm[54-55].



**Figure 2.14** : Spectre UV-Vis du ligand 1 (1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) thiourée) et ligand 2 (1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) urée) dans le cyclohexane.

On remarque que le spectre de nos bases de Schiff étudiés présentent une absorption entre 200-400 nm, il reflète le même mode d'absorption en deca de 400 nm, alors qu'une seule forme énolique est présentée pour les deux bases de Schiff synthétisé.

***Chapitre 3***  
***Etude de l'inhibition de la corrosion***  
***de l'acier XC48 par Hydroxybases de***  
***schiff***

### 3.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'efficacité inhibitrice de deux bases de Schiff de type ; 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) thiourée (**ligand 1**) et la base de Schiff 1,3-bis (2-hydroxy benzylidène) urée (**ligand 2**), vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone de type XC48 en milieu HCl 1M.

Pour réaliser cette étude, nous avons fait appel aux mesures gravimétriques. Pour élucider le mode d'action de ces inhibiteurs, nous avons calculé certaines valeurs thermodynamiques relatives aux processus d'adsorption et de dissolution ( $K_{ads}$ ,  $\Delta G_{ads}$ ,  $\Delta H_{ads}$ , et  $\Delta S_{ads}$ ).

### 3.2. METHODES D'ETUDE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

#### 3.2.1. Méthodes d'étude (la gravimétrie)

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de masse  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

##### A. Calcul de la vitesse de corrosion [56]

La vitesse de corrosion est déterminée après un temps d'immersion bien choisi et à température égale à 25°C. Alors la vitesse est calculée par la formule suivante :

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

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

D'où :

$\Delta m$  : 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. Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

$t$  : temps d'immersion dans le milieu agressif en heure.

**B. Calcul de l'efficacité inhibitrice**

La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$E(\%) = \left[ 1 - \frac{V_{\text{corr}}}{V_{\text{corr à blanc}}} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

D'où :

**E (%)** : l'efficacité inhibitrice.

**V<sub>corr</sub>** : la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

**V<sub>corr à blanc</sub>** : la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur.

**3.2.2. Conditions expérimentales****3.2.2.1. Matériau étudié**

Lors de cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier au carbone doux, de type XC48 dont la composition chimique et massique est représentée dans le tableau 3.1 et la fiche technique de ce matériau est présentée dans l'annexe 2.

**Tableau 3.1** : Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments XC48.

Eléments	C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Cr
% massique	0,45	0,27	0,69	0,008	0,008	0,002	0,02	0,13

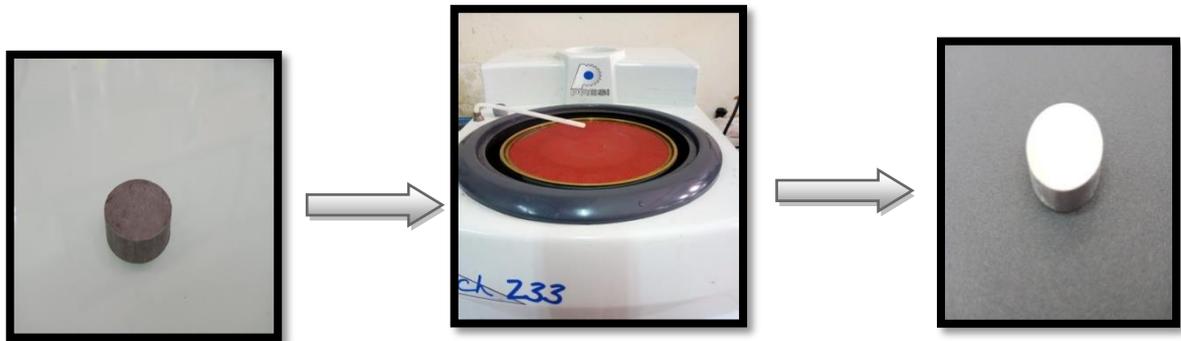
**3.2.2.2. Matériels employés dans les tests gravimétriques**

Les tests gravimétriques nécessitent :

- Un bain marie (memmert) a été utilisé pour le maintenir de l'électrolyte à la température désiré.
- Des béchers de 100 ml.
- Des pinces en plastique utilisées pour maintenir les échantillons d'une façon toute la surface de l'échantillon doit être en contact avec l'électrolyte.
- Des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (80 220 280 400 600 1200mesh) utilisé pour le polissage des échantillons.
- Une balance de précision.

### 3.2.2.3. Préparation de surface de l'échantillon

Les différentes méthodes de polissage nous avons utilisé le polissage mécanique à l'aide du papier abrasif à différentes degrés de granulation (220,280, 400,600 ,1200) suivi d'un lavage à l'eau distillée afin d'éliminer les produits d'abrasion. Ensuite, on sèche les plaques bien avant l'utilisation.



**Figure 3.1 :** Echantillons avant et après le polissage.

### 3.2.2.4.Milieu agressif

La solution agressive qui est notre milieu de corrosion, elle est constituée d'une solution d'acide chlorhydrique 1M, préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillé.

### 3.2.2.5.Inhibiteur utilisé

Les composés testés comme inhibiteurs dans cette étude sont deux bases de Schiff de type 1,3- bis( 2 hydroxy benzylidène thiourée) (ligand 1) et 1,3- bis( 2 hydroxy benzylidène urée) (ligand 2), dans un intervalle de concentrations compris entre  $10^{-5}$  M et  $5.10^{-3}$  M [57].

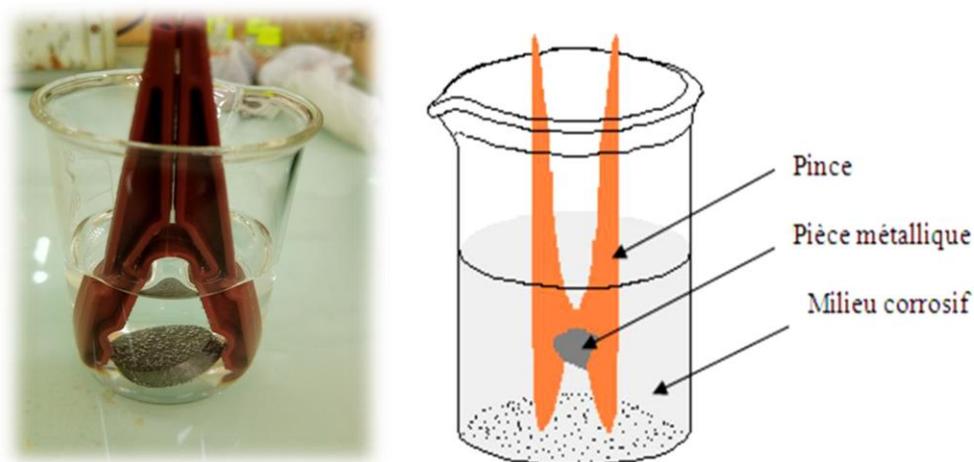
### 3.2.2.6.Procédure

Les échantillons sont des pièces en acier de forme parallélépipèdes de dimensions (x ; y ; z), sont immergés verticalement dans la solution corrosive, en absence d'agitation, et à température constante. Les concentrations des inhibiteurs utilisés, varient entre  $5.10^{-3}$  mol/l et  $10^{-5}$  mol/l.

A la fin de chaque expérience, l'échantillon a été retiré, puis nettoyé avec l'eau. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dent souple.

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.

Les pièces métalliques fixées avec des pinces en plastique sont introduites dans des béchers de 100 ml contenant un volume de 50 ml de solution HCl 1 M.



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

La valeur de l'efficacité donnée est la moyenne de trois essais plus proches effectuées dans les mêmes conditions. Le schéma du montage utilisé est représenté dans la figure 3.3



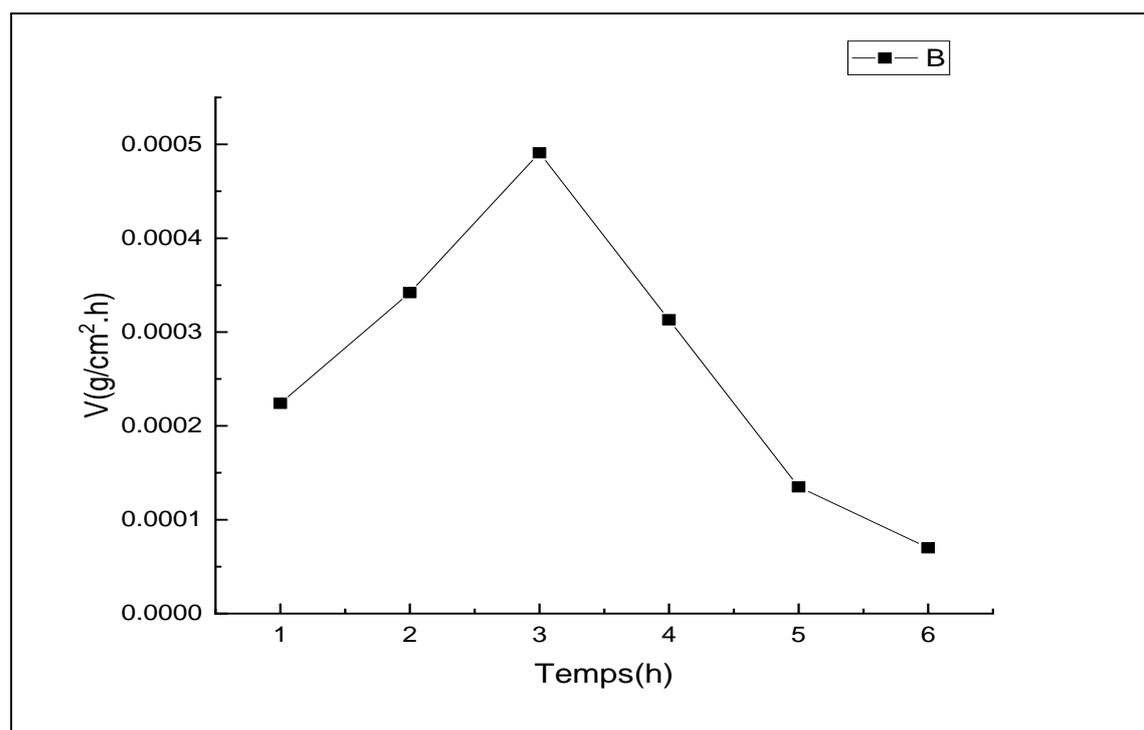
**Figure 3.3:** Photos représente les dispositifs expérimental de la technique de la masse perdue.

**3.3. RESULTATS ET DISCUSSION****3.3.1. Mesures gravimétriques****3.3.1.1. Etude en absence d'inhibiteur****A. L'effet du temps d'immersion**

Dans cette partie nous avons étudiée l'influence du temps d'immersion sur la corrosion de l'acier, pour cela nous avons testé des différents temps d'immersion à savoir 1h jusqu'à 24h en milieu HCl 1 M à une température de 25 C°.

**Tableau 3.2** : Les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1 M à différents temps d'immersion.

Temps (h)	$\Delta m(g)$	S (cm <sup>2</sup> )	$V_{moy}^{\circ} (g/cm^2 \cdot h)10^{-3}$
1	0,0024	10,5557	<b>0,224</b>
	0,0041	10,9327	
	0,0023	10,6814	
2	0,0072	10,6185	<b>0,342</b>
	0,0073	10,5557	
	0,0072	10,6817	
3	0,0159	10,9279	<b>0,491</b>
	0,0158	10,6817	
	0,0201	10,6185	
4	0,0084	10,6817	<b>0,313</b>
	0,0141	10,9327	
	0,0127	10,5557	
5	0,0129	10,5891	<b>0,135</b>
	0,0070	10,9532	
	0,0075	10,6817	
6	0,0043	10,3927	<b>0,070</b>
	0,0045	10,9532	
	0,0046	10,6814	



**Figure 3.4:** Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction du temps dans HCl 1M à 25 °C et en absence d'inhibiteur.

### 3.3.1.2. Étude en présence d'inhibiteur

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de l'ajout d'inhibiteur sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide. Pour cela nous avons étudié l'influence de la concentration d'inhibiteur ainsi que l'effet de la température sur la corrosion. Les conditions opératoires utilisées sont regroupées dans le tableau suivant.

**Tableau 3.3 :** Conditions opératoires appliquées.

<b>Concentration de l'acide HCl</b>	<b>1M</b>
<b>Température</b>	<b>De 25°C à 60°C</b>
<b>Concentration de l'inhibiteur</b>	<b>de <math>10^{-5}</math> mol/l à <math>5 \cdot 10^{-3}</math> mol/l</b>
<b>Temps d'émersion</b>	<b>1h</b>

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

La concentration de l'inhibiteur exerce une influence directe sur l'efficacité inhibitrice.

L'ensemble des tableaux suivants représente les valeurs de la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) ainsi que l'efficacité inhibitrice ( $E\%$ ) à différentes valeurs de temps d'immersion.

**Tableau 3.4:** Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la corrosion dans HCl 1M en présence d'inhibiteurs à 25°C après 1h.

Produit	C(mol/l)	Vitesse moy(g/cm <sup>2</sup> .h) 10 <sup>-3</sup>	E %
HCL	1M	4,2415	-
Ligand 1	10 <sup>-5</sup>	2,5851	39,05
	5.10 <sup>-5</sup>	2,3242	45,20
	10 <sup>-4</sup>	1,8258	56,95
	5.10 <sup>-4</sup>	2,1649	66
	10 <sup>-3</sup>	1,7711	58,24
	5.10 <sup>-3</sup>	1,6910	60,13
Ligand 2	10 <sup>-5</sup>	0,16296	25,02
	5.10 <sup>-5</sup>	0,15524	28,57
	10 <sup>-4</sup>	0,11273	48,13
	5.10 <sup>-4</sup>	0,10645	51,02
	10 <sup>-3</sup>	0,080263	63,07
	5.10 <sup>-3</sup>	0,069027	68,24

**Tableau 3.5:** Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la corrosion dans HCl 1M en présence d'inhibiteurs à 25°C après 3h.

Produit	C(mol/l)	Vitesse moy(g/cm <sup>2</sup> .h) 10 <sup>-4</sup>	E %
HCL	1M	4,9124	-
Ligand 1	10 <sup>-5</sup>	1,1118	77,38
	5.10 <sup>-5</sup>	0,90914	81,49
	10 <sup>-4</sup>	0,81508	83,40
	5.10 <sup>-4</sup>	0,62831	87,20
	10 <sup>-3</sup>	0,64588	86,85
	5.10 <sup>-3</sup>	1,1714	76,15

<b>Ligand 2</b>	$10^{-5}$	2,4033	<b>51,07</b>
	$5.10^{-5}$	1,8959	<b>61,40</b>
	$10^{-4}$	1,7914	<b>63,65</b>
	$5.10^{-4}$	1,7778	<b>63,80</b>
	$10^{-3}$	1,5486	<b>68,47</b>
	$5.10^{-3}$	1,34665	<b>72,65</b>

**Tableau 3.6:** Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la corrosion dans HCl 1M en présence d'inhibiteurs à 25°C après 24h.

<b>Produit</b>	<b>C(mol/l)</b>	<b>Vitesse moy(g/cm<sup>2</sup>.h) 10<sup>-4</sup></b>	<b>E %</b>
<b>HCL</b>	1M	6,528	-
<b>Ligand 1</b>	$10^{-5}$	2,3466	<b>64,05</b>
	$5.10^{-5}$	2,1554	<b>66,98</b>
	$10^{-4}$	4,7557	<b>63,15</b>
	$5.10^{-4}$	44,595	<b>93,16</b>
	$10^{-3}$	1,6172	<b>75,22</b>
	$5.10^{-3}$	1,1605	<b>82,22</b>
<b>Ligand 2</b>	$10^{-5}$	8,1259	-
	$5.10^{-5}$	13,44	-
	$10^{-4}$	8,6005	-
	$5.10^{-4}$	5,1689	<b>20,81</b>
	$10^{-3}$	7,5243	-
	$5.10^{-3}$	3,5269	<b>45,97</b>

Nous remarquons, d'après les tableaux, que nos bases de Schiff inhibent la corrosion de l'acier dans le milieu considéré. Ce comportement peut être expliqué par une grande adsorption de ces bases de Schiff sur la surface de l'acier au carbone XC48 dans le HCl M.

D'après les résultats obtenus, on constate que l'efficacité inhibitrice augmente tandis que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. Par exemple, après 3h de temps d'immersion, on remarque que l'efficacité inhibitrice de **Ligand 1** atteint une valeur maximale de **87,28 %** pour une concentration de  **$5.10^{-4}$  M** et **72,65 %** pour **Ligand 2** pour une concentration de  **$5.10^{-3}$  M**.

L'efficacité inhibitrice du **ligand 1** est toujours supérieure à celle du **ligand 2** quelque soit la durée du temps d'immersion, et après 24h, en analysant les résultats obtenus on peut conclure que la base de Schiff **ligand 1** est plus stable que le **ligand 2**.

### **B. L'effet de la température**

La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente.

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur l'évolution de la vitesse de corrosion et le pouvoir inhibiteur de nos bases de Schiff, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 30-60°C pour différentes concentrations d'inhibiteur durant 1h d'émersion à l'aide des mesures gravimétriques.

Le taux de recouvrement est déterminé par[58] :

$$\theta = \frac{E(\%)}{100} \quad (3.4)$$

Les valeurs de la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ), l'efficacité inhibitrice (E %) et les valeurs de  $\Theta$  obtenus pour chaque concentration, et à différentes valeurs de température pour chaque nos bases de Schiff étudiées sont présentées dans les tableaux (3.8 et 3.9).

**Tableau 3.7:** Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M à différentes concentrations d'inhibiteur **Ligand 1**.

Température K	C (mol/l)	Vitesse moy(g/cm <sup>2</sup> .h)	E(%)	$\Theta$
303	10 <sup>-5</sup>	2,4478.10 <sup>-4</sup>	<b>38,19</b>	0,3819
	5.10 <sup>-5</sup>	2,3222.10 <sup>-4</sup>	<b>41,36</b>	0,4136
	10 <sup>-4</sup>	2,2383.10 <sup>-4</sup>	<b>43,48</b>	0,4348
	5.10 <sup>-4</sup>	1,6957.10 <sup>-4</sup>	<b>59,71</b>	0,5971
	10 <sup>-3</sup>	1,6103.10 <sup>-4</sup>	<b>57,18</b>	0,5718
	5.10 <sup>-3</sup>	1,3994.10 <sup>-4</sup>	<b>64,66</b>	0,6466
313	10 <sup>-5</sup>	2,2733.10 <sup>-3</sup>	<b>36,87</b>	0,3687
	5.10 <sup>-5</sup>	4,4852.10 <sup>-4</sup>	<b>39,47</b>	0,3947
	10 <sup>-4</sup>	4,2247.10 <sup>-4</sup>	<b>42,98</b>	0,4298
	5.10 <sup>-4</sup>	4,0643.10 <sup>-4</sup>	<b>45,15</b>	0,4515
	10 <sup>-3</sup>	3,4685.10 <sup>-4</sup>	<b>53,19</b>	0,5319
	5.10 <sup>-3</sup>	4,0813.10 <sup>-4</sup>	<b>44,92</b>	0,4492
323	10 <sup>-5</sup>	3,1345.10 <sup>-3</sup>	<b>24,24</b>	0,2424
	5.10 <sup>-5</sup>	2,7786.10 <sup>-3</sup>	<b>32,84</b>	0,3284
	10 <sup>-4</sup>	2,7633.10 <sup>-3</sup>	<b>33,21</b>	0,3321

	$5.10^{-4}$	$2,5858.10^{-3}$	<b>37,50</b>	0,3750
	$10^{-3}$	$2,5548.10^{-3}$	<b>38,25</b>	0,3825
	$5.10^{-3}$	$2,4154.10^{-3}$	<b>41,62</b>	0,4162
333	$10^{-5}$	0,01326	<b>21,32</b>	0,2132
	$5.10^{-5}$	0,01369	<b>18,80</b>	0,1880
	$10^{-4}$	0,01434	<b>14,94</b>	0,1494
	$5.10^{-4}$	0,01208	<b>28,33</b>	0,2833
	$10^{-3}$	0,01166	<b>30,79</b>	0,3079
	$5.10^{-3}$	0,01075	<b>36,23</b>	0,3623

**Tableau 3.8 :** Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M à différentes concentrations d'inhibiteur **Ligand 2**.

Température K	C (mol/l)	Vitesse moy. $10^{-3}$ (g/cm <sup>2</sup> .h)	E(%)	$\Theta$
303	$10^{-5}$	0,92005	<b>21,47</b>	0,2147
	$5.10^{-5}$	0,89171	<b>23,89</b>	0,2389
	$10^{-4}$	0,81223	<b>30,67</b>	0,3067
	$5.10^{-4}$	0,76923	<b>34,34</b>	0,3434
	$10^{-3}$	0,70627	<b>39,72</b>	0,3972
	$5.10^{-3}$	0,63874	<b>45,48</b>	0,4548
313	$10^{-5}$	1,2662	<b>9,67</b>	0,0967
	$5.10^{-5}$	1,2331	<b>12,03</b>	0,1203
	$10^{-4}$	1,2216	<b>12,84</b>	0,1284
	$5.10^{-4}$	1,2101	<b>13,67</b>	0,1367
	$10^{-3}$	1,1859	<b>15,40</b>	0,1540
	$5.10^{-3}$	1,1392	<b>18,73</b>	0,1873
323	$10^{-5}$	2,6841	<b>0,51</b>	0,0051
	$5.10^{-5}$	2,6731	<b>0,92</b>	0,0092
	$10^{-4}$	2,6666	<b>1,16</b>	0,0116
	$5.10^{-4}$	2,6059	<b>3,40</b>	0,0340
	$10^{-3}$	2,5855	<b>4,16</b>	0,0416
	$5.10^{-3}$	2,5695	<b>4,76</b>	0,0476

Selon les résultats obtenus, on remarque que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température, car la température accélère la cinétique des réactions de la corrosion.

**3.2.2. Isotherme d'adsorption**

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorptions. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorptions à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption. Elle dépend de la charge du métal, de la nature de la structure chimique des produits organiques et du type d'électrolyte. Il est généralement admis, que le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électron entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales vacants « d » de la surface du métal permettant de former des liaisons de coordination. Le transfert d'électron se fait avec les orbitales des molécules organiques ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons  $\pi$ [59].

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

Durant cette étude, les différentes isothermes : Langmuir, Temkin et Frumkin ont été étudié afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable figures (3.5) (3.10).

Ces isothermes d'adsorption ont été utilisées pour d'autres inhibiteurs. Selon ces isothermes,  $\theta$  est relié à la concentration en inhibiteur ( $C_{inh}$ ) par l'équation suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}) \quad (3.5)$$

$$\exp(-2 a \theta) = K C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Temkin}) \quad (3.6)$$

$$\frac{1-\theta}{\theta} \exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de frumkin}) \quad (3.7)$$

D'ou :

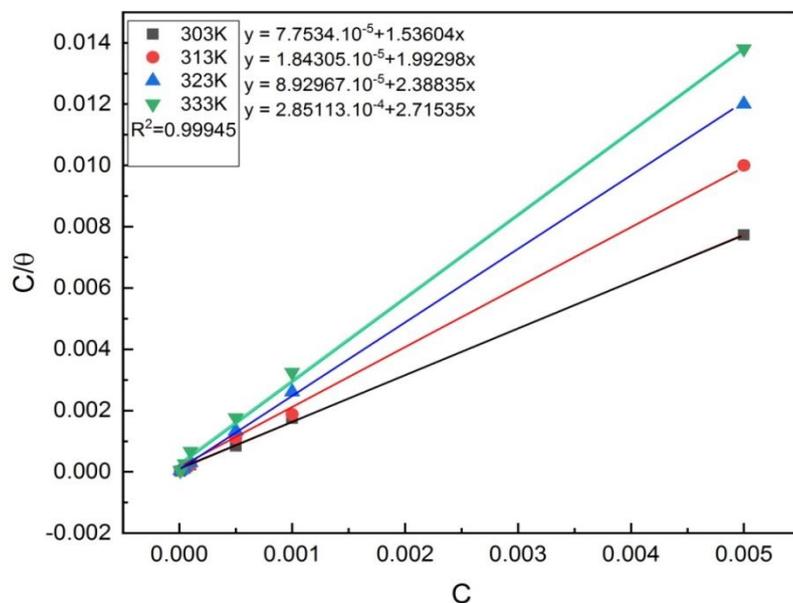
**a** : est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

**K** est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

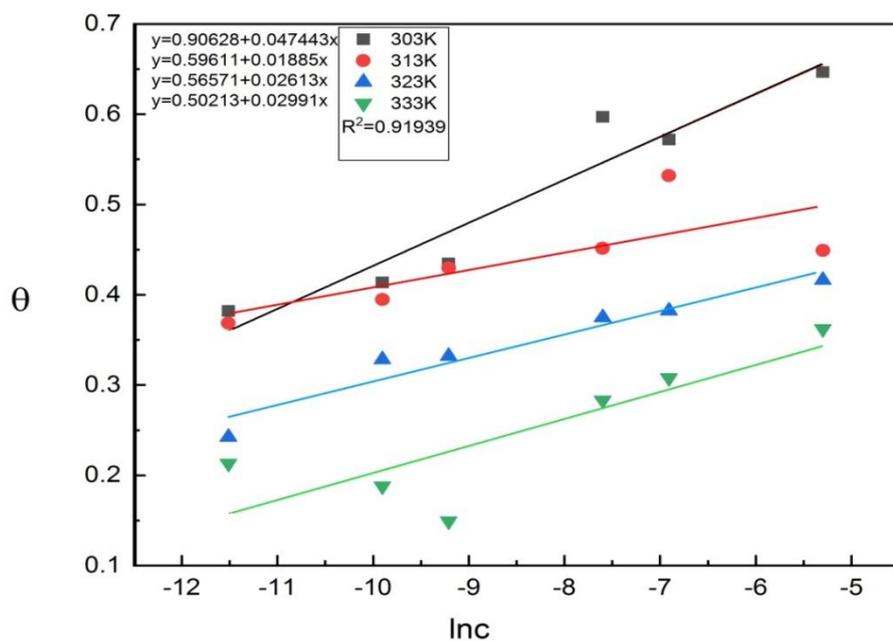
**C<sub>inh</sub>**: la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Les valeurs de taux de recouvrement ( $\theta$ ) pour différentes concentrations d'inhibiteur obtenues à partir des mesures gravimétriques dans le domaine de température étudiée [30 - 60C°] (tableau3.7 - 3.8), ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption d'inhibiteur. Ainsi, différentes isothermes comprenant Langmuir,

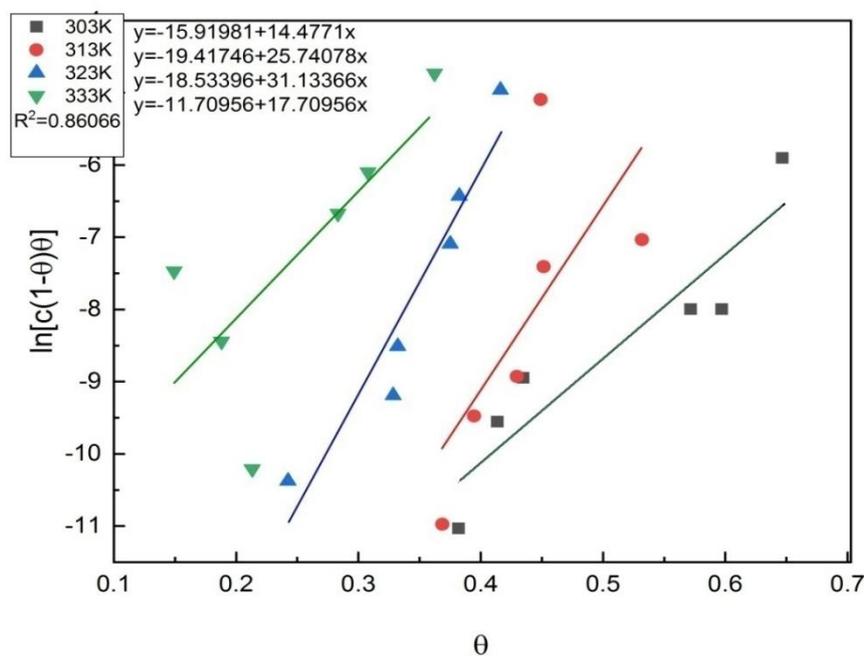
Temkin et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (figures 3.5-3.10).



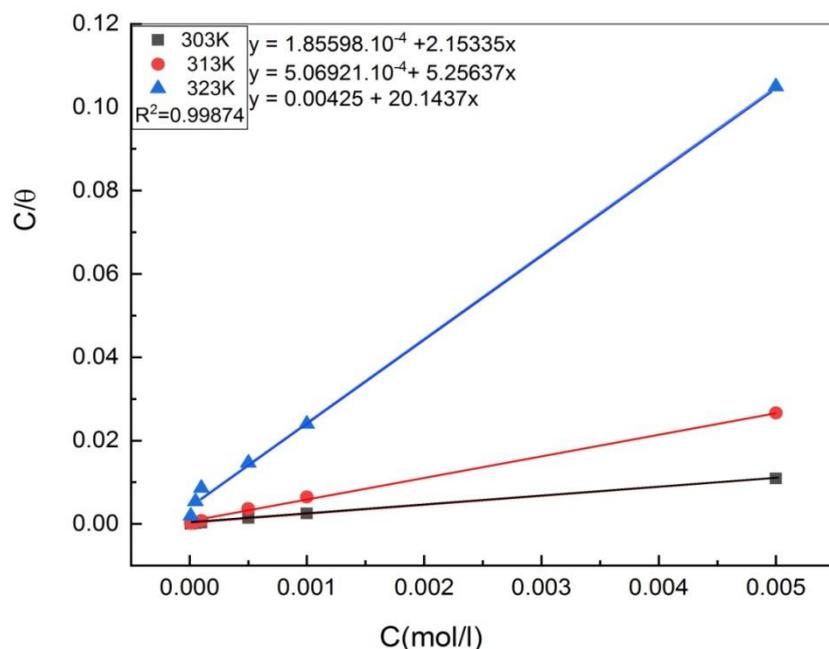
**Figure 3.5:** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence du **Ligand 1** à différentes températures.



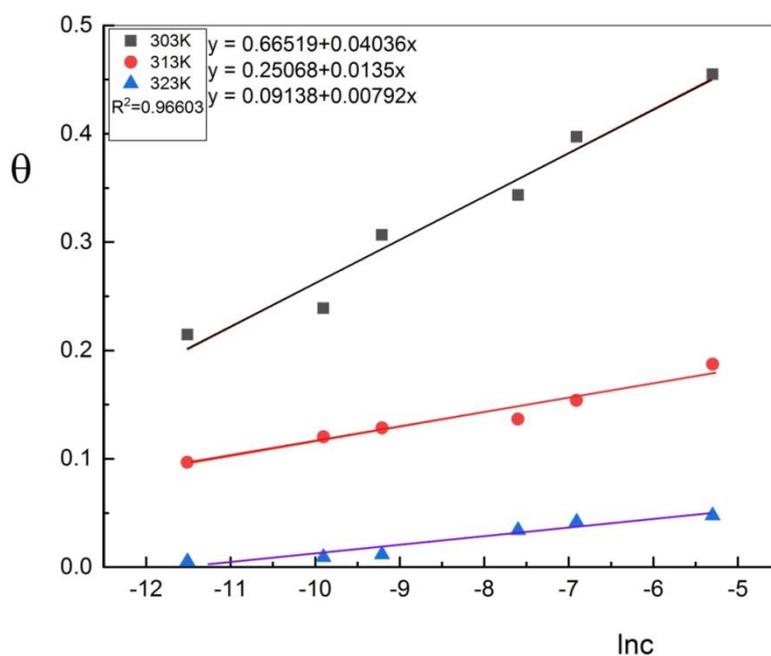
**Figure 3.6 :** Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence du **Ligand 1** à différentes températures.



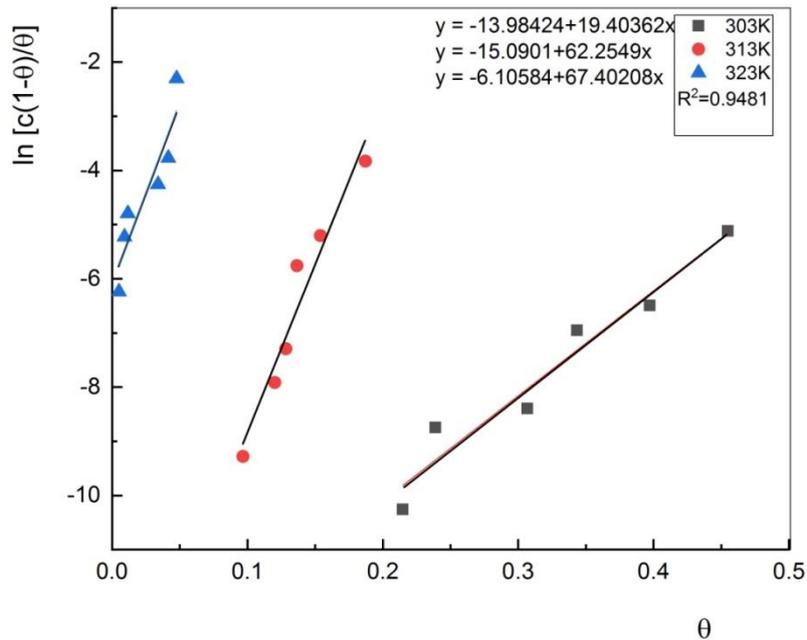
**Figure 3.7:** Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence du **Ligand 1** à différentes températures.



**Figure 3.8:** Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence du **Ligand 2** à différentes températures.



**Figure 3.9:** Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1M en présence du **Ligand 2** à différentes température.



**Figure 3.10 :** Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1M en présence du **Ligand 1** à différentes températures.

Selon les figures précédentes, seule la courbe  $(C/\theta)$  en fonction de la concentration est linéaire pour tous nos bases de Schiff, car on constate que les coefficients de corrélation linéaire sont proches de 1, cela montre que l'adsorption de tous ces bases de Schiff sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

**D. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption [60].**

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

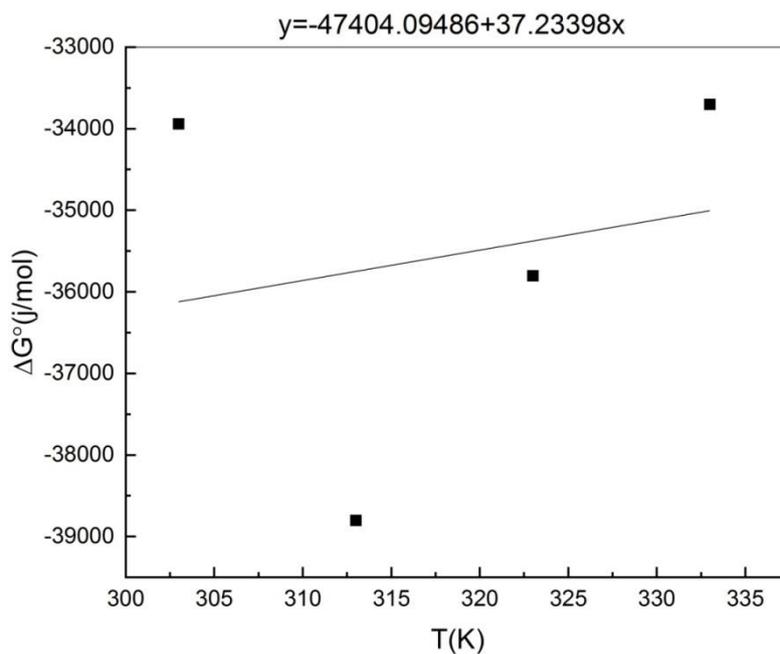
$K_{ads}$  est lié à l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  par l'équation suivante :

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

La valeur **55.5** est la concentration de l'eau en solution (mol/L).

À partir de la relation précédente on obtient la relation suivante qui nous permet de calculer  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  pour chaque température :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (9)$$



**Figure 3.11:** L'évolution de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  en fonction de la température pour **Ligand 1**.

**Tableau 3.9 :** Les valeurs  $K_{ads}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ,  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  et  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  du **Ligand 1** à chaque valeur de température.

T(k)	$K_{ads}$	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (j/mol)	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J.mol <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
303	12897,56752	-33944,66008	-47404,09486	37,23398
313	54257,88774	-38801,87079		
323	11198,62212	-35806,10375		
333	3507,381284	-33702,11627		

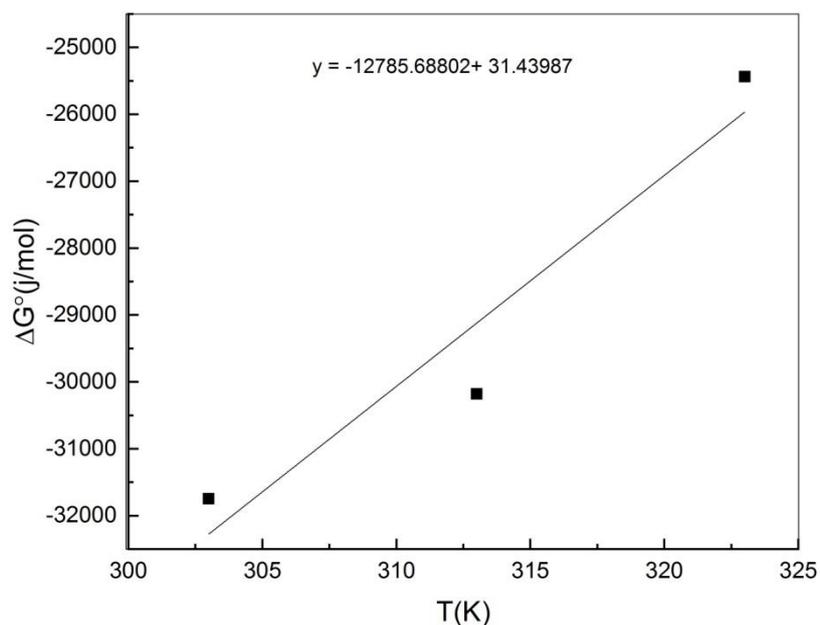


Figure 3.12 :L'évolution de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  en fonction de la température pour **Ligand 2**.

Tableau 3.10 : Les valeurs  $K_{ads}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ,  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  et  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  du **Ligand 2** à chaque valeur de température.

T(k)	$K_{ads}$	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (j/mol)	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J.mol <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
303	5387,98	-31746,83909	-12785,56683	31.4395
313	1972,69	-30181,14627		
323	235,29	-25438,04171		

La valeur négative de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée à la surface métallique. Généralement, les valeurs absolues de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ , voisines de 20 kJ /mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption)[61].

Les valeurs absolues de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  calculées sont supérieure à 20 kJ mol<sup>-1</sup>. Hongbo explique que la valeur de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indique que le mécanisme d'adsorption des bases de

Schiff à la surface implique les deux types d'interactions (physisorption et chimisorption) avec une prédominance de physisorption.

Dans la littérature, les valeurs absolues de  $\Delta H^{\circ}_{ads} < 40 \text{ kJ. mol}^{-1}$  impliquent une physisorption tandis que les valeurs absolues de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  proches de  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  impliquent une chimisorption. Dans notre cas, les valeurs absolues de  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  trouvés sont inférieure à  $40 \text{ kJ. mol}^{-1}$  impliquant la physisorption, ceci indique que ces inhibiteurs sont physisorbés à la surface de l'acier[62].

### 3.3 CONCLUSION

L'étude gravimétrique de l'inhibition de corrosion de l'acier XC48 en milieu acide 1M par nos bases de Schiff le ligand 1 et ligand 2 a été réalisée.

Et d'après l'analyse des résultats obtenus on peut conclure que :

- Le ligand 1 est plus efficace que le ligand 2, la valeur de l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des composés testés et atteint l'ordre de 87,28% pour la concentration  $5.10^{-4}\text{M}$  pour le ligand 1 et de 72,65% à  $5.10^{-3}\text{M}$  pour le ligand 2.
- Les deux inhibiteurs s'adsorbent à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir.
- La température affecte sur l'efficacité inhibitrice des deux composés.

## *Chapitre 4*

*Optimisation de la corrélation entre  
efficacité inhibitrice et structure  
moléculaire*

## 4.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, on va présenter les différentes méthodes utilisées afin de faire une optimisation de la corrélation entre efficacité inhibitrice et structure moléculaire, nous nous sommes intéressés à la méthode de la théorie de la fonction de la densité (DFT) et la méthode de la simulation de la dynamique moléculaire (MDS), les résultats des propriétés inhibitrices de corrosion et les résultats théoriques établis par ces deux méthodes seront discutés.

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

Dans ces dernières années, DFT est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de la structure électronique et la prédiction. Des propriétés physicochimiques des atomes, des molécules et même des solides.

La chimie quantique et en particulier les calculs de chimie quantique, utilisés récemment dans le domaine de la corrosion, ont prouvé leur efficacité dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques [63].

Le présent travail a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques de nos bases de Schiff synthétisée, afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (%EI) étudiée par la méthode de perte de masse dans le chapitre précédent.

Les calculs de chimie quantique et les résultats ont été réalisés en utilisant le programme GAUSSIAN 09W et le logiciel GaussView 5.0.8 [64].

La structure géométrique de la molécule étudiée est obtenue par une optimisation globale caractérisée par un calcul des fréquences de vibration en utilisant la méthode DFT (Théorie de la fonctionnelle de densité) au niveau B3LYP (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31G (d,p). Les paramètres de chimie quantique à savoir le gap énergétique ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ), le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) ont été calculés à partir de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée ( $E_{\text{HOMO}}$ ) et de l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée ( $E_{\text{LUMO}}$ ) en utilisant les équations citées ci-dessous [65].

- **L'écart énergétique**

L'écart entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO dans la molécule de l'inhibiteur est un autre paramètre important, en effet les basses valeurs de l'écart énergétique (gap  $\Delta E$ ) sont signe d'une bonne efficacité inhibitrice, il est calculé par la formule suivante :

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (4.1)$$

- **Le potentiel d'ionisation I**

Les énergies d'ionisation des atomes ou des ions donnent des indications directes sur l'arrangement des électrons autour du noyau. C'est l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation, pris à l'état gazeux. Le potentiel d'ionisation (I) d'une molécule diamagnétique correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec changement de signe, il est calculé par la formule suivante :

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (4.2)$$

- **L'affinité électronique (A)**

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. L'affinité électronique (A) est l'énergie de l'orbitale LUMO avec changement de signe, elle est calculée par la formule suivante :

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (4.3)$$

#### **4.2.1. Les paramètres quantiques calculés par la méthode DFT**

Le chimiste japonais Kenichi Fukui a été le premier à mettre en évidence le rôle des orbitales frontières HOMO et LUMO dans les mécanismes réactionnels en chimie [66]. Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée,  $E_{\text{HOMO}}$ , qui est souvent associée au pouvoir donneur d'électrons d'une molécule a été rapportée. Une revue de littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons  $\pi$  de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiel du métal [67]. Une molécule qui a une grande  $E_{\text{HOMO}}$  jouera le rôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible  $E_{\text{LUMO}}$  où les orbitales moléculaires sont vides. Des valeurs élevées de  $E_{\text{HOMO}}$

facilitent ainsi l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique et donc l'efficacité inhibitrice en influençant le processus de transfert électronique à travers la couche adsorbée.

Des relations similaires ont été retrouvées entre la vitesse de corrosion et l'énergie de bande (le gap),  $\Delta E$ , ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) [68]. L'énergie de l'orbitale la plus basse inoccupée ( $E_{LUMO}$ ) d'une molécule est associée à son pouvoir accepteur d'électrons : plus cette énergie est faible plus la probabilité d'accepter des électrons par la molécule est grande.

Par conséquent, plus la différence d'énergie, entre les orbitales frontières du donneur et de l'accepteur, est faible plus l'efficacité inhibitrice sera élevée (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible) [69].

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

**Tableau 4.1** : les paramètres quantiques calculés pour les inhibiteurs étudiés.

Inhibiteur	$E_{tot}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	$\mu$ (Deby)
Ligand 1	-1236,95	-5,28	-1,97	3,31	5,20
Ligand 2	-24876,9	-6,596	-2,36	4,232	7,4885

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 [70].

Ces inhibiteurs ont donc des pouvoirs donneurs d'électrons similaires. La différence,  $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$  (le gap) est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de  $\Delta E$  se traduit par une efficacité inhibitrice importante. Lorsque  $\Delta E$  diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente [60]. La base de Schiff (ligand 1) a la valeur la plus faible valeur de  $\Delta E$  (33.31eV), ce qui facilite son adsorption à la surface métallique en augmente son

efficacité inhibitrice, alors on peut dire que ce résultat obtenu par les calculs théorique est en bon accord avec ceux trouvés par la méthode expérimentale de la perte de masse présenté dans le chapitre 3.

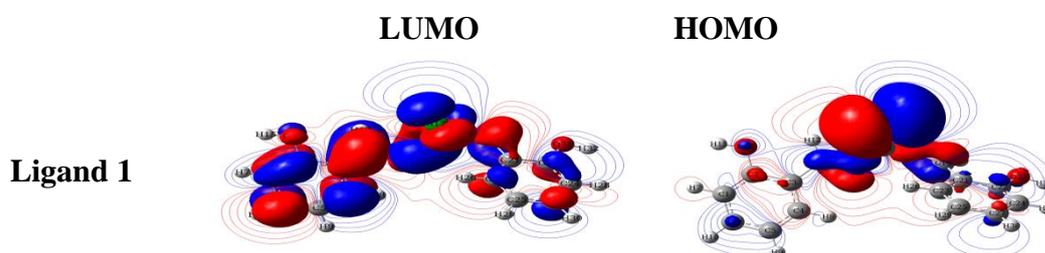
Le moment dipolaire ( $\mu$ ) est un indicateur de distribution électronique dans une molécule et constitue une des propriétés utilisées pour discuter et rationaliser une structure moléculaire. Une valeur élevée du moment dipolaire se traduit par une efficacité inhibitrice importante [71].

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, est plus grande à la surface métallique, ce qui augmente leur pouvoir inhibiteur [72].

Les résultats de nos calculs théoriques concernant les moments dipolaires et expérimentaux (% EI) montrent que, pour nos bases de Schiff synthétisées, la molécule qui a un moment dipolaire faible donnerait une efficacité inhibitrice plus grande. Les efficacités inhibitrices et les moments dipolaires, pour nos inhibiteurs, ne sont pas corrélés.

#### **4.2.2. 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. Les structures moléculaires optimisées ainsi que la répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés sont représentées dans la figure 4. 1.



Ligand 2

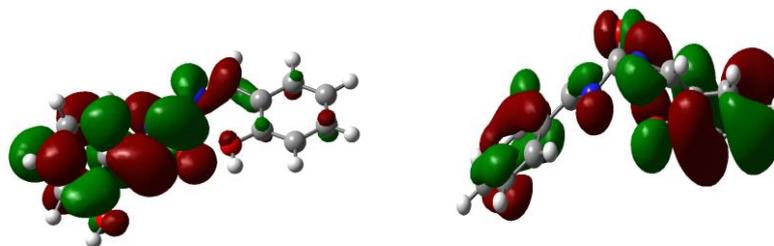
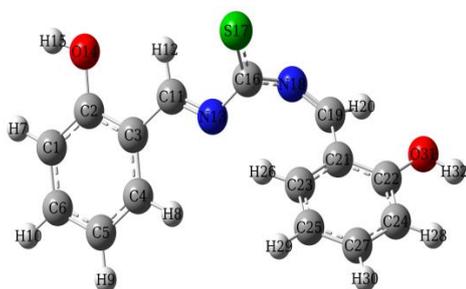
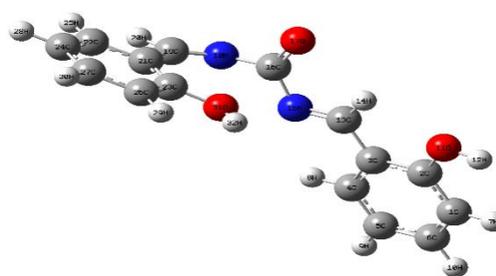


Figure 4.1 : les orbitales moléculaires HOMO et LUMO de nos bases de Schiff.



Ligand 1

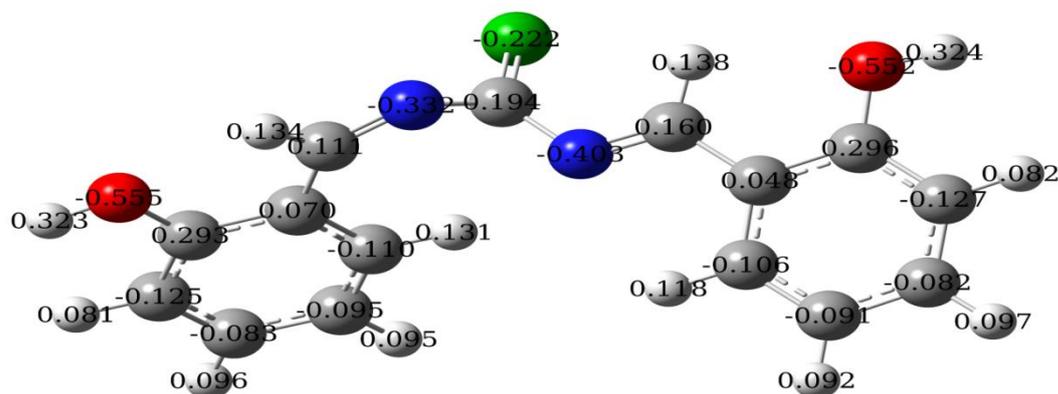


Ligand 2

Figure 4.2 : Structures optimisées de nos bases de Schiff (Ligand 1) et (Ligand 2).

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 [73]. Il y a un accord général par plusieurs auteurs que l'hétéroatome chargée plus négativement est, le plus est sa capacité à s'adsorber sur la surface métallique par une réaction de type donneur- accepteur pour former une liaison de coordination [74].

Les charges de Mulliken de la base de Schiff (ligand 1) ont été représentées dans la figure 4.3.



**Figure 4. 3.** Les charges de Mulliken du Ligand 1.

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 les atomes sont les sites actifs probables pour l'adsorption de fer. En conséquence, nos bases de Schiff peuvent être adsorbées sur la surface d'acier utilisation de ces centres actifs en diminuant la vitesse de corrosion.

### 4.3. SIMULATION DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE (MDS)

L'étude et la compréhension des interactions entre les molécules inhibitrices et la surface de l'acier au carbone ont été effectuées par les simulations de dynamique moléculaire (MDS). Les MDS sont largement utilisés pour déterminer d'une part les différentes configurations d'adsorption et d'autre part le système d'interaction entre les molécules inhibitrices et la surface de l'acier.

Nous avons utilisé le logiciel Materials Studio 7.0 pour effectuer les simulations de la dynamique moléculaire (SDM). Dans cette étude, nous sélectionnerons la surface de Fe (110) pour les simulations des modes d'adsorption des composés étudiés sur l'interface Fe. Pour calculer l'énergie d'interaction ( $E_{interaction}$ ) entre les molécules d'inhibiteurs et l'interface Fe (100) nous avons utilisée l'équation suivante :

$$E_{interaction} = E_{total} - (E_{Fe} + E_{inh}) \quad (4.4)$$

D'où :

$E_{total}$  : est l'énergie totale du système de simulation.

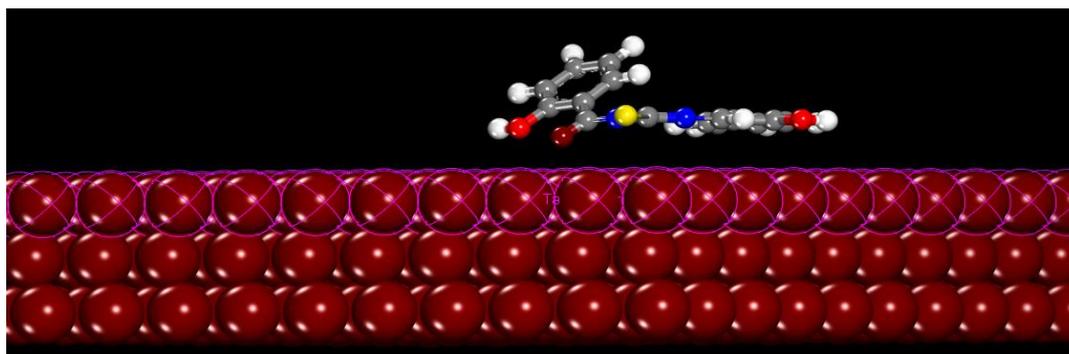
$E_{Fe}$  : est l'énergie de la surface de Fe.

$E_{inh}$  : est l'énergie de la molécule inhibitrice seule.

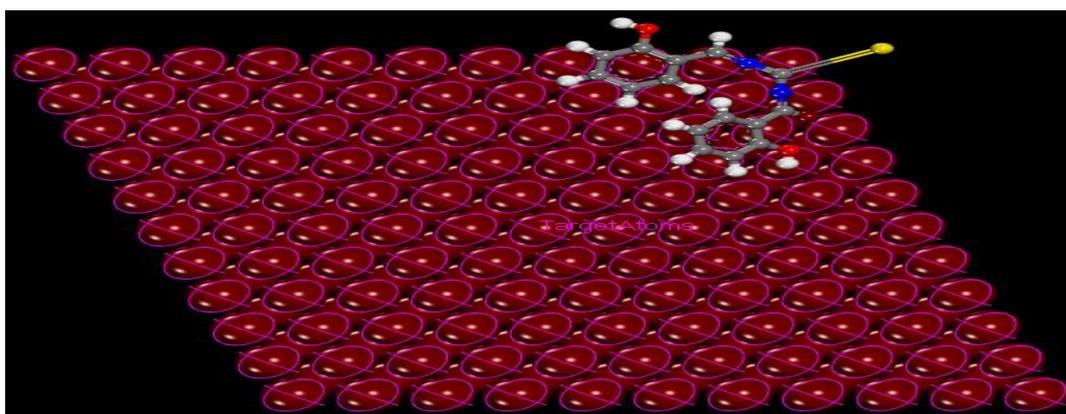
### 4.3.1. Configurations d'adsorption entre les inhibiteurs étudiés et la surface du Fe(110)

Les configurations d'équilibre d'adsorption de la molécule inhibitrice étudiée (ligand 1) sur la surface de Fe (110) sont représentées sur la figure 4.5. L'examen de cette figure montre clairement que la molécule est adsorbée sur la surface de Fe (110) en mode (position) parallèle de la structure rigide de notre inhibiteur par rapport à la surface de l'acier, ce qui confirme les fortes interactions entre la molécule et les atomes du fer.

A partir des structures moléculaires des trois inhibiteurs, on peut dire que l'adsorption sur la surface de l'acier au carbone est possible en partageant les électrons de l'azote et de l'oxygène présent dans les molécules inhibitrices avec le fer et la formation des liaisons de coordination entre eux (interactions chimiques).



(a)



(b)

**Figure 4.4** : Configurations d'équilibre d'adsorption de la molécule inhibitrice (ligand 1) sur la surface Fe (110) : (a): vue de dessus et (b) : vue de profil.

Les différentes énergies des systèmes simulés ont été calculées et les résultats que nous avons obtenus sont regroupés dans le tableau 4.2.

Dans les calculs effectués, on a considéré que l'énergie du substrat (surface du fer) est égale à zéro. L'énergie totale est définie comme la somme des énergies des composés adsorbés, l'énergie rigide d'adsorption est l'énergie de déformation. L'énergie d'adsorption est l'énergie nécessaire pour que le composé soit adsorbé sur la surface de métal. En outre, l'énergie d'adsorption rapporte l'énergie libérée (ou requise) lorsque les détendus sont adsorbés sur le substrat. L'énergie d'adsorption est définie comme la somme de l'énergie rigide d'adsorption et l'énergie de déformation pour les composés de l'adsorbat. L'énergie rigide d'adsorption rapporte l'énergie libérée (ou requise) lorsque les composés adsorbés non relaxés (c'est-à-dire avant l'étape d'optimisation de la géométrie) sont adsorbés sur le substrat. L'énergie de déformation rapporte l'énergie libérée lorsque les composés adsorbés sont détendus sur la surface du substrat.

**Tableau 4.2:** Les énergies calculées entre les molécules inhibitrices étudiées et la surface du Fe (110).

Système	Energie totale	Energie d'adsorption	Energie rigide d'adsorption	Energie de déformation
Fe (1 1 0)	-228,6105	-969,22823	-186,60430304	-782,623929

Selon le processus de simulation, l'inhibiteur ligand 1 donne une grande énergie d'adsorption en valeur négative. Généralement, les valeurs élevées de l'énergie d'adsorption obtenues expliquent leur plus haute efficacité inhibitrice.

# *Conclusion générale*

Ce mémoire a pour objectif l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier XC48 par les composés organiques azométhines suivants : 1,3- bis(2 hydroxy benzyldène thiourée) (ligand 1) et 1,3- bis( 2 hydroxy benzyldène urée) (ligand 2) en milieu acide 1M, en utilisant la méthode de la gravimétrie,

Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés a été établie par l'optimisation avec la méthode DFT (Density Functional Theory). Les indices chimiques quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée ( $E_{HOMO}$ ), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée ( $E_{LUMO}$ ), le gap ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ), le moment dipolaire ( $\mu$ ) de la molécule d'inhibiteur sont calculées.

Cette étude a conduit aux résultats suivants :

- Les bases de Schiff sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier XC48 en milieux acides, même à très faible concentration.
- Le ligand 1 est plus efficace que le ligand 2. La valeur de l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration des composés testés et atteint l'ordre de 87.28% à  $5.10^{-4}M$  pour le ligand 1 et de 72.65% à  $5.10^{-3}$  pour le ligand 2.
- Le pouvoir inhibiteur de nos bases de Schiff décroît avec la température dans la gamme de température étudiée 30°C – 60°C.
- L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier XC48 en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir, les données thermodynamiques du processus d'adsorption ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ ) qui ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption montrent une adsorption physique et chimique sur la surface métallique.
- Une bonne corrélation entre les valeurs des indices  $\Delta E$ ,  $\mu$ , et  $\sigma$  et le pouvoir inhibiteur des composés étudiés a été observée. En effet la molécule (ligand 1) a la plus faible valeur du gap ( $\Delta E$ ), par conséquent cet inhibiteur a une plus grande aptitude à s'adsorber à la surface métallique ce qui augmente donc son efficacité inhibitrice par rapport à l'autre inhibiteur étudié.

Les perspectives envisagées au terme de ce travail de thèse peuvent être présentées comme suit :

- La synthèse d'autres bases de Schiff riches en sites de coordinations.

- L'étude du pouvoir inhibiteur de cette famille de produits dans d'autres milieux agressifs, ainsi que sur d'autres métaux tels que le cuivre, l'aluminium ...
- Fait appel aux d'autres méthode d'étude tels que les méthodes électrochimiques transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique) et quasi-stationnaires (polarisation linéaire et potentiation dynamique).
- La caractérisation de la surface des métaux par des différents méthodes comme la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et le MEB.

## ***REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE***

## Référence bibliographique

- [1] S.Granese, B.Rosales, 10th International congress on mettalic corrosion , Madrasn India, 3 1987 ,2733.
- [2] LL.shreir, RA Jarman et GT .Burtein corrosion control,1993.
- [3] BADORIS, « Document de synthèse relatif à une barrière technique de sécurité (BTS) Protection cathodique » Version 1.1-janvier2008.
- [4] Herbert H.uhlig et R. Winstonrevie (corrosion and corrosion control) An introduction to corrosion science and engineering, 2-620-172-1.
- [5] B.NADRA, thèse magister « Etude par voltamétriecyclique de l'efficacité inhibitrice de nouveaux composés organique bases de schiff vis à vis de la corrosion d'un acier destiné à la construction dans un milieu simulant l'eau interstitielle du béton »,2005.
- [6-7] W.Flick, « corrosion Inhibition », An industrial guide second, Edit Noyes publication , USA(1993).
- [8] M. ADDAL , thèse magister « Synthèse et application de nouvelles bases de schiff dans la protection contre la corrosion des aciers destinés à la construction », Version 2007.
- [9] W.Flick, « corrosion Inhibition », An industrial guide second, Edit Noyes publication , USA(1993).
- [10] J.BERNARD, A.Michel , J. Philibert , J. Talbot , Edit Masson , paris (1969).
- [11] RIKOUH Rahma Amina « Synthèse et etude de l'effet anti-corrosif d'une série de bases de schiff symétrique sur acier doux »Version 08/12/2020.
- [12-13] JJ.Lmoreux, précis de corrosion , Edit.Beau .chemin Itée, Ed, 1994.
- [14] RIKOUH Rahma Amina « Synthèse et etude de l'effet anti-corrosif d'une série de bases de schiff symétrique sur acier doux »Version 08/12/2020.
- [15] Combrade , P. « corrosion caverneuse des alliages passivables. »F. DABOSI , GBERANGER , B.BAROUX , « corrosion localisée », Edition de physique , 1994.
- [16] BELLOUF Abderahim thèse magistre « Comportement à la corrosion d'un acier doux , dans un milieu à différent ph en présence de zncl » soutenu le .8 décembre.
- [17] D.A.Bayliss et K.A Chandker (2015) , steelwork corrosion control, 271.
- [18] Plant Engineer's.Second edition (2002) Edited by EurIng Dennis .

- [19] R.Winston Revie et Herbert H.Uhling (2008), corrosion and corrosion control , an introduction to corrosion science and engineering, fourth edition anodic protection ,263-364.
- [20] Recueil Normes, A.Cefracor , Protection contre la corrosion , tome 2, revetement métallique et traitement de surface , 7 Edit 1999.
- [21] C.C.Nathan , corrosion inhibitors , Nace ,Houston , (1973).
- [22] I.L.Rezenfeld , Zamedliteli Korrozu vneital nykh sredakh ( corrosion inhibitors) la natural Media, Mocow , Nank SSSR ,(1953).
- [23] N.Hackarman et H.R.schmidt , corrosion ,8(1949) 273.
- [24] Y.I. Kuznetsov, Protection of metal , 38(2002)103.
- [25] E. Heitz, Proc.4<sup>th</sup> European symposium on corrosion inhibitors, Ann. Univ Ferrara.Italy , N.S.Sez .V.Suppl.N.6(1975)432.
- [26] Imane BOUALI , Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : Synthèse caractérisations et applications ; thèse de doctorat, Université de Lorraine , Nancy, 10Juillet 2018.
- [27] M.BOUNOUGHAZ , Les inhibiteurs de corrosion ,1995,pp.34-38.
- [28] F.H.Donahue , Konobe J.Electrochem.Sec .112(1965)886-891.
- [29] M.Lebrini , M.Lagrenée, H.Vezin, L.Gengembre , F.Bentiss , Corros. Sci. 47(2005)485-505.
- [30] K.RAHMOUNI , Thèse de doctorat université pierre et marie curie, paris, 2005.
- [31] Schiff, Ann.chim , paris ,131(1864)118.
- [32] J.Bruneton, Lavoisier Tec et Doc , (1993)268-277.
- [33] H.Schiff et J.Leibig ,Engénie chimique , 102(1857) 111-118.
- [34] A.HENNI , Synthèse et caractérisation des ligands , complexes de Zinc et complexes de Zinc –alcalino-terreux, 2013.
- [35] G.Raj et P. M .K, Advinorganicchem, II, Geolpublishing house ,2010.
- [36] H.Abdelhak , Magistre synthèse et caractérisations des ligands complexes de de Zinc et complexes de Zinc –alcalino-terreux, 2013
- [37] R.Manchauda , coord .chem.Rev, 1(1995)144.
- [38] S.T.L, M.N, H.J.C, K.J.Ket J. Chem « soc.com »1983.

- [39] R.M.S, B.H.R, C.S, L.Rigi , B.G, M.G et A.polyedron , 22(2003)617.
- [40] F.W, corrosion inhibition , B.J, M.A, P.Jet Eds, Masson , paris :Noyes publication , USA 2007,1969.
- [41] M.Mikuriya et A.Kawamori .chem .Lett , 1095(1995).
- [42] D.Commereuc, Technique de l'ingénieur , catay de coordination , 2003.
- [43] S.Kumar ,S.D.N et S.J ,68(2009)181-187.
- [44] G.Boisier, thèse doctorat , université toulouse ,2008.
- [45] M.Shihab ,H.AL-Doori, J.Mol .Struct. 1076(2014)658-663.
- [46] D.Daoud, T.Douadi, S.Issaadi , S. Chafaa , Corros .Sci.79(2014)50-58.
- [47] M.Bouklaha , N.Benchatc, A.Aounitia , B.Hammoutia , M.Benkaddourb, M.Lagreneed , H.Vezine, F.Bentissd. Progress in organic Coatings.51(2004)118-124.
- [48] H.Hamani ,T.Douadi, M.Al-Noaimi , R.A.Rikkouh , S.Chafaa, J.Electroanal .chem .801(2017)425-438.
- [49] Cozzi, P.G .Chem. Soc .Rev.2004,33,410-421.
- [50] Garnovskii, A.D.Nivorozhkin, A.L, Minkin , V.I ,Coord.chem.Rev.1993,126,1-69.
- [51] Omar H.AL.obaidi Journal of application chemistry ,2012,1(3) :352-359 , University Received on 18<sup>th</sup> Julyand finalized 28<sup>th</sup> July 2012.
- [52] WAHAB et AL(2014), Fuart J. Biol , 4(1) :27-32 « Synthèse of schiff bases from naturel products and their remar kable antimicrobial and antioxidant activity », Departement of chemistry , federal urdu university of arts , science and technology Gulshan karachi, pakistan.
- [53] D.Ozkir, K.Kayakirilmaz , E.Bayol , A.Gurten ,F.Kandemirli, Corros.Sci.56(2012)143-152.
- [54] S.Deng , X.Li, H.Fu, Corros.Sci .53(2011)822-828.
- [55] F.Bentiss , M.Lebrini, M.Lagreneed, Corros. Sci. 47(2005)2915-2931.
- [56] HAREK- ROUABHI Houria Docteur en chimie « Contribution à l'étude expérimentale et théoriques de l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier XC38 par de dérives de l'urée et de la thiourée en milieux acides » soutenue 16/02/2010.
- [57] Journal of molculair structure 457(2018) 165-176.Khalissa benbouguerra,Salah chafaa, Nadjib chafai, Mouna Mehri, Ouahiba Moumeni , Abdelkader Hellal, « Synthesis, spectroscopic characterisation and a comparative study of the corrosion inhibitive

efficiency of on  $\alpha$ -aminophosphanate and schiff base derivatives experimental and theoretical investigations. ».

- [58] T.Tsuru , S.Haruyama , Boshoku Gijyutsu ( corros.Eng) 27,573(1978).
- [59] M.Bartos , N.Hacherman, Electrochem.Sec,(1992)3428.
- [60] J.Flis , T.Zakroczymski, J.Electrochem , Soc .143,,2458(1996).
- [61] H.Harek , thèse de doctorat d'état, université de Tlemcen (2010), Algerie.
- [62] M.Lebrini « Synthèse et étude physicochimique de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide », thèses de doctorant université des sciences et technologies de lille (2006).
- [63] M.Quriashi, R.Sardar, Mater.Chem. Phys. 78(2003)425-431.
- [64] Gaussian 03, Revision B.03,M.J.Frisch , G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scueria , M.A.Robb , J.R. Cheeseman , J.A.Montgomery , Jr.T.Vreven , K.N.Kudin , J.C.Burant , J.M.Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross.
- [65] a) R.G. Pearson, Inorg. Chem., 27(1988) 734 ; b) I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley and Sons Chichester, New York, Brishone, Toronto, Singapore, p. 33. ; c)G. Klopman, J. Am. Chem. Soc., 90 (1967) 223; d) R.G. Pearson, J. Am. Chem.Soc., 85 (1963) 3533.
- [66] N. Hackerman, E. Jr. Snavely, J. Electrochem. Soc., 113 (1966)677.
- [67] V.S.Sastri, J.R. Perumareddi, Corros. Sci., 53 (1997) 617.
- [68] J. Hong, K. Zhen-Peng, L.Yan, Corros. Sci. 50 (2008) 865–871.
- [69] D. Zhang, L. Gao, G. Zhou, Corros. Sci. 46 (2004) 3031-3040
- [70] Y. Feng, S.Chen, Q .Guo, Y . Zhang, J. Electroanal. Chem. 602 (2007) 115-122.
- [71] M. Ozcan, F. Karadag, I. Dehri, Acta Physico-Chimica Sinica 24 (8) (2008) 1387 1392.
- [72] R. Parr, P. Chattaraj, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1854–1855.
- [73] H. Harek, *These de Doctorat d'état*, Université de Tlemcen (2010), Algerie. [55] P. Boumersbach, *Thèse de Doctorat*, 2005, INSA, Lyon-France.
- [74] Y. Feng, S.Chen, Q .Guo, Y . Zhang, J. Electroanal. Chem. 602 (2007) 115-122

## L'ANNEXE: Données du chapitre 2



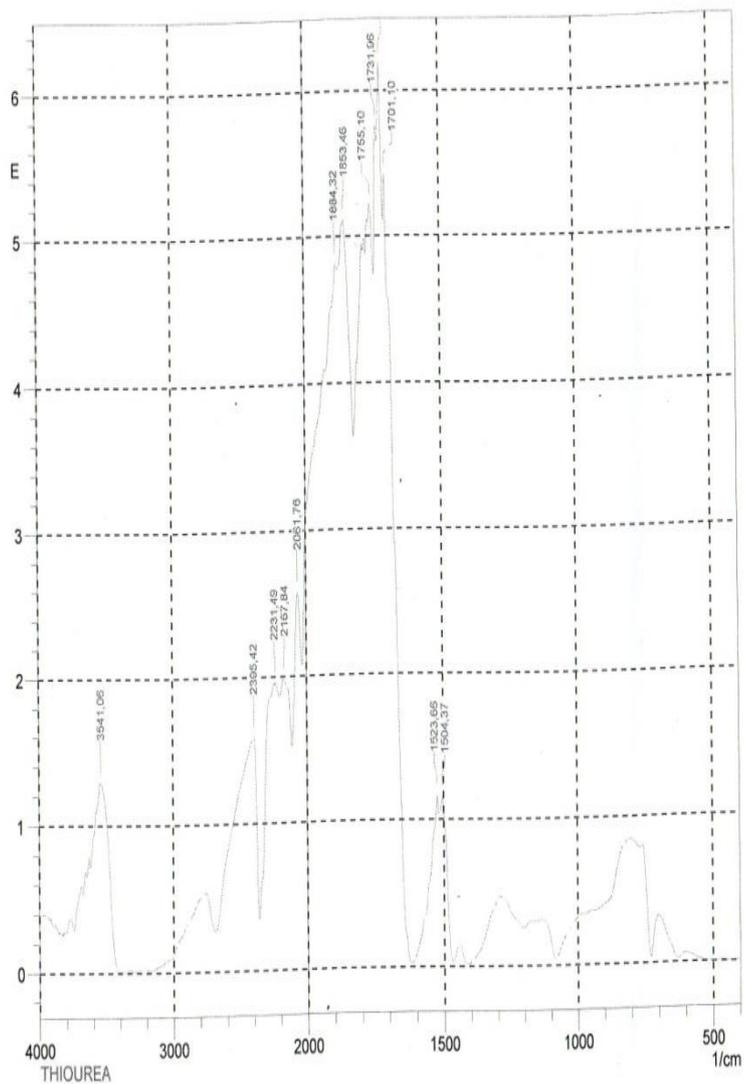
**Figure1** : L'appareil qui mesure de Point de fusion.



**Figure 2** : Spectroscopie infrarouge SHIMADZU.



**Figure 3** : Spectrophotométrie UV-visible.



Peak	Height	Corr. He	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Ar	
1	1504.37	92,9311	-7,0689	1515,94	1469,66	31,2576	8,107
2	1523.66	93,1125	-6,8875	1614,31	1517,87	46,8222	1,9271
3	1701,1	99,9996	-0,0004	1704,96	1623,95	187,848	11,5743
4	1716,53	99,9999	-0,0001	1726,17	1706,88	110,770	7,5121
5	1731,96	99,9998	-0,0002	1741,6	1728,1	72,9368	2,1005
6	1755,1	99,9994	-0,0006	1760,89	1743,53	87,827	2,5255
7	1853,46	99,9992	-0,0008	1855,39	1820,68	154,964	5,0967
8	1884,32	99,9984	-0,0016	1920,97	1878,54	190,926	2,3416
9	2061,76	99,7355	-0,2645	2109,98	2032,83	166,819	27,5705
10	2167,84	98,9628	-1,0372	2198,7	2111,91	163,047	16,5621
11	2231,49	98,9025	-1,0975	2360,71	2200,63	238,980	60,0228
12	2395,42	97,4221	-2,5779	2686,66	2362,64	333,246	232,173
13	3541,06	94,8844	-5,1156	3620,14	3396,41	166,675	88,183

Comment;

THIOUREA

Date/Time; 04/04/2021 10:21:07

No. of Scans;

Resolution;

Apodization;

**Figure 4 :** Spectre infrarouge pour le produit thiourée.





HASPARLAK SAN. VE TIC. A.Ş.

KALİTE BELGESİ / QUALITY CERTIFICATION (EN 10204 3.1)

Table with 2 columns: Field (Tarih, Sipariş No, İthalatçı No, Dekom No) and Value (09.12.2020, 2000163543, HPC2020000004000, CE100000000015620, 10477)

Table with 7 columns: Müşteri, Malzeme Tanımı, Mamul Üretim Metodu, Ürün, Boyutsal Tolerans, Teslim Durumu, Menşei / Köken, Tarih / Date, Sipariş No / Order No, İthalatçı No / Waybill No, Dekom No. / Heat No.

Kimyasal Analiz / Chemical Analysis

Two tables showing chemical analysis results for elements C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Al, Cu, Mo, V, Co, Bi, ALSOL and B, Ti, Sn, Pb, As, Sb, Ca, Cu+10%Sn, Ca, Nb, Cr+Mo+Ni, D, H, N.

Mekanik Özellikler / Mechanical Properties

Table with multiple columns for mechanical properties: Çekme Testi, Çekim Mukavemeti, Çekim Mukavemeti, Uzunlamasına Elongasyon, Kesilme Redüksiyonu, Numune Yönü, Çentik Testi, Sertlik, Karbonizasyon Derinliği, Metalik Olmayan Kalıntılar, Jominy Testi.

Jominy Grafiği / Jominy Graph

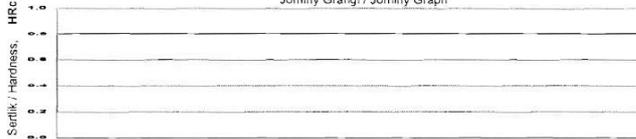


Table with 5 columns: Mikro yapı, Bantlaşma Sayısı, Makro yapı, %100 Yüzey Çatlak Tesiti, %100 Ultrasonik Test.

Çekim ve Buzulma Kontrolü yapılmıştır / Yield and elongation test performed. Makro yapı testi yapılmıştır. / Macrostructure test was performed.

Açıklamalar / Remarks: Malzeme ilgili standartlara göre test edilmiş, test sonuçları sadece siparişin doğrultusunda geçerlidir. / The material has been manufactured to meet standards and the test results are bound to be in accordance with the requirements of the order.



Bu belge yukarıda tanımlanan malzeme için istikrarlı olarak düzenlenmiştir. Çoğaltılması kopyasının güvenliği için HASPARLAK ÇELİK San. Tic. A.Ş. sorumludur. / This certificate is issued and originally signed for the material described above. HASPARLAK ÇELİK San. Tic. A.Ş. does not take any responsibility for the non-authorized copies. It is hereby confirmed that above mentioned material has been tested and it fully meets the order requirements. In case of doubt, the original copy of HASPARLAK ÇELİK San. Tic. A.Ş. should be consulted as authoritative text. This material is produced from 100% indicative tested raw material. HASPARLAK ÇELİK San. Tic. A.Ş. takes into guarantee the chemical composition as well as the guarantees submitted by the suppliers for product groups HASPARLAK and HASOTOMAT. HASPARLAK ÇELİK San. Tic. A.Ş. is responsible for only at the value of materials in case of any quality problem which will occur with all the product groups (including third-party quality). For any information out of guarantee condition, arising in customers or in follow up processes, HASPARLAK ÇELİK San. Tic. A.Ş. is not responsible for any other issue than accepting technical and commercial restitutions of uncut / unprocessed materials.

www.hascelik.com TOSB Otomotiv Yan Sanayi İhtisas O.S.B. 2.Cadde No:3 41420 Çayyova / Kocaeli / TR

Figure 6:Fiche technique de l'acier utilisé.