

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

*Etude théorique et expérimentale du pouvoir inhibiteur
des bases de Schiff synthétisées vis-à-vis de la
corrosion acide de l'acier.*

Présentées par :

FARES Fatiha

BOUNAHOUCHE Rachida

Encadrée par :

Mme. HADJEB DJELLAB Rihana

Année universitaire 2018/2019.

Remerciement

A **ALLAH LE DIEU** a absolu qui se révèle, le miséricordieux Le Tout-Pardonnant, celui qui étend sa générosité et Sa miséricorde, le majestueux, qui s'attribue la grandeur du pouvoir et a gloire de sa dignité, qui nous a donné tout le courage pour commencer et continué à réaliser ce travail.

On tient à exprimer nos plus profondes reconnaissances à :

Dr. HADJEB DJELLAB Rihana qui nous a fait l'immense honneur de nous accepter pour diriger ce travail. On le remercie pour son soutien et ces précieux conseils qui nous ont apportée motivation, encouragement durant la préparation de ce mémoire ainsi que pour son temps qu'elle a accordé à la correction de ce manuscrit.

Nous remercions également les membres de jury ; président et examinateurs qui ont bien voulu assister, examiner et juger ce travail.

Nous tenons à remercier

Dr. HAMITOUCHE Houria, maitre de conférences au département de génie des procédés, nous tenons à lui exprimerons plus grande reconnaissance pour sa gentillesse, et ses conseils scientifiques qu'elle nous 'a donnés.

Nos remerciements s'adressent aussi au

Dr. HAMANI Hanane, maitre de conférences au département de tronc commun, pour leur aide et pour les analyses réalisées dans son laboratoire de recherches

Nous tenons à remercier également l'ensemble du personnel et enseignants de l'université de **BLIDA I** essentiellement « **le département de Génie Des Procédés** » pour leurs soutiens et leurs précieux conseils qui nous ont encouragés durant tout le cursus universitaire.

Merci infiniment à nos familles (très chers parents, nos sœurs et nos frères), pour leur soutien et leurs encouragements.

ملخص

يهدف هذا العمل الى دراسة تثبيط تآكل الفولاذ في وسط لحمض كلور الماء بتركيز 1مول/ل، وذلك بإضافة مركبات عضوية من نوع قواعد شيف، حيث قمنا في بداية هذا العمل بتحضير سلسلة من أربع مركبات من هيدروكسي قواعد شيف ابتداء من الالدهيد سلسليك والأنبولين المستبدلة بجزء المثل الكلور والنيترو في المركز ميتا.

بعد دراسة تأثير تركيز هذه القواعد، درجة الحرارة ووقت الانغماس على سلوك تآكل الفولاذ باستعمال طريقة فقدان الوزن، أظهرت النتائج أن لقواعد شيف المدروسة كفاءة مثبطة مثيرة للاهتمام وقد وصلت الى قيمتها القصوى عند تركيز 10^{-3} مول/ل، كما تم أيضا حساب وتفسير بعض معاملات الديناميكا الحرارية المستمدة من التأثير التثبيطي للمركبات المدروسة.

اخيرا اجريت دراسة نظرية باستخدام طريقة الكثافة الوظيفية من اجل الحصول على بين فعالية التثبيط والبنية الجزيئية.

الكلمات المفتاحية: تثبيط التآكل، الفولاذ، قواعد شيف، نظرية الكثافة الوظيفية.

Résumé :

Dans cette étude, l'effet de l'addition de certains composés organiques de type bases de Schiff sur la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide chlorhydrique a été étudié à l'aide de la méthode gravimétrique. Ces composés sont synthétisés par condensation de l'aldéhyde salicylique et de l'aniline substituée par les groupements méthyl, chloro et nitro en position méta.

L'effet de la concentration des substances étudiées ainsi que l'influence de la température la durée du temps d'immersion sur leurs comportements inhibiteurs ont été abordés. Les résultats obtenus montrent que nos bases de Schiff possèdent une efficacité inhibitrice intéressante atteinte une valeur maximale à une concentration égale à 10^{-3} M. Les paramètres thermodynamiques issus de l'effet inhibiteur des molécules testés sont calculés et une interprétation des résultats obtenus est explicitée.

La corrélation efficacité inhibitrice-structure moléculaire et les indices de réactivité moléculaire a été effectuée en utilisant la méthode DFT.

Mots clés : inhibition de corrosion, acier, base de Schiff, méthode DFT.

Abstract

In this study, the effect of the addition of certain organic Schiff-based compounds on the corrosion of a carbon steel in hydrochloric acid medium was studied using the gravimetric method. These compounds are synthesized by condensation of salicylic aldehyde and aniline substituted by the methyl, chloro and nitro groups in the meta position.

The effect of the concentration of the substances studied as well as the influence of the temperature and the duration of immersion time on their inhibitory behaviors were discussed. The results obtained show that our Schiff bases possess an interesting inhibitory efficiency reaching a maximum value at a concentration equal to 10^{-3} M. The thermodynamic parameters resulting from the inhibitory effect of the molecules tested are calculated and an interpretation of the results obtained is explained.

The correlation inhibitory efficiency-molecular structure and molecular reactivity indices was performed using the DFT method.

Key words: corrosion inhibition, steel, Schiff base, DFT method.

Listes des figures	Pages
Figure I.1 Principe de la corrosion généralisée ou uniforme (généralités, exemple pour l'acier au carbone).	5
Figure. I. 2 Principe de la corrosion par piqûres (généralités, exemple pour un alliage passivé en eau de mer).	6
Figure. I. 3 Organigrammes de classes des inhibiteurs de corrosion	12
Figure I.4 Formation des couches barrières cathodiques (a) et anodiques (b) interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	14
Figure .I.5 Mécanismes d'adsorption d'inhibiteurs cathodique et anodique.	14
Figure .I.6 Réaction de formation d'une base de Schiff .	18
Figure. I.7 Exemple d'une base de Schiff monodentate.	19
Figure I.8 Exemple d'une base de Schiff bidentate .	19
Figure I.9 Exemple d'une base de Schiff tétradentate .	20
Figure II.1 Schéma de synthèse des bases de Schiff étudiées.	27
Figure II.2 Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène non substitué (HSA).	28
Figure II.3 Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl en position méta (3CH ₃ -SA).	28
Figure II.4 Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl en position méta (3Cl-SA).	29
Figure II.5 Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl en position méta (3NO ₂ -SA).	29
Figure II.6 Equilibre céto – énolique dans l'anilinesalicylidène.	30
Figure II.7 Spectre électronique de l'anilinesalicylidène non substituée.	31
Figure II.8 Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée dans l'éthanol	32
Figure II.9 Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée dans le DMF.	32
Figure. III.1 Echantillons avant et après le polissage	35
Figure III.2 Position de la pièce métallique dans le montage gravimétrique.	36

Figure III.3	Photos représente les dispositifs Expérimental de la technique de masse perdue	37
Figure III.4	Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction du temps dans HCl 1M à 25 °C.	38
Figure III.5	Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de 3CH ₃ -SA à différentes températures.	44
Figure III.6	Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du 3CH ₃ -SA à différentes température.	44
Figure III.7	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du 3CH ₃ -SA à différentes température.	45
Figure III.8	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de 3Cl-SA à différentes températures.	45
Figure III.9	Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du 3Cl-SA à différentes température.	46
Figure III.10	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du 3Cl-SA à différentes température.	46
Figure III.11	Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de 3NO ₂ -SA à différentes températures.	47
Figure III.12	Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du 3NO ₂ -SA à différentes température.	48
Figure III.13	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du 3NO ₂ -SA à différentes température.	48
Figure III.14	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de HSA à différentes températures	49
Figure III.15	Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du HSA à différentes température.	49
Figure III.16	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 0.5 M en présence du HSA à différentes température.	50
Figure III.17	L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.	50
Figure.III.18	L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.	51

Figure III.19	L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température	52
Figure III.20	L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.	53
Figure III.21	Micrographies (MEB) de la surface de l'acier à 25°C a) avant immersion dans HCl 1M, b) après immersion dans HCl 1M pendant 24h en absence des inhibiteurs c) après immersion dans HCl 1M pendant 24h en présence de $5 \cdot 10^{-4}$ M de HSA	55
Figure. IV.1	Structures moléculaires des inhibiteurs étudiés	57
Figure. IV. 2	Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés.	60
Figure. IV. 3	Les charges de Mulliken du HSA	61
Figure. IV. 4	Les charges de Mulliken du 3Cl-SA	61
Figure. IV. 5	Les charges de Mulliken du 3CH ₃ -SA	61
Figure. IV. 6	Les charges de Mulliken du 3NO ₂ -SA	62

Liste des tableaux		Pages
Tableau .I	Exemple de quelques bases de Schiff tridentates.	19
Tableau II.1	Caractérisation des bases de Schiff synthétisées	27
Tableau II.2	Les principales vibrations de l'anilinesalicylidène non substitué et des anilinesalicylidènes différemment substituées.	30
Tableau III.1	les compositions chimiques et massiques de A60	35
Tableau III.2	Les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1 M à différents temps d'immersion	37
Tableau III.3	Conditions opératoires appliquées.	38
Tableau III .4	Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M avec addition des bases de Schiff à 25°C	39
Tableau III.5	Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M à différent concentration de l' inhibiteur 3Cl-SA	40
Tableau. III.6	Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M à différent concentration de l' inhibiteur 3NO₂-SA	41
Tableau. III.7	Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M à différent concentration de l'inhibiteur 3CH₃-SA	41
Tableau. III.8	Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M à différent concentration de l'inhibiteur HSA	42
Tableau. III.9	Les valeurs K_{ads} , ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} du 3Cl-SA à chaque température	51
Tableau.III.10	Les valeurs K_{ads} , ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} du 3NO ₂ -SA à chaque température	51
Tableau.III.11	Les valeurs K_{ads} , ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} du 3CH ₃ -SA à chaque température	52
Tableau III.12	Les valeurs K_{ads} , ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} du HSA à chaque température	53
Tableau. IV.1	les paramètres quantiques calculés pour les inhibiteurs étudiés.	58

Sommaire

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. GENERALITES SUR LES INHIBITEURS DE CORROSION

I.1.1. La Corrosion.....	4
I.1.1.1. Différents types de corrosion	4
I.1.1.2. Morphologies de la corrosion.....	5
I.1.1.3. Les facteurs de corrosion.....	8
I.1.2. Protection anti- corrosion.....	9
I.1.3. Protection par les inhibiteurs de corrosion	10
I.1.3.1. Historique.....	10
I.1.3.2. Définition.....	11
I.1.3.3. Utilisation industrielles courantes.....	11
I.1.3.4. Les classes d'inhibiteur	12
I.1.3.5. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	15
I.2. GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES BASES DE SCHIFF	
I.2.1. Les bases de schiff	17
I.2.1.1. Historique.....	17
I.2.1.2. Classification des bases de Schiff	18
I.2.1.3. Application des bases de Schiff	20
I.2.2. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	21

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES HYDROXYBASES DE SCHIFF

II.1. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.1. Techniques et appareillages utilisés	26
II.1.2. Mode opératoire	26
II.1.2.1. Synthèse des bases de Schiff	26
II.2. RESULTATS ET DISCUSSION	27
II.2.1. Synthèse et caractérisation des bases de Schiff substituées	27
II.2.2. Spectroscopie infrarouge	27
II.2.3. Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique	30

CHAPITRE III : ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER A60 PAR DES HYDROXYBASES DE SCHIFF

III.1. Méthodes d'étude et condition expérimentales.....	34
III.1.1. Méthodes d'étude directe (la gravimétrie).....	34
III. 1.2. Procédure expérimentale.....	34
III.2. Résultats et discussion.....	37
III.2.1. Mesures gravimétriques.....	37
III.2.1.1. Etude en absence d'inhibiteur.....	37
III.2.1.2. Étude en présence d'inhibiteur	38
III.3. Etude de la surface du métal par microscopie électronique à balayage(MEB)	54

CHAPITRE IV : OPTIMISATION DE LA CORRELATION ENTRE EFFICACITE INHIBITRICE ET STRUCTURE MOLECULAIRE

IV.1. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO et le moment dipolaire(μ)	57.
IV.2. Les charges de Mulliken et les orbitales moléculaires HOMO et LUMO.....	59.

INTRODUCTION GENERALE

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. C'est un fléau qui touche les matériaux utilisés dans de nombreux domaines industriels : industries pétrolières, chimiques, électriques, nucléaires, installations portuaires, génie civil, santé, environnement et agroalimentaire. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques. La corrosion provoque des pertes économiques importantes de 2,5 billions de dollars dans le monde d'après CEFACOR (Centre Français de l'Anticorrosion). [1]

Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique, les traitements de surface par revêtement métallique ou revêtement polymérique, ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. En effet, ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Ce sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent voire empêchent, la réaction du métal avec son environnement. Les meilleurs moyens de protection.

Les recherches effectuées sur la protection des aciers contre la corrosion ont montré qu'un grand nombre d'inhibiteurs efficaces sont des espèces organiques contenant dans leurs structures des éléments tels que l'azote, l'oxygène et le soufre. Les bases de Schiff et les amines dont les domaines d'application sont très variés ont donné satisfaction en milieux acides. Vu leurs propriétés chimiques (pouvoir complexant et adsorbant élevé), ces types de composés sont étudiés et examinés. La structure notamment la nature des substituants (présence de groupements électrodonneurs) et la longueur de chaîne carbonée affectent l'efficacité inhibitrice des composés cités dans d'autres milieux.

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 chimique. 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.

C'est dans ce contexte que se situe notre objectif principal traité dans ce mémoire à savoir la synthèse des ligands bases de Schiff bidentées et l'évaluation de leur efficacité inhibitrice de la corrosion d'un acier de type A60 en milieu acide chlorhydrique (1M).

Ce mémoire est structuré en quatre grands chapitres décrits comme suit :

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

Le deuxième chapitre s'attèle d'abord à la description des conditions mises en jeu dans la synthèse des bases de Schiff. Ensuite, on y expose les différentes techniques de caractérisations de nos ligands.

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 A60 en milieux agressifs d'acide chlorhydrique HCl 1M. la deuxième partie présente la discussion des résultats obtenus.

Le quatrième chapitre est consacré au calcul théorique dans un but d'établir une corrélation entre les structures moléculaires et l'activité inhibitrice en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory) au niveau B3LYP avec le logiciel Gaussian09

Enfin, une conclusion générale, rassemblant les résultats les plus probants issus de ce travail, clôt ce manuscrit tout en dégageant les perspectives ouvertes par cette étude.

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction :

Ce chapitre se compose de deux grandes parties dans lesquelles nous avons passé exhaustivement en revue des données bibliographiques ayant trait aux généralités sur la corrosion et sur les différentes méthodes de protection contre la corrosion en mettant l'accent d'avantage sur les inhibiteurs de corrosion et leur classification. Par ailleurs, la deuxième partie est dédiée à une revue bibliographique liée à l'utilisation des composés organiques bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieux agressifs, Il nous a paru judicieux de commencer d'abord, par un rappel sur les différents types des bases de Schiff.

I.1. GENERALITES SUR LES INHIBITEURS DE CORROSION

I.1.1. LA CORROSION

Le terme corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large. Elle résulte d'interactions physico chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.).

Il faut donc tenir en compte dans le phénomène de la corrosion la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température..... etc. L'ensemble de ces paramètres conditionnent le type et la vitesse de corrosion, en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant [2].

I.1.1.1. Différents types de corrosion

A. 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), apparait 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 [3].

B. Corrosion électrochimique

C'est la corrosion où les zones qui constituent les anodes sont attaquées, lorsqu'il existe un courant électrique circule entre anodes et cathodes. Ce type de corrosion peut être causé par l'hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. Cette hétérogénéité détermine la formation d'une pile électrique ; donc Lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, ils sont donc le plus souvent le siège d'une corrosion électrochimique [3].

C. Corrosion Bactérienne (biocorrosion)

Elle peut être définie comme le secteur de la corrosion dans lequel les processus sont accélérés par de micro-organismes sans modification du phénomène électrochimique de base. [3]

I.1.1.2. Morphologies de la corrosion

A. Corrosion uniforme ou généralisée

C'est la plus communale et la plus ordinaire, elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal. Elle se traduit par la dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la corrosion se propage plus au moins régulièrement sur toute la surface en contact avec l'agent agressif, elle se traduit par la **même vitesse en tous les points de la surface** du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci [4].

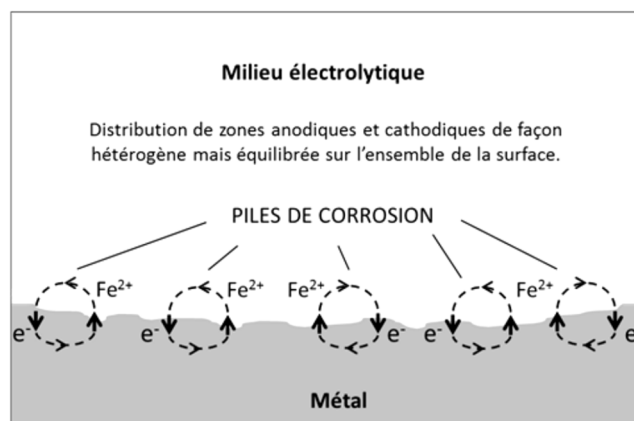


Figure I.1. Principe de la corrosion généralisée ou uniforme (généralités, exemple pour l'acier au carbone) [2].

B. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûre ou par piqûration est une forme de corrosion des plus insidieuses et des plus destructives [4], lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent : au fond de la cavité crée l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne a une augmentation de degré d'acidité. Ce qui entretient le phénomène de corrosion [3].

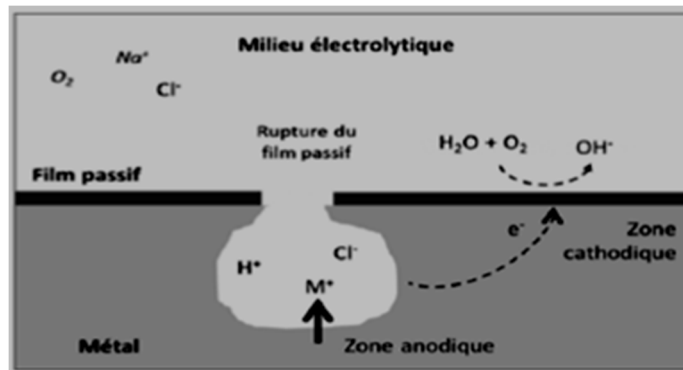


Figure. I. 2. Principe de la corrosion par piqûres (généralités, exemple pour un alliage passivé en eau de mer) [2].

C. Corrosion galvanique

C'est un type de corrosion que l'on rencontre lorsque deux métaux différents, en contact électrique, sont plongés dans un même milieu corrosif. Lorsque ces deux métaux sont électriquement isolés, ils constituent deux électrodes indépendantes, ayant chacune son comportement propre. Par contre, lorsqu'ils sont en contact électrique, ils se comportent comme une seule électrode. On dit qu'ils forment un couple galvanique. Sur cette électrode unique, des réactions anodiques et cathodiques se déroulent simultanément. Le système fonctionne de telle manière que le courant total anodique est égal au courant total cathodique. Le potentiel E des métaux couplés est intermédiaire entre les potentiels de corrosion E_c des deux métaux pris indépendamment. Les courants de corrosion des deux métaux sont profondément modifiés. Le métal le plus noble voit sa corrosion diminuer, tandis que l'inverse se produit pour le métal moins noble [4].

C'est une attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement [3].

D. Corrosion intergranulaire :

Cette corrosion se manifeste aux joints de grains. Ce phénomène peut provoquer des fissures qui ramollissent les caractéristiques mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables et alliages (fer, chrome, nickel) sont très affectés par ce mode de corrosion qui réduit de façon catastrophique leur résistance mécanique. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales) [4].

E. Corrosion sélective

La corrosion sélective est un type de corrosion très dangereux, Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Donc conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [4].

F. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dus à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus [4].

J. Corrosion sous contraintes

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. Le processus se déroule en deux phases successives:

- Une phase d'initiation qui correspond à la formation d'un défaut local en surface (piqûre).
- Une phase de propagation dans laquelle la piquûre devient fissure et progresse jusqu'à la rupture.

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température[4].

H. Corrosion avec érosion

Dans ces conditions, l'abrasion du métal, due au mouvement du liquide ou bien celui des particules solides qu'il peut convertir, accélère la corrosion par déchirement du

revêtement protecteur et mise à nu du métal. (Action à la fois mécanique et électrochimique) [4].

I.1.1.3. Les facteurs de corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal donc on peut classer les facteurs qui influencent ce phénomène en deux grandes rubriques :

- Les facteurs liés au milieu
- Ceux liés au métal (facteurs métallurgiques) [5].

A. Facteurs liés au milieu :

- **Influence de l'oxygène :**

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages de fer en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants : échanges à l'interface air / océan, diffusion et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique et la solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l [5].

- **Influence du pH**

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [5].

- **Salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux. [5].

- **Température**

L'effet de la température est un facteur très important, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue des domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [5].

B. Facteurs métallurgiques

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants à savoir :

- ✓ Composition de l'alliage.
- ✓ Procède d'élaboration.
- ✓ Impureté.
- ✓ Traitements mécaniques.
- ✓ Traitements thermiques.
- ✓ Caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à échelle du réseau et de la dimension des grains) [5].

I.1.2. Protection anti- 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.

A. La protection électrochimique

La protection électrochimique consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui produisent lors du phénomène de corrosion [3].

B. La protection cathodique

Est une méthode utilise surtout pour protéger les structures lourdes en acier, qui consiste d'imposer une base potentiel au métal pour néglige la vitesse de corrosion c'est-à-dire pour protéger le métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel tel que $E < E_{\text{protection}}$ [3].

C. La protection anodique

Cette méthode applique si le métal est passif ou passivables tel que la densité de courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif i_{PP} qu'est très faible donc cette protection nécessite que peu de courant [3].

D. Protection par revêtements

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide des revêtements [24], qui peuvent être :

- Des revêtements métalliques (anodiques ou cathodiques)
- Des revêtements non métalliques (peintures, matières plastiques, ...)
- Des oxydes protecteurs [41].

1.1.3. Protection par les inhibiteurs de corrosion

1.1.3.1. Historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Néanmoins, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite; plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avère plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires «protecteurs». En 1945, on comptait moins de 30 articles traitant de l'inhibition. Dans un article de 1948, Waldrip se référait à un rapport datant de 1943 au sujet de sa discussion concernant la protection contre la corrosion des puits de pétrole. De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient entre autres de l'inhibition dans le domaine de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétroles, des pétroliers...

Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition. Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : au total, en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [5].

I.1.3.2. Définition

D'après National Association of Corrosion Engineers (NACE) est une substance chimique ou la somme des plusieurs substances qui retardé ou diminue la vitesse de corrosion et sans en affecter les caractéristiques physicochimiques en particulier la résistance mécanique [6], lorsque en ajoutant à l'environnement en faible concentration [7].

Un inhibiteur de corrosion est utilisé pour réduire la vitesse de corrosion à faible concentration et reste stable à différentes températures d'utilisation [8], et pour longue durée et compatible avec les normes [9].

I.1.3.3. Utilisation industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport... ; l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est essentielle pour la sauvegarde des installations.
- La protection temporaire des métaux, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.1.3.4. Les classes d'inhibiteur

On peut classer les inhibiteurs selon trois paramètres comme suit [6];

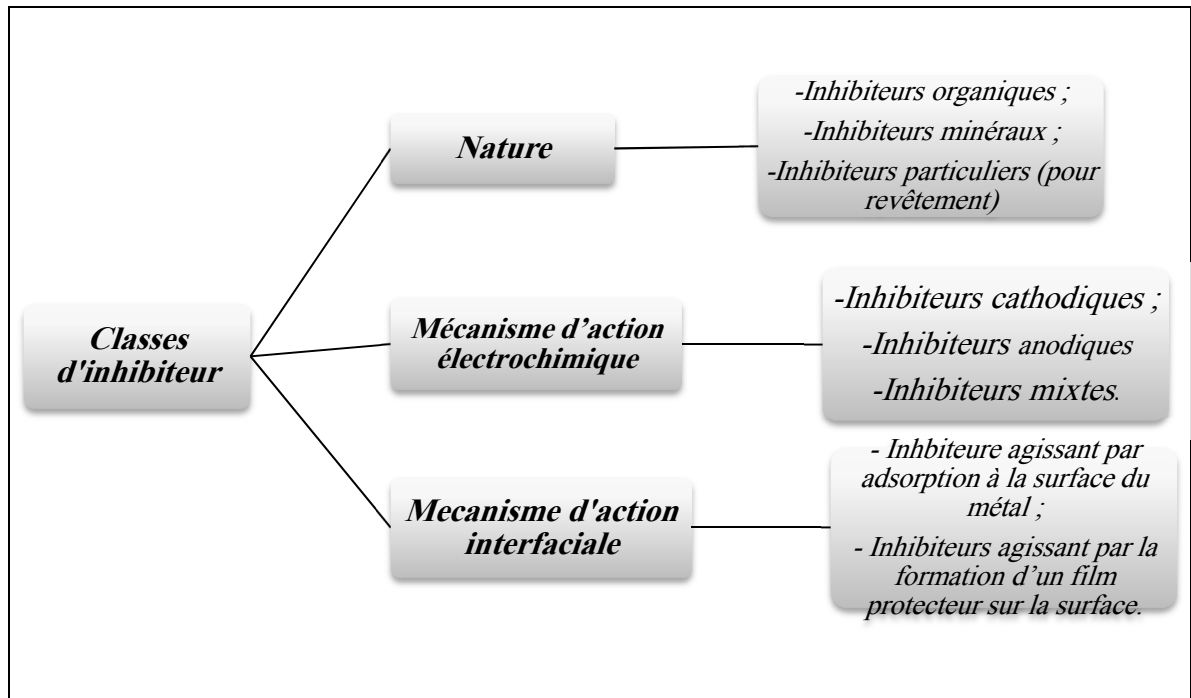


Figure. I. 3 : Organigrammes de classes des inhibiteurs de corrosion.

A. Selon la Nature des molécules de l'inhibiteur

- **Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour les raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Parmi les composés organiques parfois utilisés, on peut citer : les amines aromatiques et les composés thio-azotes.

Du fait de leur mode d'action par adsorption, les inhibiteurs organiques peuvent être efficaces même en milieu très acide (PH inférieur à 4) où la corrosion dépend de la décharge de protons hydrogènes à la surface du métal [7].

- **Les inhibiteurs inorganiques**

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont

essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [7].

B. Selon le mécanisme d'action électrochimique

Selon leur influence sur les réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodique (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction de proton H^+ en milieu acide) [4].

- **Inhibiteurs anodiques**

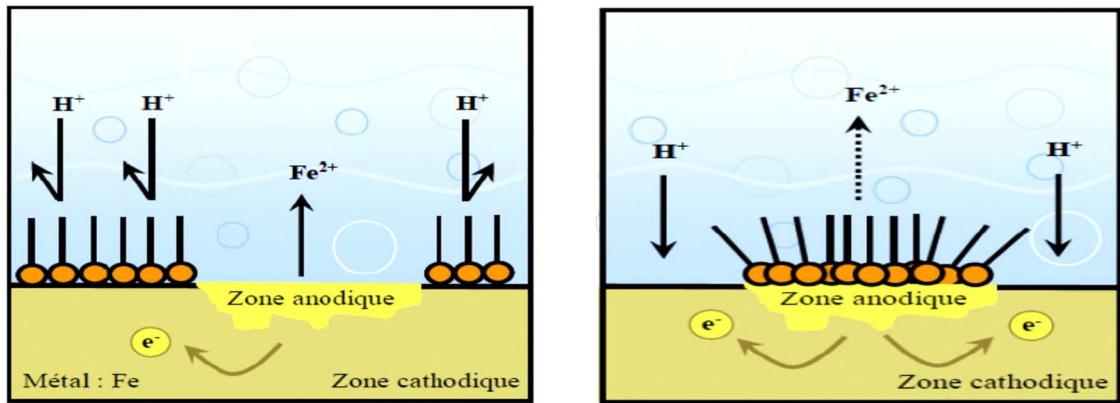
L'anion de l'inhibiteur forme sur les anodes locales avec les cations provenant de l'oxydation du métal un composé insoluble. Ces inhibiteurs doivent être employés dans le cas d'une corrosion à contrôle anodique, nitrite, chromate, phosphate [4].

- **Inhibiteurs cathodiques**

Dans ce cas, le cation de l'inhibiteur forme un hydroxyde insoluble sur des cathodes locales où le pH est plus basique que dans le reste de la solution. Ces inhibiteurs doivent être employés dans le cas d'une corrosion à contrôle cathodique, car ils augmentent en valeur absolue la polarisation cathodique et diminuent l'intensité maximale [4].

- **Inhibiteurs mixtes**

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodiques. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [4].



a) Blocage des sites cathodiques

b) Blocage des sites anodiques

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

C. Selon le mécanisme d'action interfaciale

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

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. Cette surface a une tendance à capter les atomes et les molécules se trouvant à proximité[6].

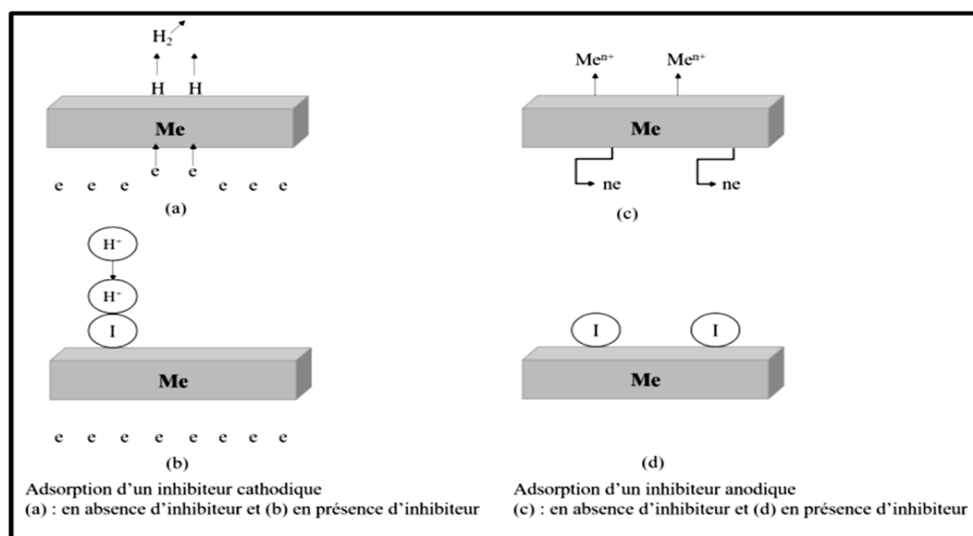


Figure I.5 Mécanismes d'adsorption d'inhibiteurs cathodique et anodique [6].

1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité [7]. Différents types de forces peuvent être mis en jeu lors de l'adsorption d'un inhibiteur sur la surface métallique, impliquant la distinction entre la physisorption et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées, et met en jeu des forces de Van der Waals ou des forces électrostatiques. Cependant, la chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption. Elle consiste à mettre en commun les électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons disponibles sur la molécule inhibitrice proviennent, en grande majorité des doublets libres des fonctions des molécules inhibitrices tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore..., ou d'une double ou triple liaison [6].

2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition (d'interphase) traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteurs. Les inhibiteurs d'interphases ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/ électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple); ainsi ces molécules inhibitrices d'interphases conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de ce fait une faible porosité et une bonne stabilité [7].

I.1.3.5. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

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

A. Isotherme de Langmuir

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

interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [4]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur $(0 < \theta < 1)$.

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

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

$$V_{des} = K_{des} \cdot \theta \quad (2)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads} (1-\theta) C_{inh} = K_{des} \cdot \theta \quad (3)$$

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

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \cdot C_{inh} = b \cdot C_{inh} \quad (4)$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{b \cdot C_{inh}}{1 + b \cdot C_{inh}} \quad (5)$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

B. Isotherme de Temkin

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

$$b \cdot C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1-\theta)]} \quad (6)$$

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

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

C. Isotherme de Frumkin

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

$$\ln [\theta / C(\theta-1)] = \ln K + 2a \theta \quad (7)$$

Le paramètre « a » possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm³, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si « a » est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si a égale à 0, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

I.2. GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES BASES DE SCHIFF

I.2.1. Les bases de Schiff

I.2.1.1. Historique

Une base de Schiff est à l'origine, le produit de la réaction entre un composé carbonylé et une amine primaire[10], alors la base de Schiff est toute molécule comportant une fonction imine(C=N) Les bases de Schiff sont des composés de formule générale RR'C=NR'' dont les radicaux R, R' et R'' peuvent être des groupements alkyles, cycloalkyles ou des noyaux aromatique, le plus souvent, R ou R' est un atome d'hydrogène.

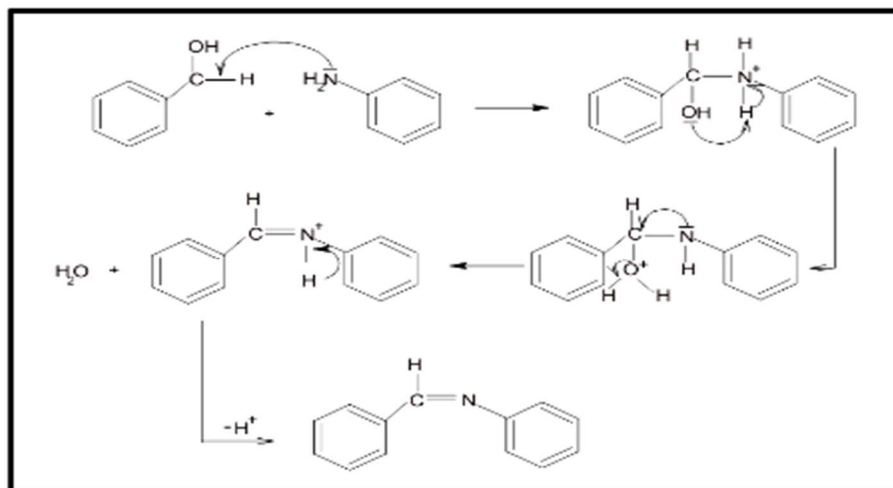


Figure I.6 : Réaction de formation d'une base de Schiff [11].

C'est en 1864 que la première synthèse des composés imines par le chimiste Hugo Schiff qui ont pris son nom après « les bases de Schiff » [12]. Après Hugo Schiff, la synthèse des bases de Schiff donné naissance à d'autres recherches et découvertes. Durant les dernières années, ces composés ont connu beaucoup d'évolution et d'amélioration comme elles ont connu une augmentation dans leurs synthèses et leurs applications

Les fréquences de vibration du groupe (C=N) des ligands des bases de Schiff sont comprises entre 1603 —1680 cm^{-1} selon la nature des différents substitutions sur les atomes du carbone et d'azote. Cette propriété fait de la spectroscopie infrarouge une technique de choix pour l'identification de ce groupement fonctionnelle [13].

I.2.1.2. Classification des bases de Schiff

On peut classer les bases de Schiff a base se nombre de sites de coordination selon plusieurs structures comme suit :[11]

A. Bases de Schiff monodentates:

Ce sont des molécules possédant un seul site de coordination [12].

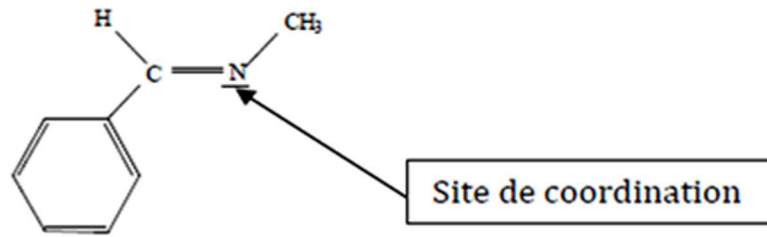


Figure . I.7. Exemple d'une base de Schiff monodentate.

B. Bases de Schiff bidentates:

Ce sont des ligands possédant deux sites de coordination [12]

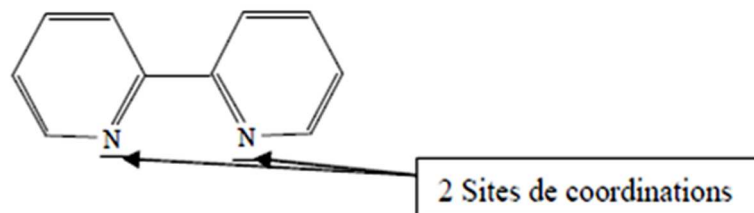


Figure I.8. Exemple d'une base de Schiff bidentate [12].

C. Bases de Schiff tridentates :

Ce sont des ligands possédant trois sites de coordination [12]

Tableau I. Exemple de quelques bases de Schiff tridentates.[12]

Ligand	X	R
	O	CH ₂ CO ₂ H
	O	(CH ₂) ₂ -OH, (CH ₂) ₂ -NH ₂
	S	C ₆ H ₄ OH
	S	(CH ₂) ₂ -NH ₂

D. Bases de Schiff tétradentates :

Ce sont des ligands possédant quatre sites de coordination [12].

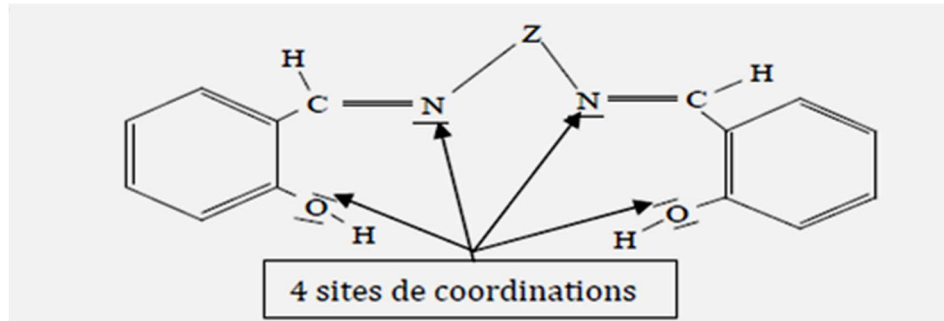


Figure I.9. Exemple d'une base de Schiff tétradentate [12].

I.2.1.3. Application des bases de Schiff

A. La corrosion et le nettoyage chimique

Les publications récentes montrent l'attention accrue à ces composés comme inhibiteur de corrosion dans les domaines acides différents métaux comme l'acier, l'aluminium et le cuivre. Le grand avantage de beaucoup des composés de base de Schiff est qu'ils peuvent être synthétisés facilement du matériel relativement bon marché [12].

Plusieurs bases de Schiff ont été étudiées comme inhibiteur de corrosion pour les métaux et alliages dans les milieux acides [12].

B. Comme catalyseur chimique ;

Les complexes base de Schiff de (vanadyle) sont surtout utilisés en chimie comme catalyseur dans la transformation de divers composés, et notamment :

- L'électroréduction de O_2 en H_2O .
- L'époxidation des oléfines.
- L'oxydation énantiosélective de sulfure en sulfoxyde.
- L'addition asymétrique de cyanure de triméthylesilyle sur des aldéhydes [12].

C. Autres applications :

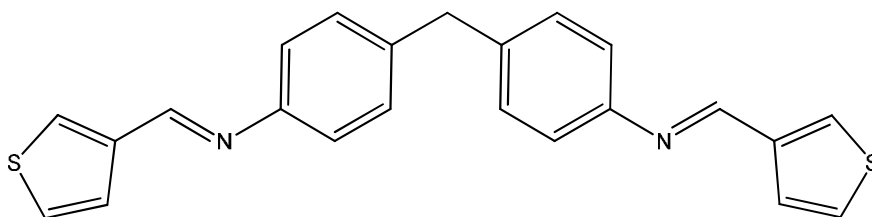
- Réduction des cétones aromatiques, oxydation asymétrique du sulfure phénylique méthylique [12].
- Dans le domaine de la chimie analytique (titrage, précipitation et séparation des métaux).
- Dans le domaine d'optimisation le taux de décharge des batteries ainsi leur capacité [14].

I.2.2. Rappels bibliographiques sur les bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide

Un nombre important d'articles, de revues et d'autres ouvrages ont évoqué l'utilisation des bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. 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 bases de Schiff :

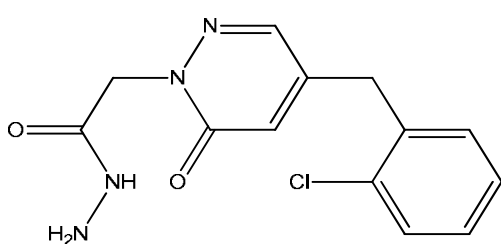
L'effet de l'inhibition d'un nouveau composé base de Schiff :N-(thiophen-3 ylmethylidene)-4-(4-[(E)-(thiophen- 2-ylmethylidene)amin-o]phenyl)m-ethyl)aniline (L) sur la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1 M et H₂SO₄ 1M dans un domaine de température de 25 à 55°C en utilisant la perte de poids , les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique a été étudiée par D.Daoud et coll. [16].

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

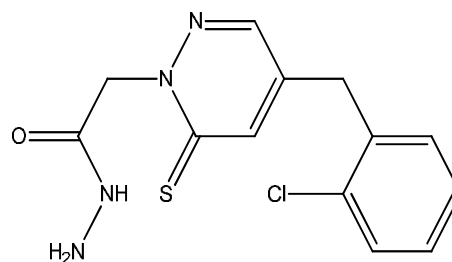


(L)

M. Bouklaha et coll. [18] ont étudié l'effet de 2-[4-(2chlorobenzyl-3-méthyl-6 oxopyridazin-1(6H)-yl)] acetohydrizide (P1) et 2-[4-(2chlorobenzyl-3-méthyl-6 thiooxopyridazin-1(6H)-yl)] acetohydrizide (P2) sur la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 0.5M en utilisant des méthodes électrochimiques. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration. L'effet de température indique que l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température dans la gamme 298 à 343°K. Par conséquent le 2-[4-(2chlorobenzyl-3-méthyl-6 thiooxopyridazin-1(6H)-yl)] acetohydrizide (P2) s'est avéré être le meilleur inhibiteur.

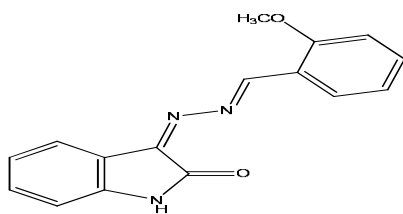


(P1)

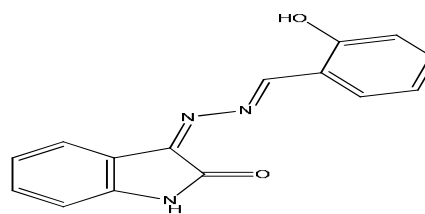


(P2)

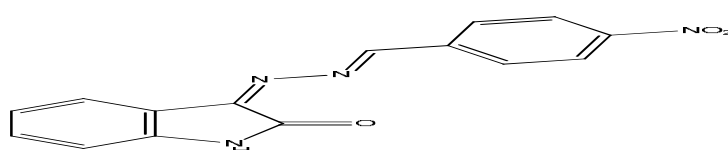
L'influence de trois bis-bases de Schiff à savoir : (2-methoxybenzylidene) hydrazono) indolin- 2-one (HZ-1), (2-hydroxybenzylidene) hydrazono) indolin-2-one (HZ-2) et (4 nitrobenzylidene) hydrazono) indolin-2-one (HZ-3) ; sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M dans un domaine de température de 35 à 60 °C a été étudié par des méthodes électrochimiques [18]. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. L'adsorption de ces inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir et les courbes de polarisation indiquent que ces inhibiteurs sont de type mixte.



(HZ-1)

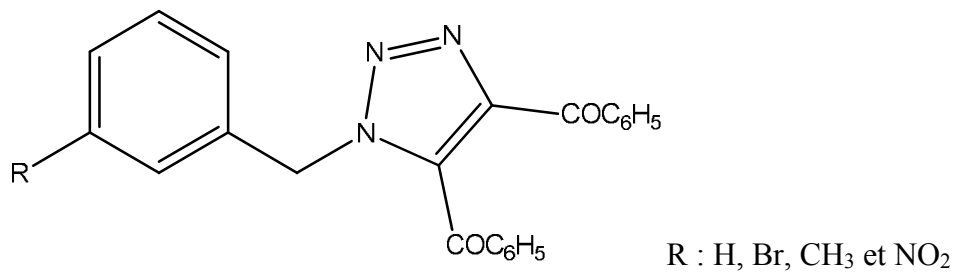


(HZ-2)

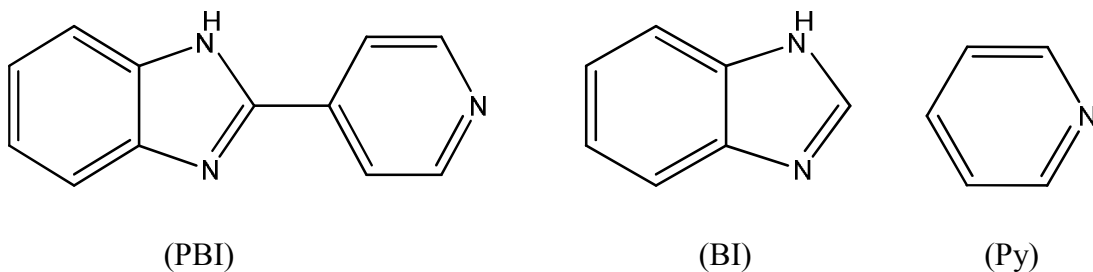


(HZ-3)

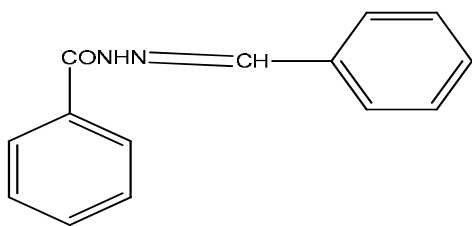
L'effet de la nature de substitution du groupement benzyle dans le composé 1-benzyl-1H-4,5-dibenzoyl-1,2,3-triazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1% a été étudié par B. Abdennabi et coll. [19]. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 95% a été obtenue et évolue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



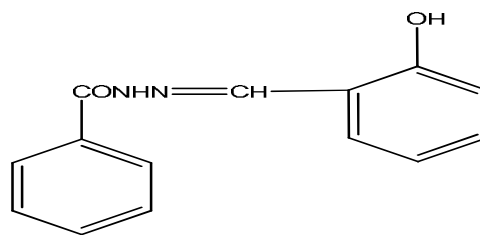
F. Zhang et coll. [19] ont étudié l'effet inhibiteur des composés suivants : 2-(4pyridyl)benzimidazole (PBI), benzimidazole (BI) et pyridine (Py) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M en utilisant la perte de masse et les méthodes électrochimiques. Le composé 2-(4-pyridyl)-benzimidazole présente une meilleure efficacité inhibitrice de l'ordre de 90.8% pour une concentration de $2 \times 10^{-3}M$.



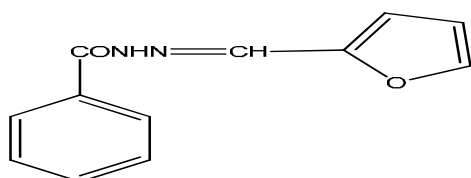
Une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice des différentes bases de Schiff : N'-(phenylmethylene) isonicotinohydrazide (INHb), N'-(2-hydroxybenzylidene) isonicotinohydrazide (INHS), N'-(furan-2-ylmethylene) isonicotinohydrazide (INHF) et N'-(3-phenylallylidene) isonicotinohydrazide (INHC) sur la corrosion de l'acier HCl 0.5M dans un domaine de température de 20 à 60°C a été étudié [15]. Il a été trouvé que l'augmentation de la température diminue l'efficacité inhibitrice et conduit à l'augmentation de l'énergie d'activation du processus de corrosion.



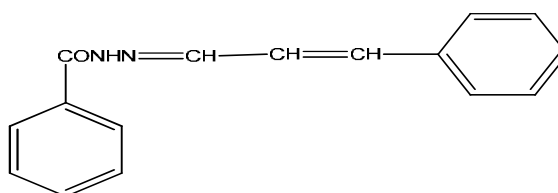
(INHB)



(INHS)



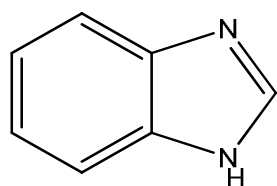
(INHF)



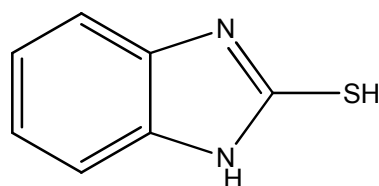
(INHC)

Une étude théorique du benzimidazole (BI) et de ses deux dérivés à savoir le 2-méthyl 33benzimidazole (2-CH₃BI) et du 2-mercapto benzimidazole (2-SHBI) utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans HCl 1 M a été effectuée par I. Obot et coll. [22] en tenant compte de la Théorie Fonctionnelle de Densité (DFT) au niveau B3LYP/6 311G++(d, p). Les calculs de chimie-quantique montrent une corrélation entre les paramètres liés à la structure électronique de benzimidazole (BI), de 2-méthyl benzimidazole (2-CH₃BI) et le 2 mercapto benzimidazole (2-SHBI) et leur capacité à inhiber le processus de corrosion. La plupart des paramètres moléculaires calculés sous la forme neutre des inhibiteurs à savoir :

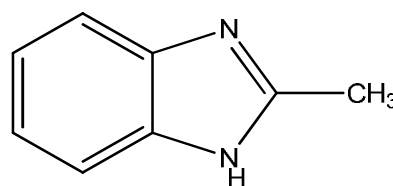
E_{HOMO} , E_{LUMO} , $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$, le moment dipolaire (μ) et l'électronégativité (χ) montrent une excellente corrélation avec le niveau d'efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés, confirmant la fiabilité de la méthode employée. D'après les données théoriques l'ordre de l'efficacité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



(BI)



(2 SH-BI)

(2CH₃ -BI)

CHAPITRE II :

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES HYDROXYBASES DE SCHIFF

Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de la synthèse et de la caractérisation d'une série des bases de Schiff de type anilinesalicylidènes différemment substituées. Les substituants utilisés dans ce travail sont : le groupement méthyl, le groupement nitro et le groupement chloro, en position méta de la partie aniline.

II.1. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.1. Techniques et appareillages utilisés

- **Température de fusion** : Les températures de fusion ont été mesurées sur un BUCHI MELTING POINT B-540.
- **Spectroscopie infrarouge** : Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU à transformée de fourrier FTIR 8900, en utilisant des pastilles de KBr.
- **Spectroscopie ultra-violette** : 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 de quartz de 1cm d'épaisseur entre 250 et 500 nm.

II.1.2. Mode opératoire

II.1.2.1. Synthèse des bases de Schiff

La synthèse des bases de Schiff s'effectue généralement par condensation d'un dérivé d'aldéhyde salicylique avec un dérivé de l'aniline en solution alcoolique. Les dérivés de l'anilinesalicylidène obtenus sont peu solubles et précipitent sous formes des cristaux de couleurs allant du jaune pâle à l'orange [23].

Comme précisé précédemment, nous avons décidé de synthétiser différents dérivés du l'anilinesalicylidène, à partir de la condensation équimolaire de l'aldéhyde salicylique avec l'aniline et d'aniline substitué en méta par les groupements méthyl, nitro et chloro.

Dans un ballon à tricolles 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 [24].

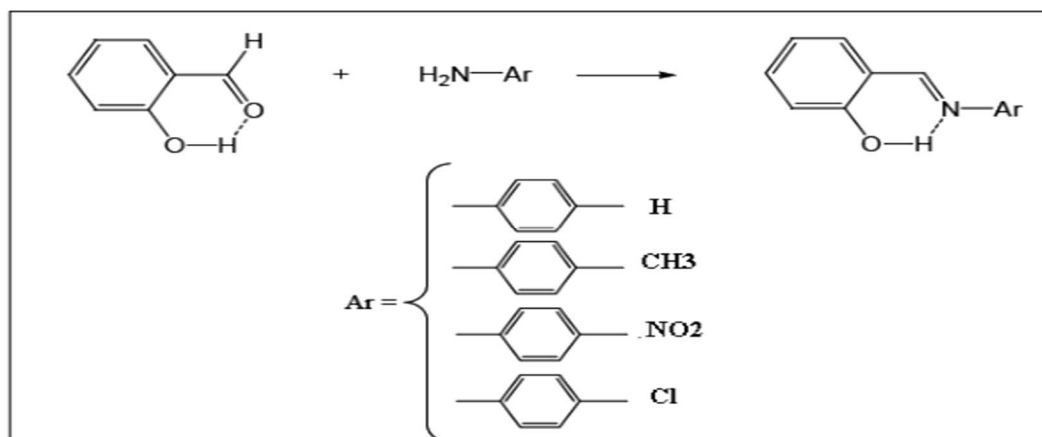


Figure II.1 : Schéma de synthèse des bases de Schiff étudiées.

II.2. RESULTATS ET DISCUSSION

II.2.1. Synthèse et caractérisation des bases de Schiff substituées

Les caractéristiques des bases de Schiff synthétisées sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractérisation des bases de Schiff synthétisées

Les bases de Schiff	Rendement(%)	Aspect et couleur	Température de fusion (C°)
HSA	80	Cristaux jaunes	60
3-CH ₃ SA	69	Cristaux jaunes	41
3-ClSA	88	Paillettes jaunes	93
3-NO ₂ SA	65	Paillettes jaunâtres	119

D'après les valeurs obtenues, on peut dire que la synthèse des produits étudiés est d'assez bons rendements variant entre 65% et 88%.

Les valeurs des températures de fusions obtenues pour certaines bases de Schiff synthétisées, sont généralement en accord avec ceux publiés dans les littératures [23,25].

II.2.2. Spectroscopie infrarouge

L'identification structurale de nos composés a fait appel aux méthodes d'analyse classiques telle la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie ultra-violette. Les études infrarouges des bases de Schiff ont été étudiés par P.Teyssie et J.Charette, qui ont constaté

que la force de la liaison intramoléculaire d'hydrogène dépend de la nature et de la position du substituant [26].

Les spectres IR de nos bases de Schiff synthétisées, sont représentés sur les figures II.2-II.5. Parmi les bandes les plus importantes caractérisant nos composés, les plus dignes d'être relevées sont celles correspondant aux groupements hydroxyl phénolique et azote azométhine ($C=N$).

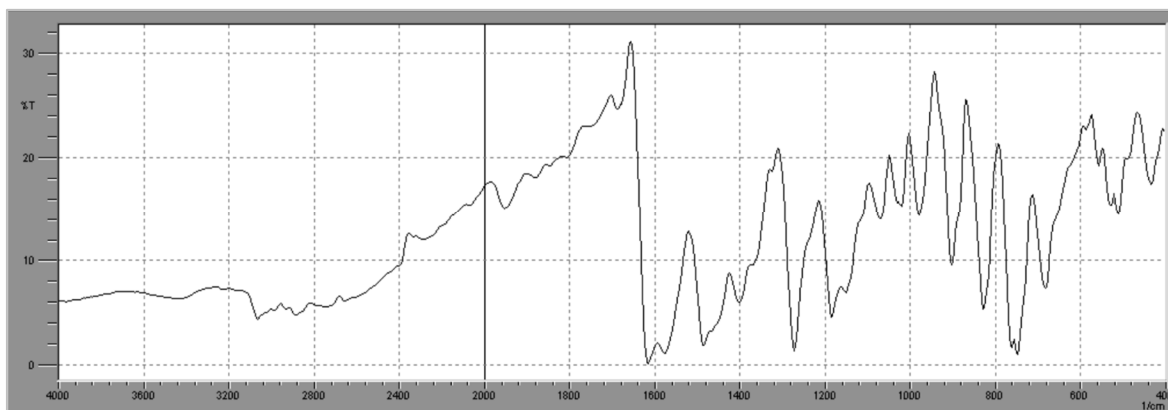


Figure II.2: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène non substitué (HSA).

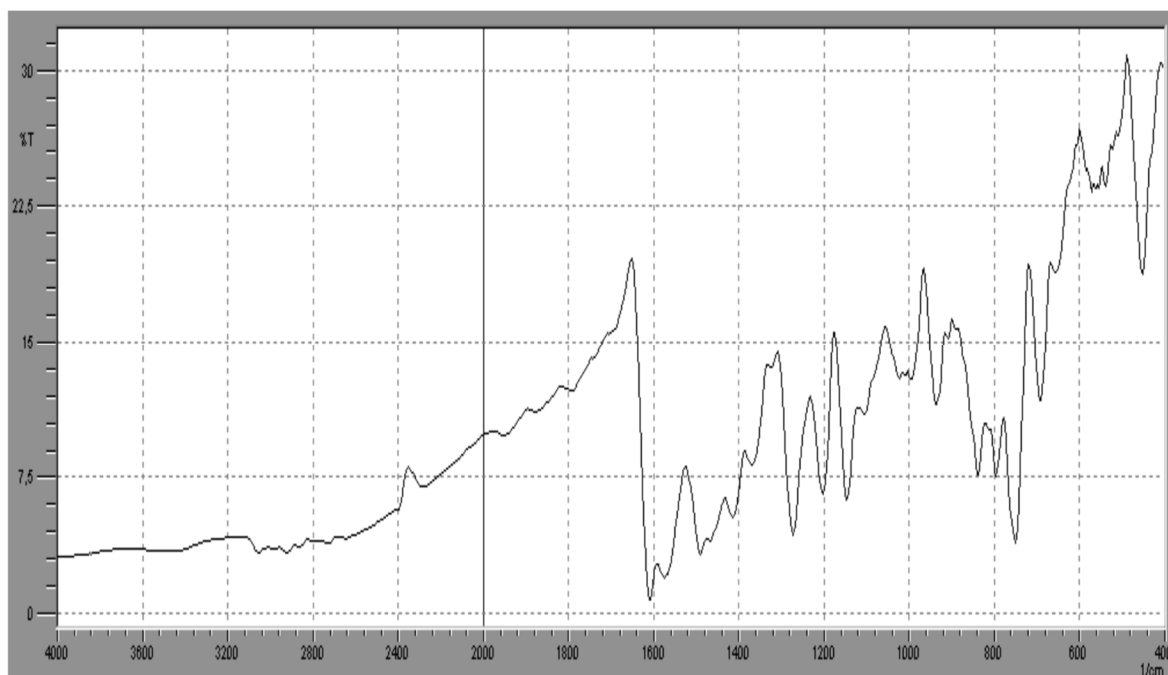


Figure II.3: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl en position méta (3CH₃-SA).



Figure II.4: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl en position méta (3Cl-SA).

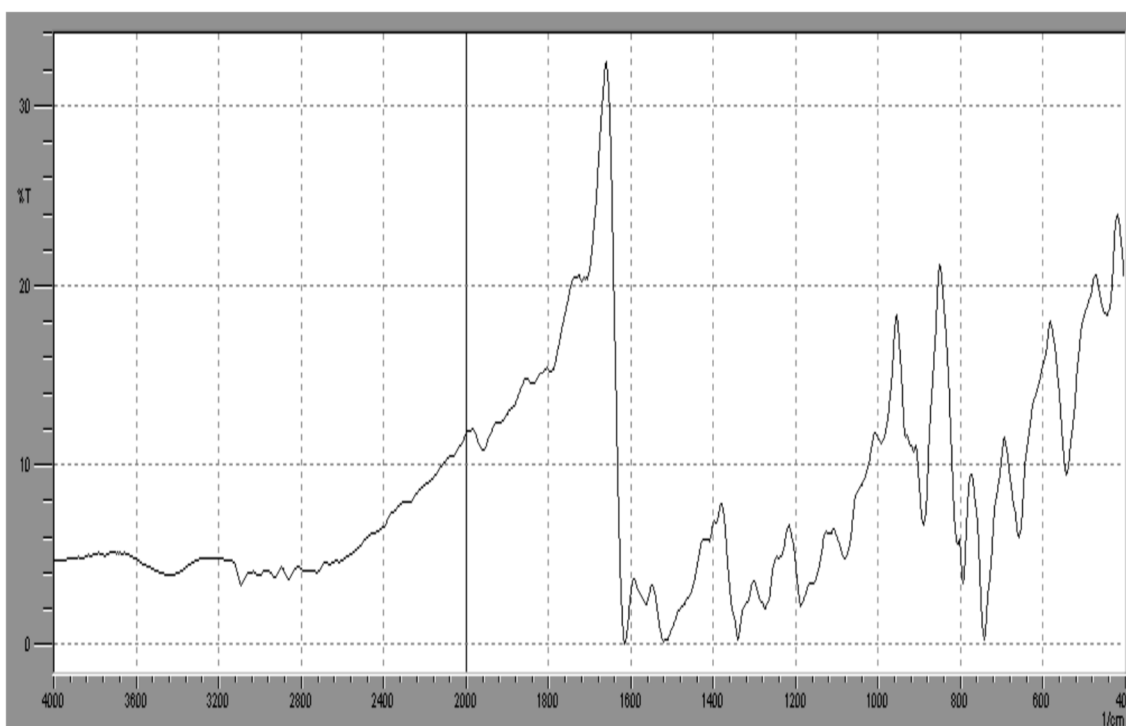


Figure II.5: Spectre infrarouge de l'anilinesalicylidène substituée par le groupement méthyl en position méta (3NO₂-SA).

En effet, l'ensemble des bases de Schiff présentent une bande au voisinage de 3434 cm^{-1} est correspondant au OH phénolique. La vibration de valence de la double liaison $\text{C}=\text{N}$ est caractérisée dans les composés synthétisés par une bande qui variait entre 1610 et 1638 cm^{-1} .

Outre ces deux fonctions principales, les bandes de faibles intensités observées dans la région 1560 – 1600 cm^{-1} sont causées par les vibrations d'élongation $\text{C} = \text{C}$ du cycle aromatique dans le plan. Les vibrations des liaisons $\text{C} - \text{H}$ dans ces mêmes structures aromatiques sont caractérisées par des bandes relativement intenses au voisinage de 750 cm^{-1} .

On rassemble dans le tableau II.2 les principales vibrations des différents composés étudiés dans cette étude.

Tableau II.2 : Les principales vibrations de l'anilinesalicylidène non substitué et des anilinesalicylidènes différemment substitués.

Les composés	Spectroscopie IR ν (cm^{-1})			
	C = N	OH	C=C	C-H
HSA	1610	3434	1577	750
3-CH ₃ SA	1610	3445	1577	750
3-NO ₂ SA	1630	3440	1561	739
3-ClSA	1613	3434	1564	753

Les résultats obtenus dans ce tableau sont en accord avec ceux indiqués dans les littératures correspondants aux composés analogues ou autres [27-28].

II.2.3. Spectroscopie électronique et équilibre céto-énolique

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. II.2).

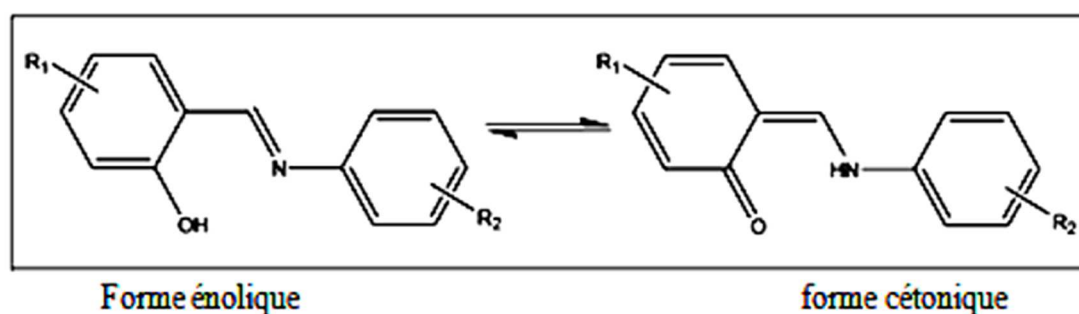


Figure II.6 : Equilibre céto – énolique dans l'anilinesalicylidène [22].

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. [29-30]

Les spectres électroniques de nos composés ont été réalisés entre 250 et 500 nm dans des solvants à polarités différentes, à savoir l’Ethanol, le DMF (diméthylformamide) et le Hexane. Nous avons reproduit dans les figures suivantes, les spectres d’absorption de l’anilinesalicylidène non substituée et les anilinesalicylidènes substituées en groupement méthyl, chloro et nitro en position méta. La figure II.7 reflète pour l’anilinesalicylidène non substituée son mode d’absorption entre 250 et 500 nm dans des différents solvants.

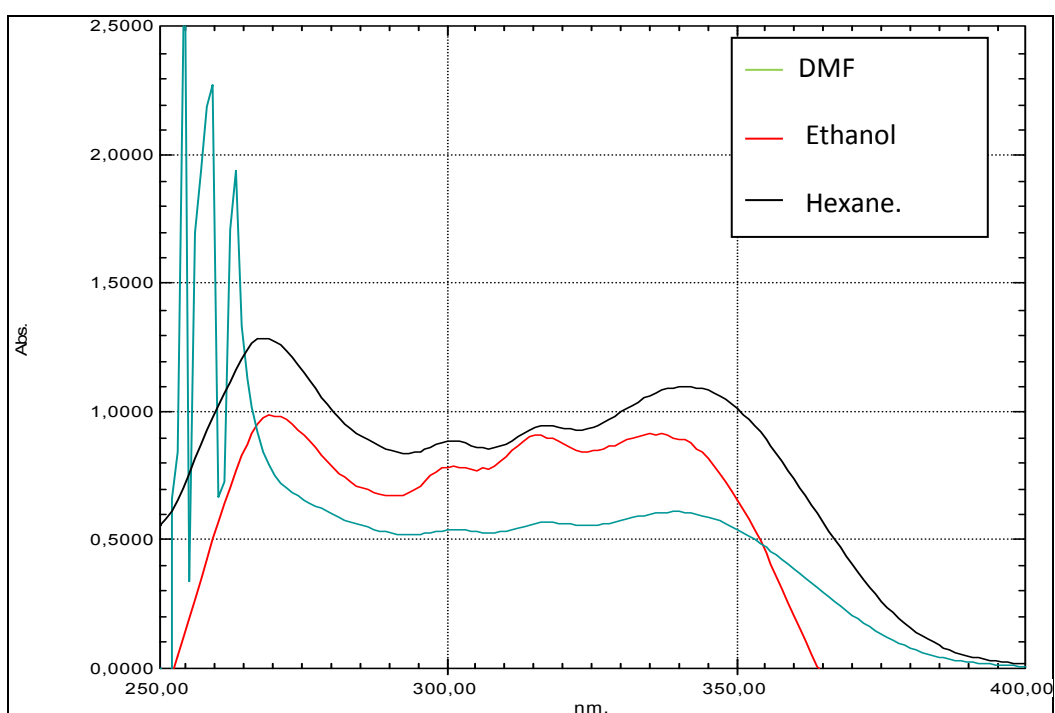


Figure II.7 : Spectre électronique de l’anilinesalicylidène non substituée.

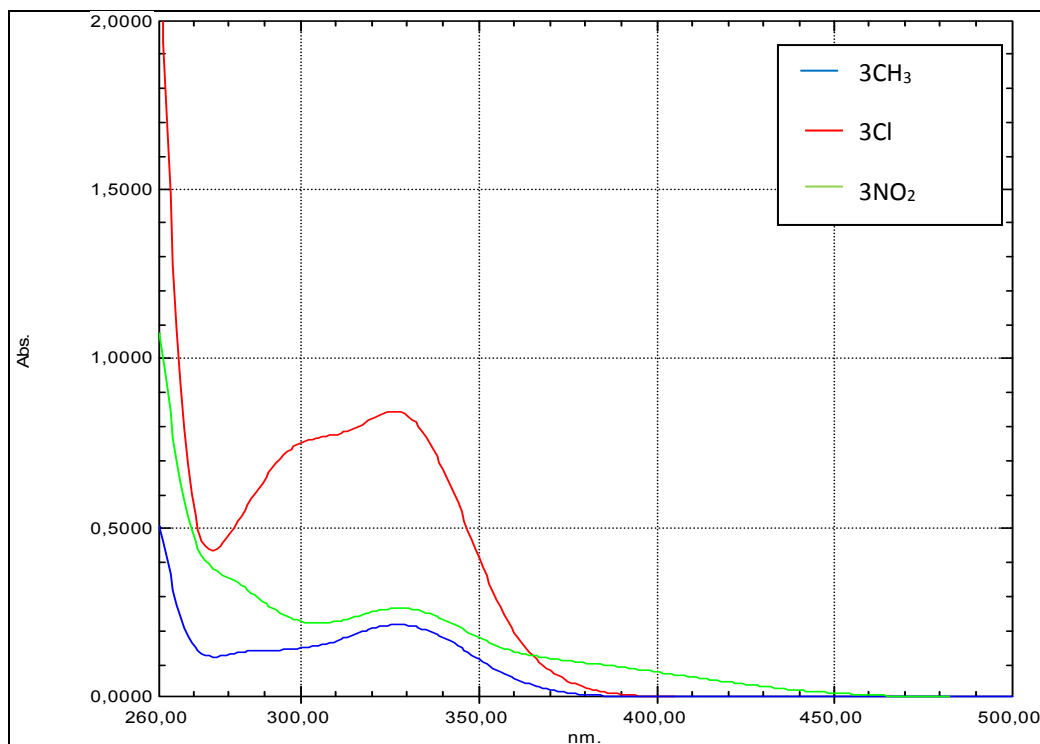


Figure II.8 : Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée dans l'éthanol

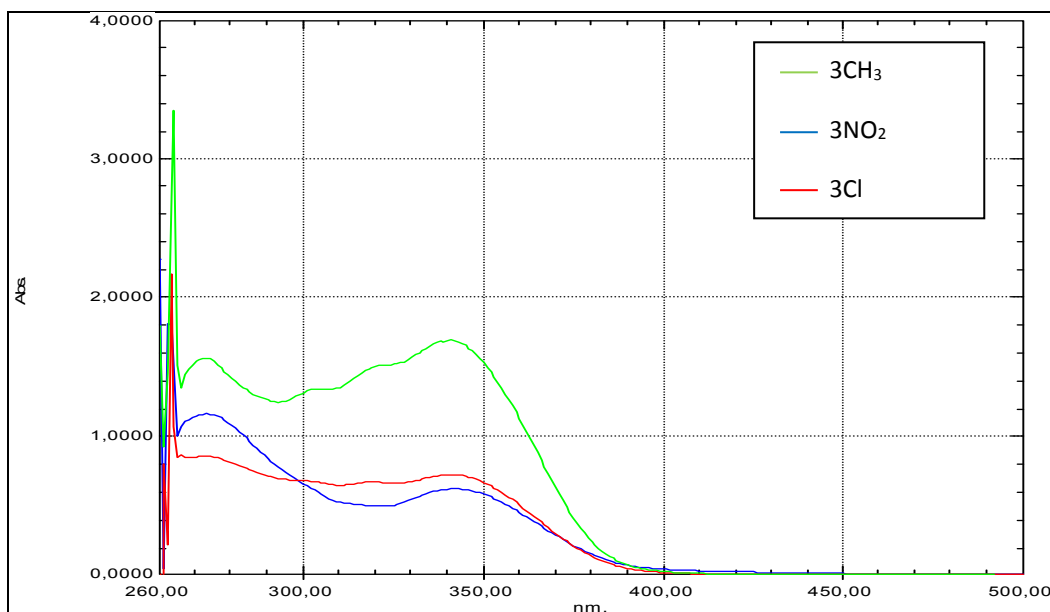


Figure II.9 : Spectre électronique de l'anilinesalicylidène substituée dans le DMF.

On remarque que les spectres de l'ensemble des composés étudiés présentent une absorption entre 250-400 nm dans les différents solvants. Les spectres électroniques de chacun de nos substrats réalisés dans des solvants de polarités différentes reflètent le même mode d'absorption en deca de 400 nm pour les substituants méthyl, nitro et chloro, alors qu'une seule forme énolique est présentée quel que soit le solvant utilisé.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER A60 PAR DES HYDROXYBASES DE SCHIFF

Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'effet d'inhibition de l'anilinesalicylidène non substituée (HSA) et l'anilinesalicylidène différemment substituée par les groupements méthyl, chloro et nitro vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M.

Pour réaliser cette étude, nous avons fait appel aux mesures gravimétriques et aux méthodes électrochimiques. 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} , ΔG_{ads} , ΔH_{ads} , et ΔS_{ads}).

III.1. Méthodes d'étude et condition expérimentales

III.1.1. Méthodes d'étude directe (la gravimétrie)

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

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 :

$$V = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (1)$$

$$\Delta m = M_1 - M_2 \quad (2)$$

- Δm représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t .
- S est la surface du métal exposée à la solution d'étude. Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$E(\%) = \left[1 - \frac{V_{corr}}{V_{corr \text{ a blanc}}} \right] \times 100 \quad (3)$$

$V_{corr \text{ a blanc}}$; V_{corr} représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur

III. 1.2. Procédure expérimentale

- **Matériaux**

Lors de cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier au carbone doux, de type A60 dont la composition chimique et massique est représentée dans le tableau III.1

Tableau III.1 : les compositions chimiques et massiques de A60

Eléments	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	Fe
% massive	0.186	0.031	0.68	0.013	0.052	0.0074	0.029	0.066	0.032	<98.7

- **Milieu agressif**

L'électrolyte (milieu agressif) est une solution d'acide chlorhydrique HCl d'une concentration 1 M, préparé à partir d'une solution commerciale 37% et de l'eau distillé.

- **Inhibiteur utilisé**

Les composés testés comme inhibiteurs dans cette étude sont des hydroxybases de Schiff de type l'anilinesalicylidène non substituée (HSA) et l'anilinsalicylidène substituée par les groupements méthyl, chloro et nitro. L'intervalle des concentrations utilisées pour ces composés est entre 10^{-5} M à 5.10^{-3} M.

- **Matériels employés**

Les tests gravimétriques nécessitent : un bain marie (memmert) afin de maintenir l'électrolyte à la température désiré, des béciers de 100 ml, des pinces en plastique, des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (80 220 280 400 600 1200 mesh) utilisé pour le polissage des échantillons et une balance de précision.

- **Préparation de surface de l'échantillon**

La préparation des surfaces des échantillons est effectuée avec du papier abrasifs de granulométrie décroissante 150, 220, 400,600, 800,1000et 1200 mesch afin d'obtenir une surface lisse, ayant un aspect d'un miroir, suivie d'un rinçage à l'eau distillée et d'un dégraissage avec l'acétone puis séchage à l'air avant l'immersion ; les échantillons représentés sure la figure (III.1)



Figure. III.1 : Echantillons avant et après le polissage

- **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 $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l et 10^{-5} mol/l. A la fin de chaque expérience, l'échantillon a été retiré, puis nettoyé à 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 sans et avec l'inhibiteur dans différentes conditions opératoires (voir la figure III.2).

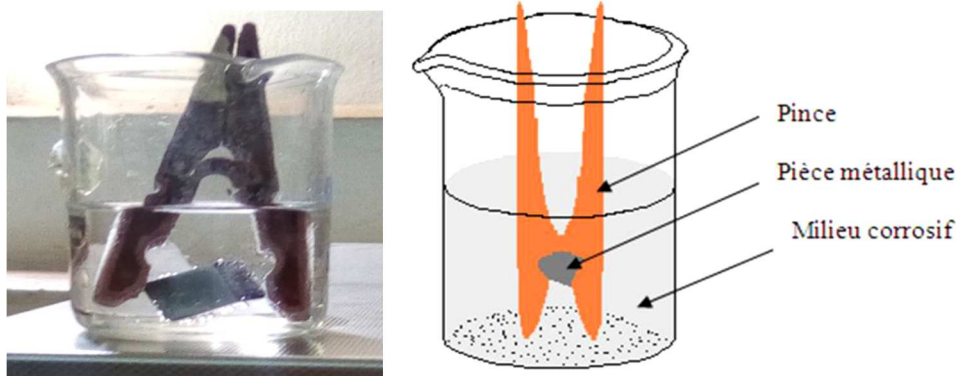


Figure III.2: Position de la pièce métallique dans le montage gravimétrique.

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 III.3.



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

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Mesures gravimétriques

III.2.1.1. Etude en absence d'inhibiteur

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 6h en milieu HCl 1 M à une température de 25 C°.

Tableau III.2 : Les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1 M à différents temps d'immersion

Temps (h)	S(cm 2)	$\Delta m(g)$	Vitesse (g/cm ² .h)	Vitesse moy (g/cm ² .h)
1	9,28	0,0005	$5,3879.10^{-5}$	$5,3792.10^{-5}$
	9,31	0,0005	$5,3705.10^{-5}$	
2	9,02	0,0039	$2,1118.10^{-4}$	$1,9983.10^{-4}$
	9,02	0,0034	$1,8847.10^{-4}$	
3	8,8	0,2074	$7,856.10^{-3}$	$7,7045.10^{-3}$
	8,8	0,1994	$7,559.10^{-3}$	
4	8,58	0,1972	$5,746.10^{-3}$	$5,674.10^{-3}$
	8,8	0,1972	$5,602.10^{-3}$	
5	8,8	0,2827	$4,3795.10^{-3}$	$4,4045.10^{-3}$
	8,8	0,1949	$4,4295.10^{-3}$	
6	8,58	0,0034	$6,6040.10^{-5}$	$6,6278.10^{-5}$
	9,02	0,0036	$6,6518.10^{-5}$	

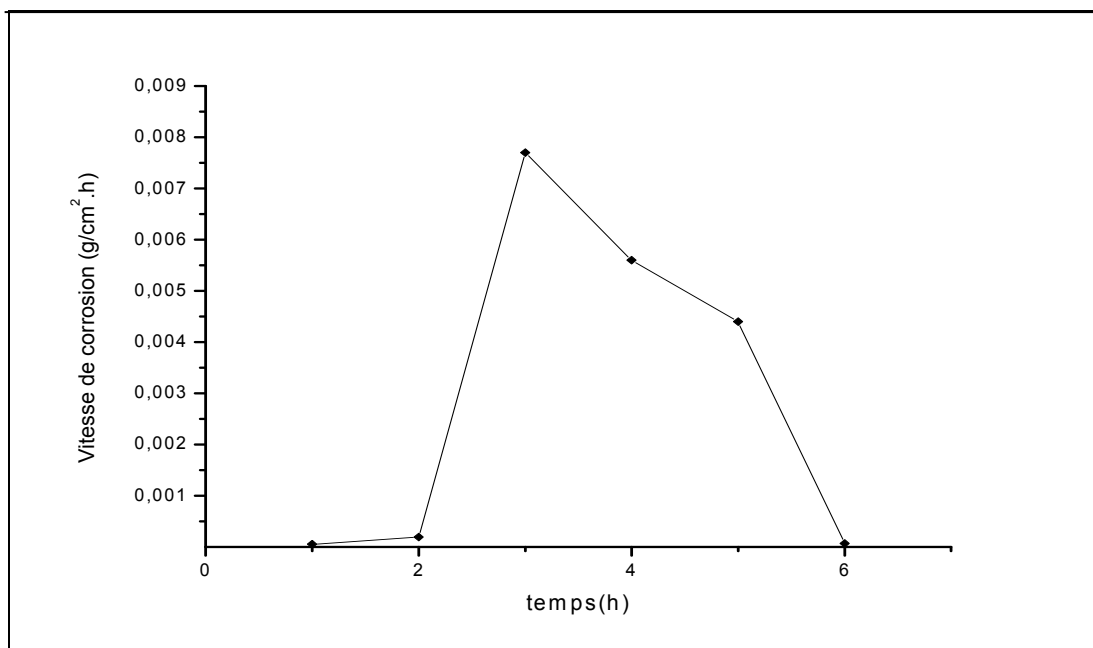


Figure III.4 : Evolution de la vitesse de la corrosion en fonction du temps dans HCl 1M à 25 °C.

Selon les résultats obtenus et représentés dans le tableau (III.2) et la figure (III.4) nous déduisons que la vitesse de corrosion augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale dans 3h puis elle commence à diminuer.

III.2.1.2. Étude en présence d'inhibiteur

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de l'ajout d'inhibiteur sur la corrosion de l'acier extra doux (A60) en milieu acide. Pour cela nous avons étudié l'influence de la concentration d'inhibiteur ainsi que la température sur la corrosion.

Les conditions opératoires utilisées sont regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Conditions opératoires appliquées.

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

A. L'influence de la concentration de l'inhibiteur

La concentration de l'inhibiteur a une influence directe sur l'efficacité inhibitrice. Cette dernière est déterminée après 3h d'immersion à température égale à 25°C.

Le Tableau III.4 résume les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie à différentes concentrations en anilinesalicylidène non substituée (HSA) et anilinsalicylidène substituée par les groupements méthyl, chloro et nitro dans HCl 1 M.

Tableau. III .4. Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M avec addition des bases de Schiff à 25°C

Produit	C(mol/l)	Vitesse moy(g/cm ² .h) 10 ⁻³	E %
HSA	10 ⁻⁵	3,14729	59,15
	5.10 ⁻⁵	3,60417	53,22
	10 ⁻⁴	2,04477	73,46
	5.10 ⁻⁴	2,47006	67,94
	10 ⁻³	1,85062	75,98
	5.10 ⁻³	1,93152	74,93
3Cl-SA	10 ⁻⁵	4,44319	42,33
	5.10 ⁻⁵	6,41477	16,74
	10 ⁻⁴	3,26748	57,59
	5.10 ⁻⁴	3,64115	52,74
	10 ⁻³	1,64414	78,66
	5.10 ⁻³	2,50319	67,51
3CH₃-SA	10 ⁻⁵	2,87686	62,66
	5.10 ⁻⁵	5,78762	24,88
	10 ⁻⁴	2,46544	68
	5.10 ⁻⁴	1,78205	76,87
	10 ⁻³	2,26204	70,64
	5.10 ⁻³	1,87759	75,63
3NO₂-SA	10 ⁻⁵	4,80915	37,58
	5.10 ⁻⁵	3,59800	53,3
	10 ⁻⁴	1,43843	81,33
	5.10 ⁻⁴	5,99718	22,16
	10 ⁻³	1,36139	82,33
	5.10 ⁻³	4,93242	35,98

Nous remarquons, d'après ce tableau, que nos bases de Schiff inhibent la corrosion de l'acier dans le milieu considéré et que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur égale à 82.33% à 10⁻³ M pour le 3NO₂-SA.

A. L'influence de la température

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 : $\theta = E (\%)/100$. (III.7)

Les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}), l'efficacité inhibitrice (E %) et les valeurs de Θ obtenus en fonction de la concentration et la température pour chaque nos bases de Schiff étudiées sont données dans les tableaux III.5 -III.8.

Tableau. III. 5 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M à différentes concentrations en inhibiteur HSA

Température K	C(mol/l)	vitesse moy (g/cm ² .h).10 ⁻⁴	Efficacité %	Θ
303	10 ⁻⁵	2,8602	30,87	0,3087
	5.10 ⁻⁵	2,7972	32,39	0,3239
	10 ⁻⁴	2,5371	37,63	0,3763
	5.10 ⁻⁴	2,33	43,66	0,4366
	10 ⁻³	2,22	45,07	0,4507
	5.10 ⁻³	1,572	61,99	0,6199
313	10 ⁻⁵	1,925	12,01	0,1201
	5.10 ⁻⁵	1,7482	20,29	0,2029
	10 ⁻⁴	1,7867	18,29	0,1829
	5.10 ⁻⁴	1,698	22,35	0,2235
	10 ⁻³	1,420	35,09	0,3509
	5.10 ⁻³	1,155	47,17	0,4717
323	10 ⁻⁵	2,860	18,18	0,1201
	5.10 ⁻⁵	2,860	18,19	0,1819
	10 ⁻⁴	2,797	20,00	0,200
	5.10 ⁻⁴	2,572	26,42	0,2642
	10 ⁻³	2,272	35,00	0,3500
	5.10 ⁻³	1,916	45,17	0,4517

Tableau. III .6 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M à différentes concentrations en inhibiteur 3CI-SA :

Température K	C (mol/l)	Vitesse moy (g/cm ² .h).10 ⁻⁴	Efficacité %	Θ
Blanc 303K	1M	4,1375	-	-
303	10 ⁻⁵	4,3123	35,22	0,3522
	5.10 ⁻⁵	2,5058	38,03	0,3803
	10 ⁻⁴	2,5058	39,43	0,3943
	5.10 ⁻⁴	2,3892	42,25	0,4225
	10 ⁻³	2,9137	40,84	0,4084
	5.10 ⁻³	1,6829	59,32	0,5932
Blanc 313K	1M	2,1877	-	-
313	10 ⁻⁵	1,6987	22,35	0,2235
	5.10 ⁻⁵	1,3986	36,06	0,3606
	10 ⁻⁴	1,3337	39,04	0,3904
	5.10 ⁻⁴	1,2820	41,39	0,4139
	10 ⁻³	0,88529	59,53	0,5953
	5.10 ⁻³	0,53275	73,36	0,7336
Blanc 323K	1M	3,4965	-	-
323	10 ⁻⁵	2,7491	21,37	0,2137
	5.10 ⁻⁵	2,5345	27,51	0,2751
	10 ⁻⁴	3,5547	33,33	0,3333
	5.10 ⁻⁴	2,1981	37,13	0,3713
	10 ⁻³	2,054	41,25	0,4125
	5.10 ⁻³	1,5519	55,61	0,5561
Blanc 333K	1M	11,014	-	-
333	10 ⁻⁵	9,9067	6,35	0,0635
	5.10 ⁻⁵	9,6732	12,17	0,1217
	10 ⁻⁴	9,1491	16,93	0,1693
	5.10 ⁻⁴	7,7505	29,63	0,2963
	10 ⁻³	6,4102	41,79	0,4179
	5.10 ⁻³	5,2443	52,38	0,5238

Tableau. III .7 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M à différentes concentrations en inhibiteur 3NO₂-SA

Température K	C (mol/l)	Vitesse moy(g.cm ² .h) .10 ⁻⁴	Efficacité %	Θ
303	10 ⁻⁵	2,1562	47,88	0,4788
	5.10 ⁻⁵	2,0571	50,28	0,5028
	10 ⁻⁴	1,9813	52,11	0,5211
	5.10 ⁻⁴	1,7482	57,74	0,5774
	10 ⁻³	1,3403	67,6	0,676

	5.10^{-3}	1,2818	69,01	0,6901
313	10^{-5}	1,7300	20,92	0,2092
	5.10^{-5}	1,6127	26,28	0,2628
	10^{-4}	1,5734	28,08	0,2808
	5.10^{-4}	1,4568	33,41	0,3341
	10^{-3}	1,3986	36,07	0,3607
	5.10^{-3}	1,2426	43,2	0,432
323	10^{-5}	3,1468	10	0,1
	5.10^{-5}	3,1468	10	0,1
	10^{-4}	2,6806	23,33	0,2333
	5.10^{-4}	2,5641	26,66	0,2666
	10^{-3}	2,4475	30	0,3
	5.10^{-3}	1,9813	43,33	0,4333
333	10^{-5}	10,022	9	0,09
	5.10^{-5}	9,9067	10,05	0,1005
	10^{-4}	9,8483	10,58	0,1058
	5.10^{-4}	7,3426	33,33	0,3333
	10^{-3}	6,8764	37,56	0,3756
	5.10^{-3}	6,2937	42,85	0,4285

Tableau. III .8 : Influence de la température sur la vitesse de corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M à différentes concentrations en inhibiteur 3CH3-SA.

Température K	C(mol/l)	vitesse moy (g/cm ² .h) .10 ⁻⁴	Efficacité %	θ
303	10^{-5}	1,8648	54,92	0,5492
	5.10^{-5}	1,7482	57,77	0,5777
	10^{-4}	1,6317	60,56	0,6056
	5.10^{-4}	1,2820	69,01	0,6901
	10^{-3}	2,4475	40,84	0,4084
	5.10^{-3}	1,0489	74,64	0,7464
313	10^{-5}	2,3625	3,83	0,0383
	5.10^{-5}	2,9137	16,66	0,1666
	10^{-4}	2,4475	30	0,3
	5.10^{-4}	1,9813	43,33	0,4333
	10^{-3}	1,6317	53,33	0,5333
	5.10^{-3}	1,2820	63,33	0,6333
323	10^{-5}	3,3799	3,33	0,0333
	5.10^{-5}	3,0303	13,33	0,1333
	10^{-4}	2,9137	16,66	0,1666
	5.10^{-4}	2,447	30,01	0,3001
	10^{-3}	1,864	46,69	0,4669
	5.10^{-3}	1,5147	56,66	0,5666

D'après les tableaux précédents nous remarquons que les valeurs de l'efficacité inhibitrice sont perturbées et diminuent avec l'augmentation de la température, ce qui est probablement dû aux valeurs basses de la température de fusion de nos bases de Schiff surtout pour les composées HSA et 3CH3-SA.

B. Isothermes d'adsorptions

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par trois principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et la chimisorption ou une adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant une tendance à une chimisorption ou l'inverse. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte.

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

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}) \quad (\text{III.4})$$

$$\exp(-2a\theta) = kC_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Temkin}) \quad (\text{III.5})$$

$$\theta / (1 - \theta) \exp(-2a\theta) = kC_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Frumkin}) \quad (\text{III.6})$$

Où :

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

b : désigne le coefficient d'adsorption ;

K : est la constante d'équilibre du processus d'adsorption ;

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

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations d'inhibiteur obtenues à partir des mesures gravimétriques dans le domaine de température étudiée [30 - 60] C° (tableau III.5-III.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 III.5-III.16).

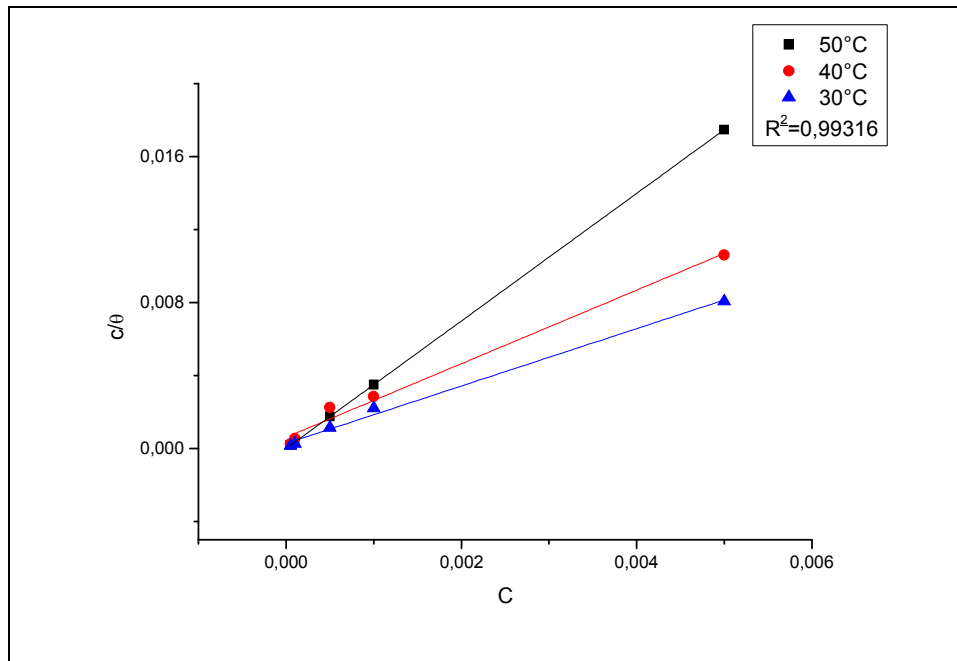


Figure III.5 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de HSA à différentes températures.

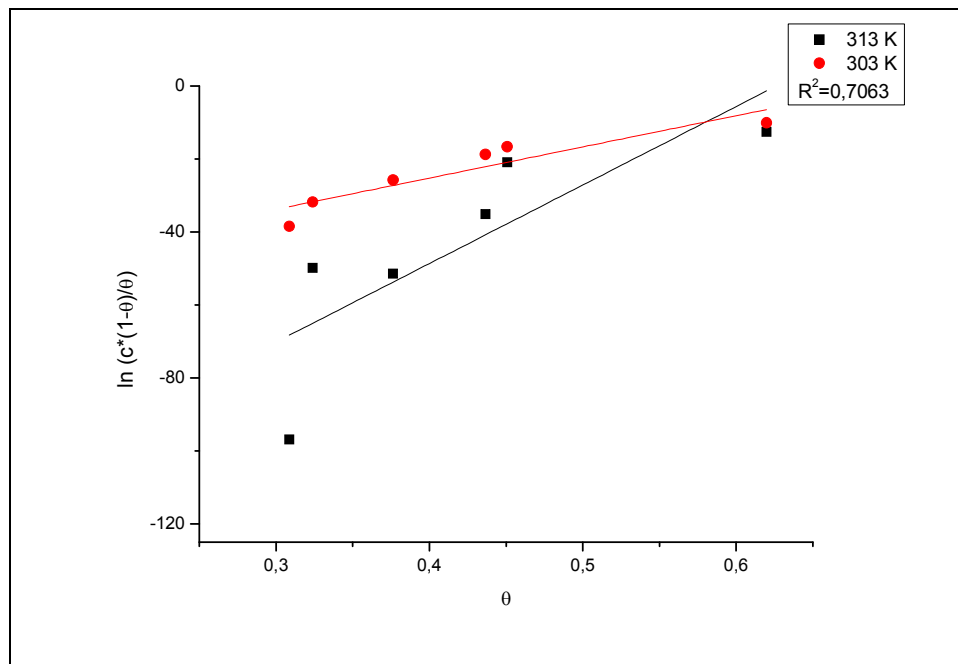


Figure III.6 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1 M en présence du HSA à différentes températures.

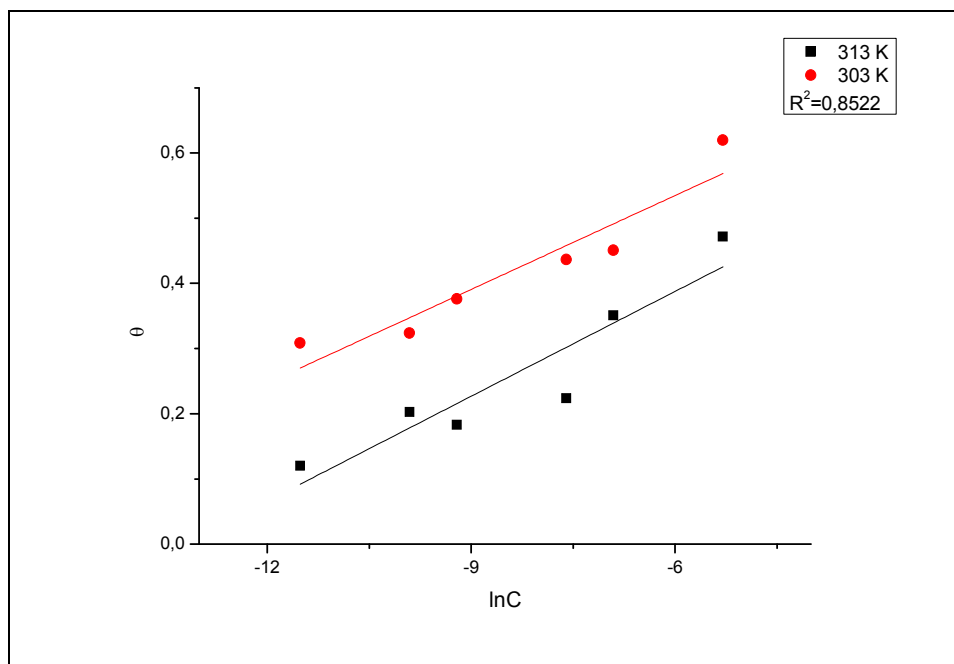


Figure III.7 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1 M en présence du HSA à différentes températures.

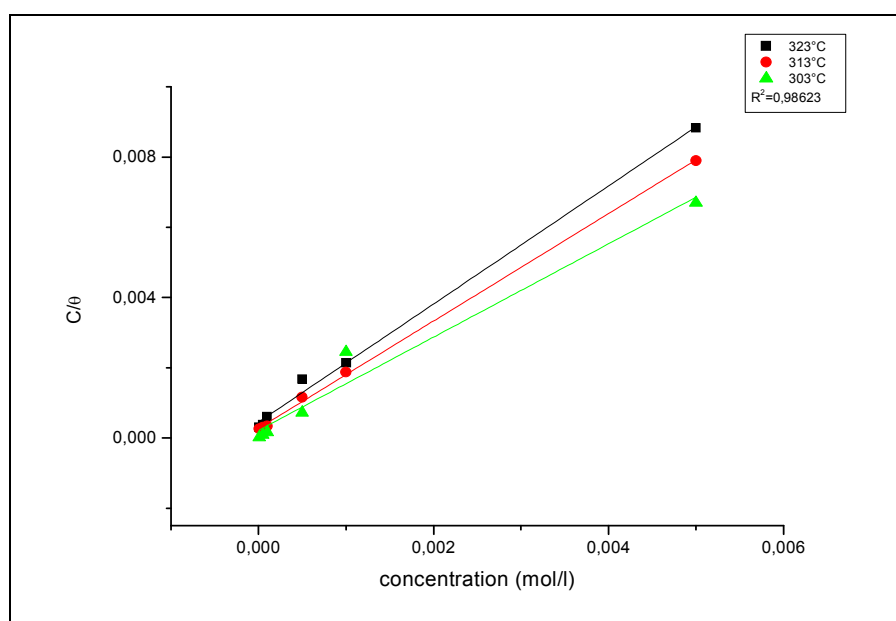


Figure III.8 : Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence de 3CH₃-SA à différentes températures.

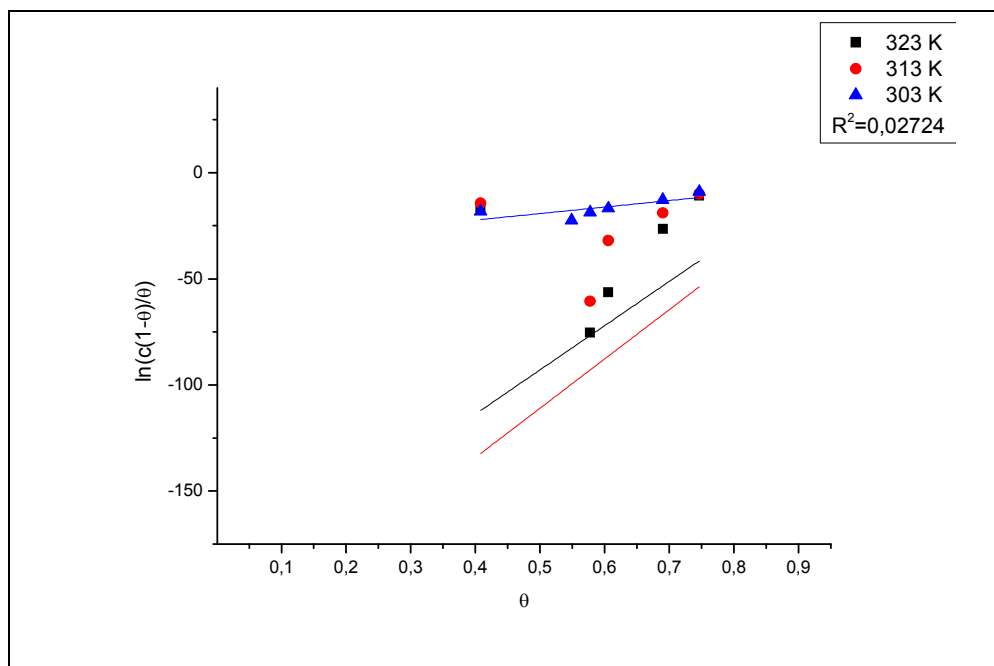


Figure III.9 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1 M en présence du 3CH₃-SA à différentes températures.

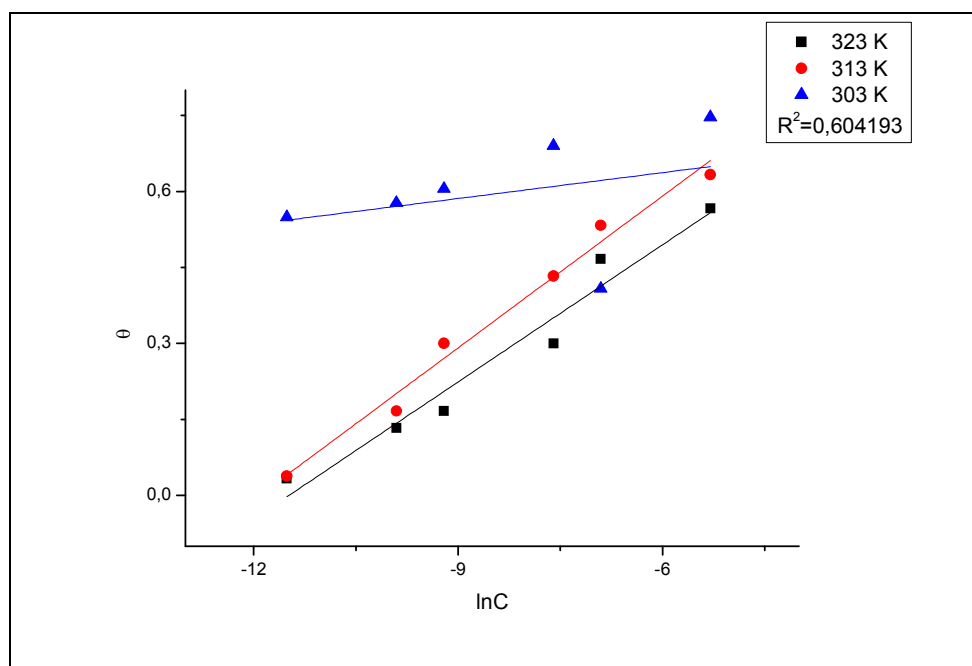


Figure III.10 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1 M en présence du 3CH₃-SA à différentes températures.

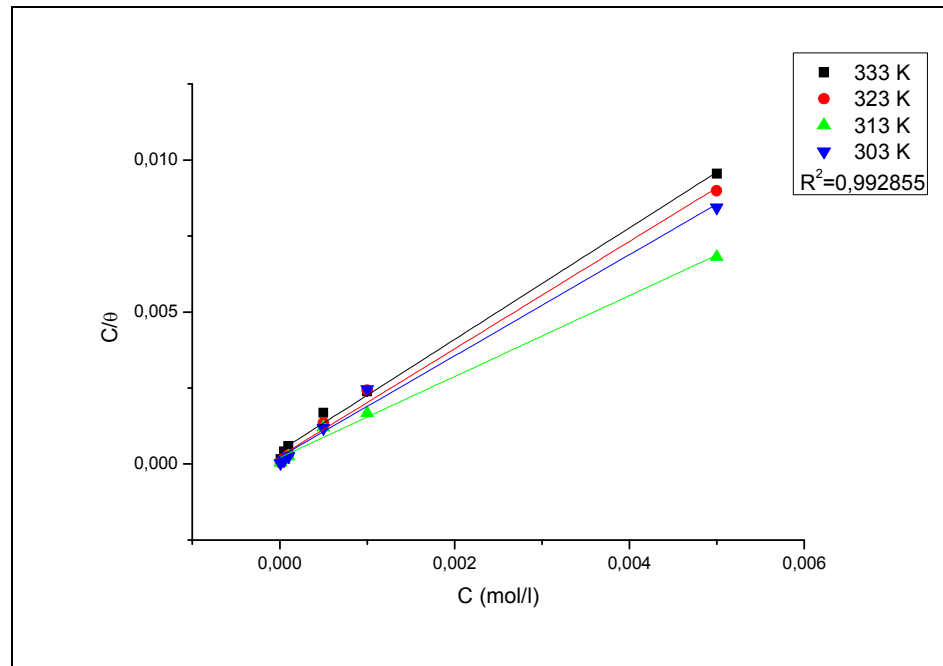


Figure III.11 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence du 3CI-SA à différentes températures.

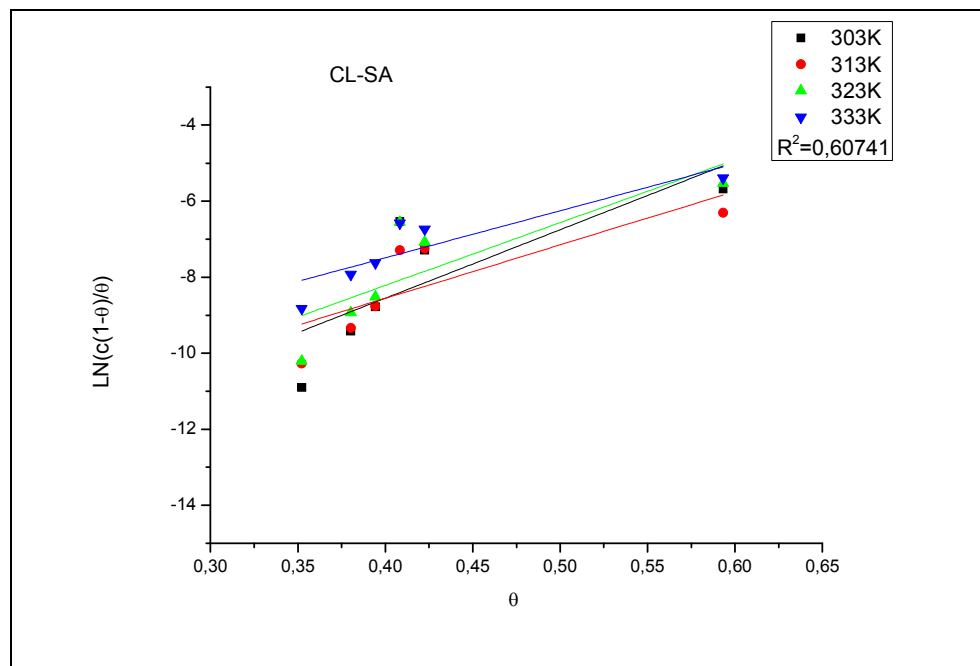


Figure III.12 : Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1 M en présence du 3CI-SA à différentes températures.

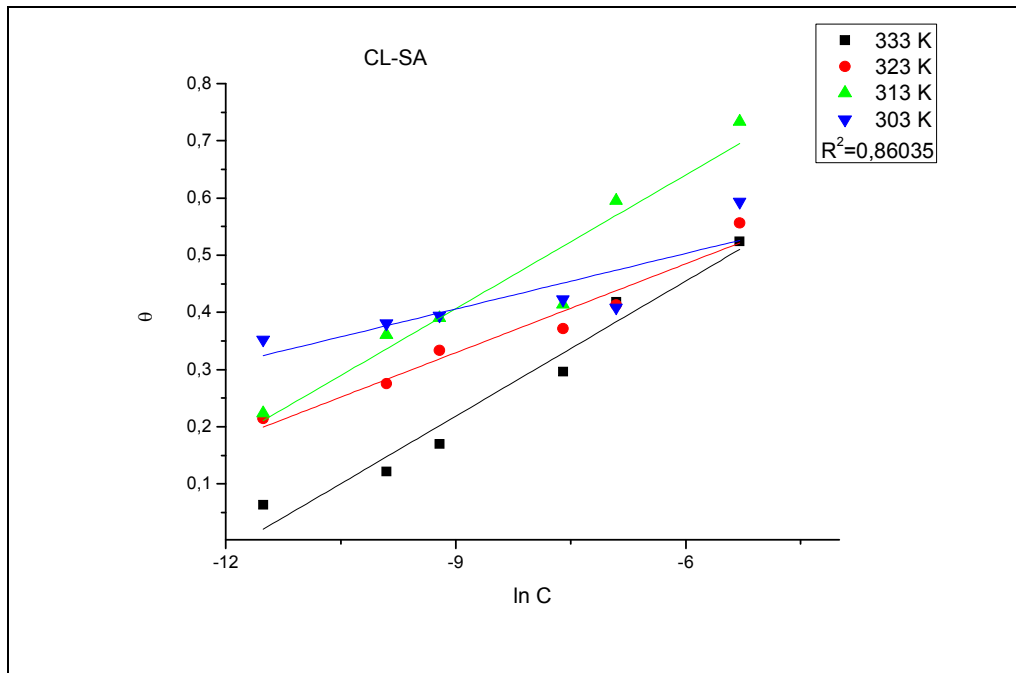


Figure.III.13 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1 M en présence du 3Cl-SA à différentes températures.

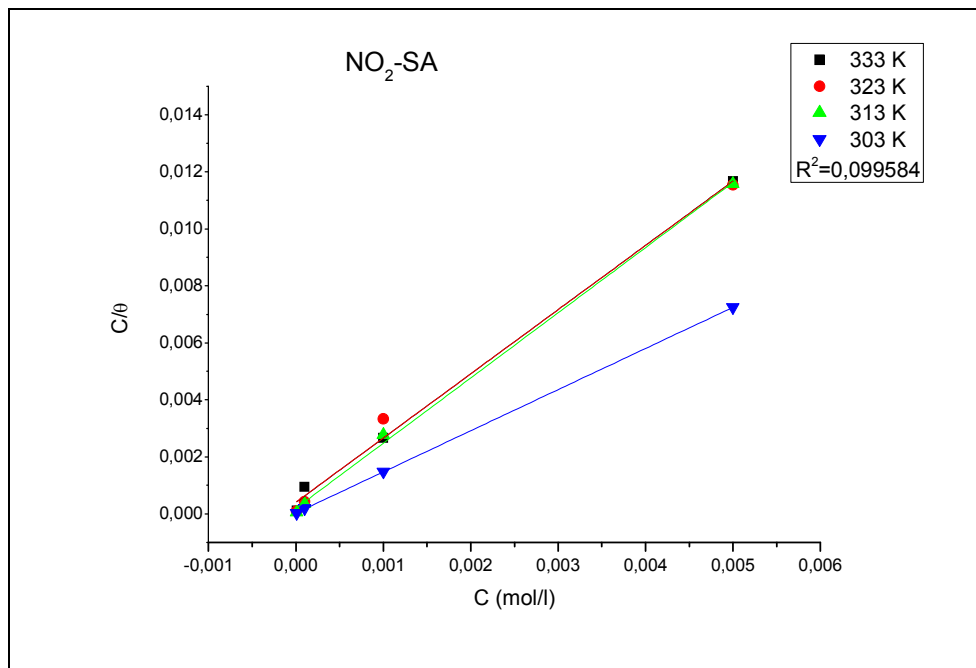


Figure. III.14 : Isothermes d'adsorption de Langmuir de l'acier dans HCl 1M en présence du 3NO₂-SA à différentes températures.

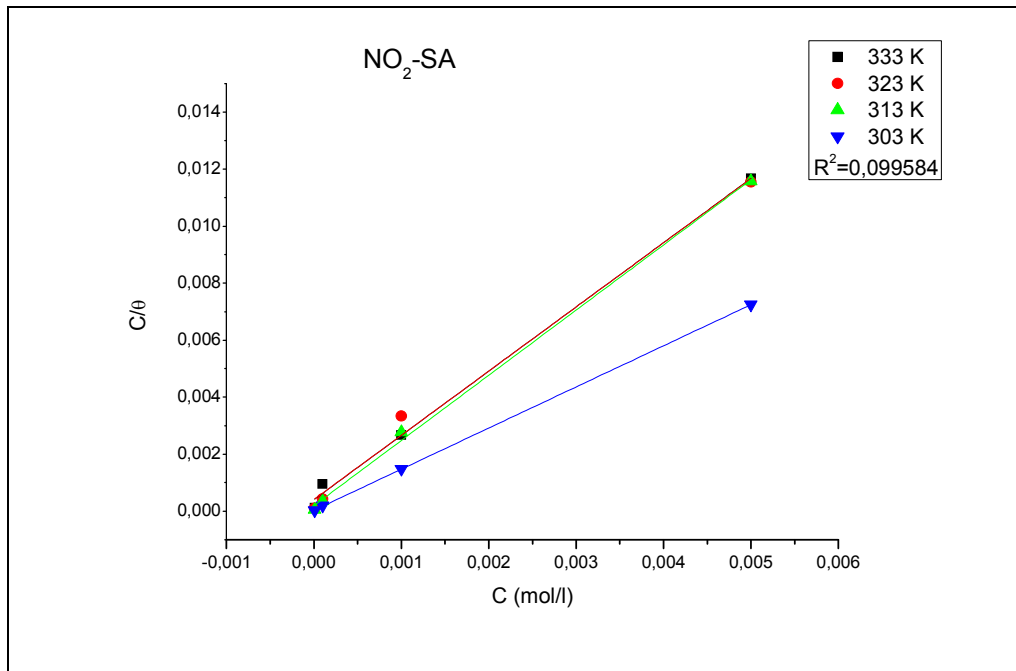


Figure. III.15: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier dans HCl 1 M en présence du 3NO₂-SA à différentes températures.

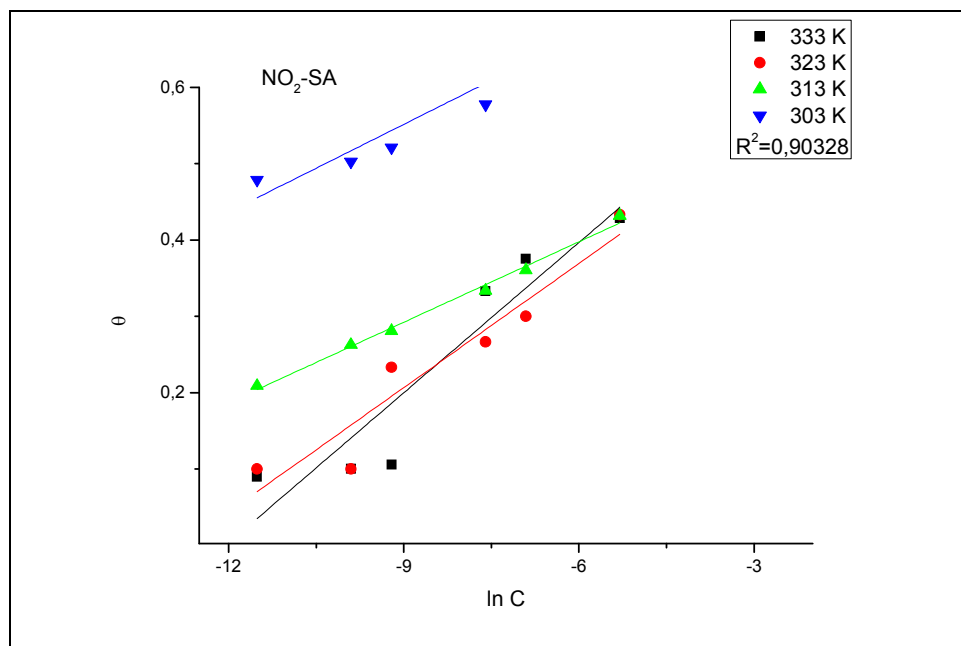


Figure. III.16 : Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier dans HCl 1 M en présence du 3NO₂-SA à différentes températures.

Selon les figures précédentes, seule la courbe (C/θ) 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.

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

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

$$K_{ads} = (1/ 55.5). \exp (-\Delta G^{\circ}_{ads}/RT) \quad (III.8)$$

L'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) peut donc être calculée et sa variation en fonction de la température (figure III.17-III.20) permet de nous déduire l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°_{ads}) et l'entropie standard d'adsorption (ΔS°_{ads}) par l'équation suivante :

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

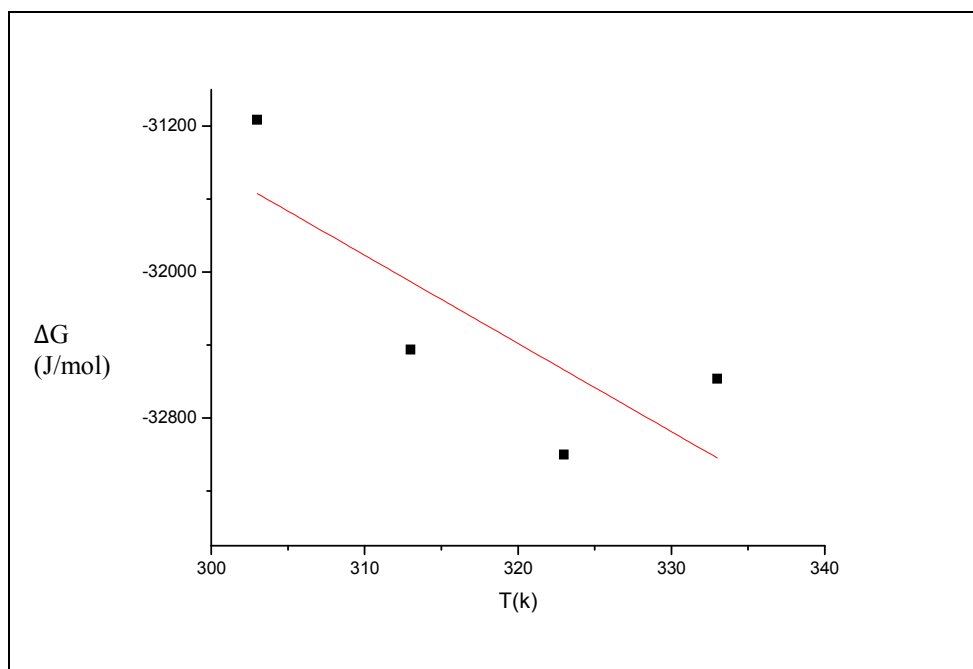


Figure .III.17 : L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température pour 3Cl-SA.

Tableau. III .9 : Les valeurs K_{ads} , ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} du 3Cl-SA à chaque température

T(k)	K_{ads}	ΔG°_{ads} (j/mol)	ΔS°_{ads} (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)
303	4,2781.10 ³	-31166,04949	-30119,87437	-48,33101
313	4,71925.10 ³	-32426,3604		
323	3,9385.10 ³	-33001,2		
333	2,3428.10 ³	-32585,47		

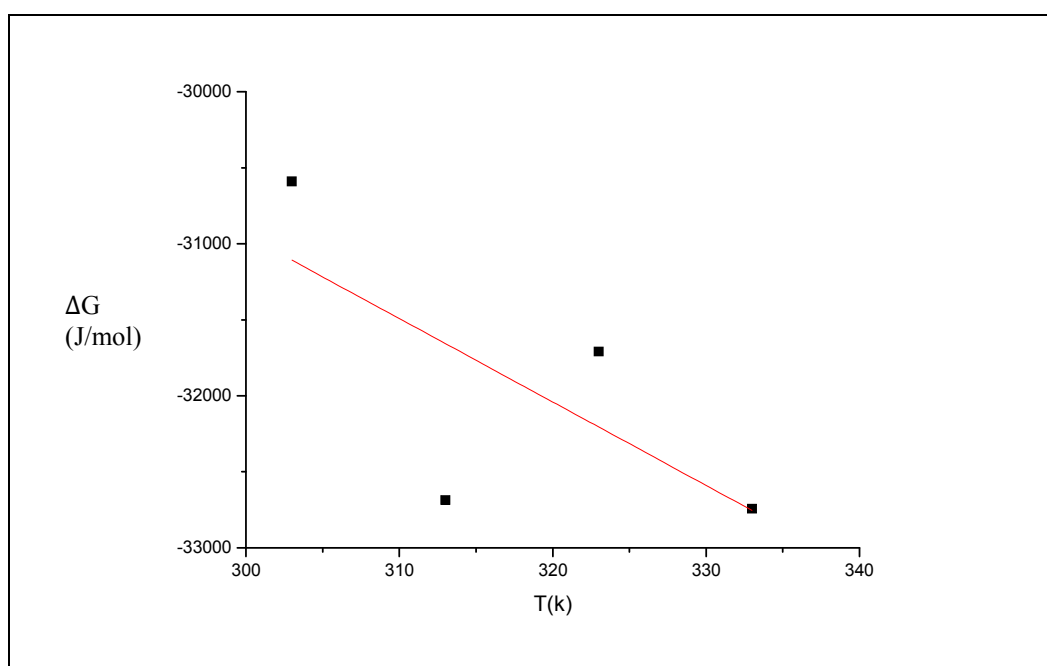


Figure .III.18 L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température pour 3NO2-SA.

Tableau. III .10 : Les valeurs K_{ads} , ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} du 3NO2-SA à chaque température

T(k)	K_{ads}	ΔG°_{ads} (j/mol)	ΔS°_{ads} (J.mol ⁻¹ .k ⁻¹)	ΔH°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)
303	3,4017.10 ³	-30588,85507	-29463,18546	-54,84412
313	5,16659.10 ³	-32685,456		
323	2,4321.10 ³	-31707,3415		
333	2,48006.10 ³	-32743,0305		

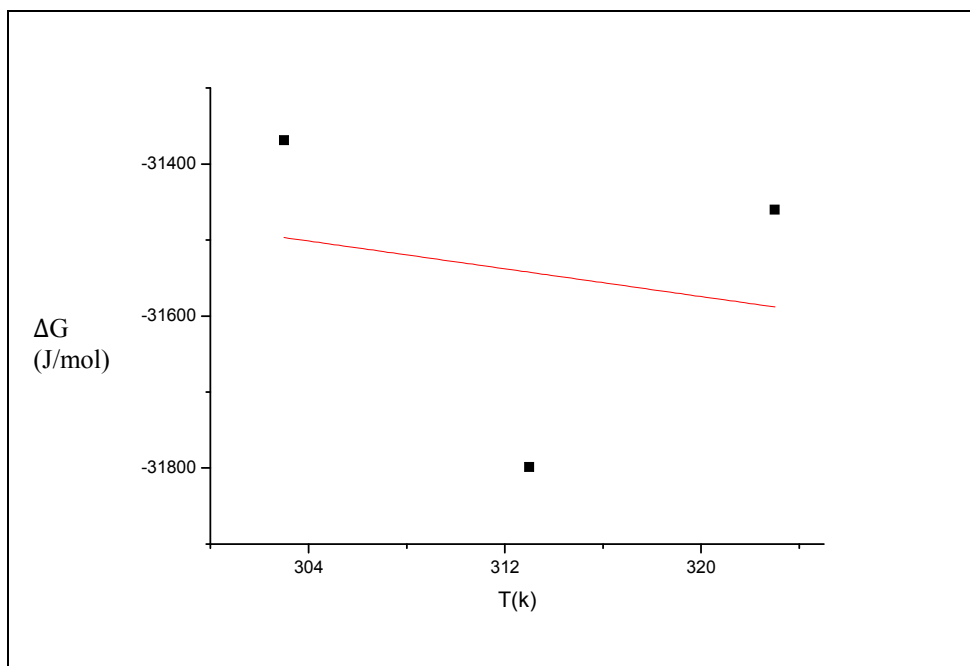


Figure III.19 : L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température pour 3CH₃-SA.

Tableau. III .11 : Les valeurs K_{ads} , ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} du 3CH₃-SA à chaque température

T(k)	K_{ads}	ΔG°_{ads} (j/mol)	ΔS°_{ads} (J.mol- 1.k-1)	ΔH°_{ads} (kJ.mol-1)
303	$4,6364.10^3$	-31368,56457	-31359,799	-4,56755
313	$3,6744.10^3$	-31798,96549		
323	$2,2179.10^3$	-31459,91554		

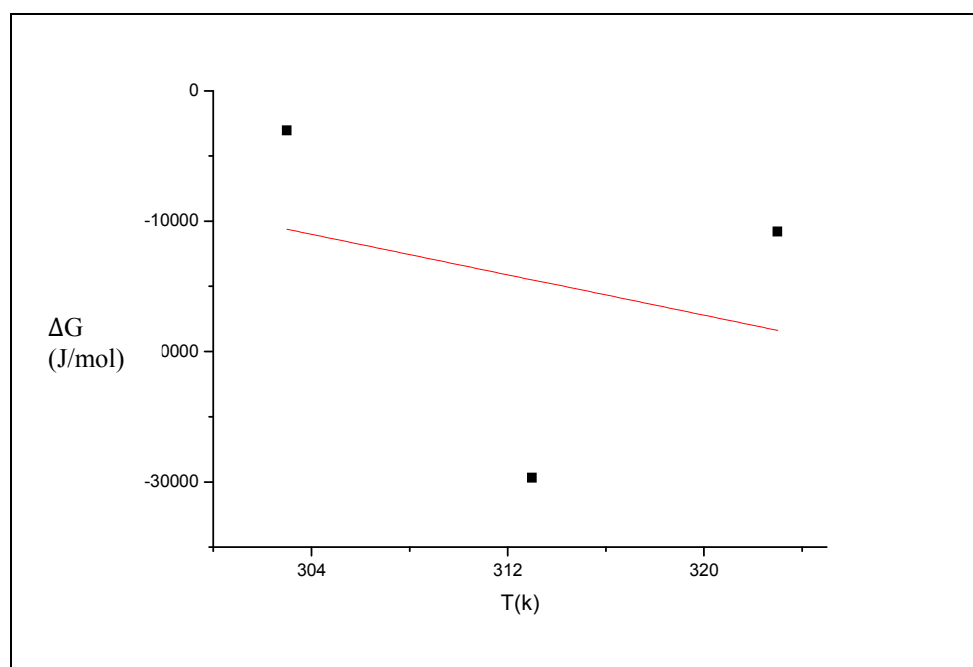


Figure III.20. L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température pour HSA.

Tableau. III .12 : Les valeurs K_{ads} , ΔG°_{ads} , ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} du HSA à chaque température

T(k)	K_{ads}	ΔG°_{ads} (j/mol)	ΔS°_{ads} (J.mol- 1.k-1)	ΔH°_{ads} (kJ.mol-1)
303	$3,5853.10^3$	-3021,2750	-387,9609	-1024,445
313	$1,6271.10^3$	-29680,2095		
323	1	-10780,49416		

La valeur négative de ΔG°_{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 ΔG°_{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) [54-55].

Les valeurs négatives de ΔG°_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [57].

Les valeurs absolues de ΔG°_{ads} calculées sont supérieure à 20 kJ mol⁻¹. Hongbo explique que la valeur de ΔG°_{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 [49].

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 ΔH°_{ads} proches de 100 kJ mol^{-1} impliquent une chimisorption [58-59]. Dans notre cas, les valeurs absolues de ΔH°_{ads} trouvés sont inférieure à la valeur de ΔH°_{ads} impliquant la physisorption, ceci indique que ces inhibiteurs sont physisorbés à la surface de l'acier.

III.3. Etude de la surface du métal par microscopie électronique à Balayage (MEB)

Dans le but d'évaluer la morphologie de la surface de l'acier afin de prouver si l'inhibition est due à la formation d'un film de molécules organiques à sa surface, nous avons fait appel à la microscopie électronique à balayage (MEB). Après immersion pendant 24h dans HCl 1M en absence et en présence de la base de Schiff non substituée (HSA) à sa concentration optimale, à 25°C. L'examen de la morphologie de la surface a été effectué à l'aide d'un microscope électronique à balayage type (JEOL 5300).

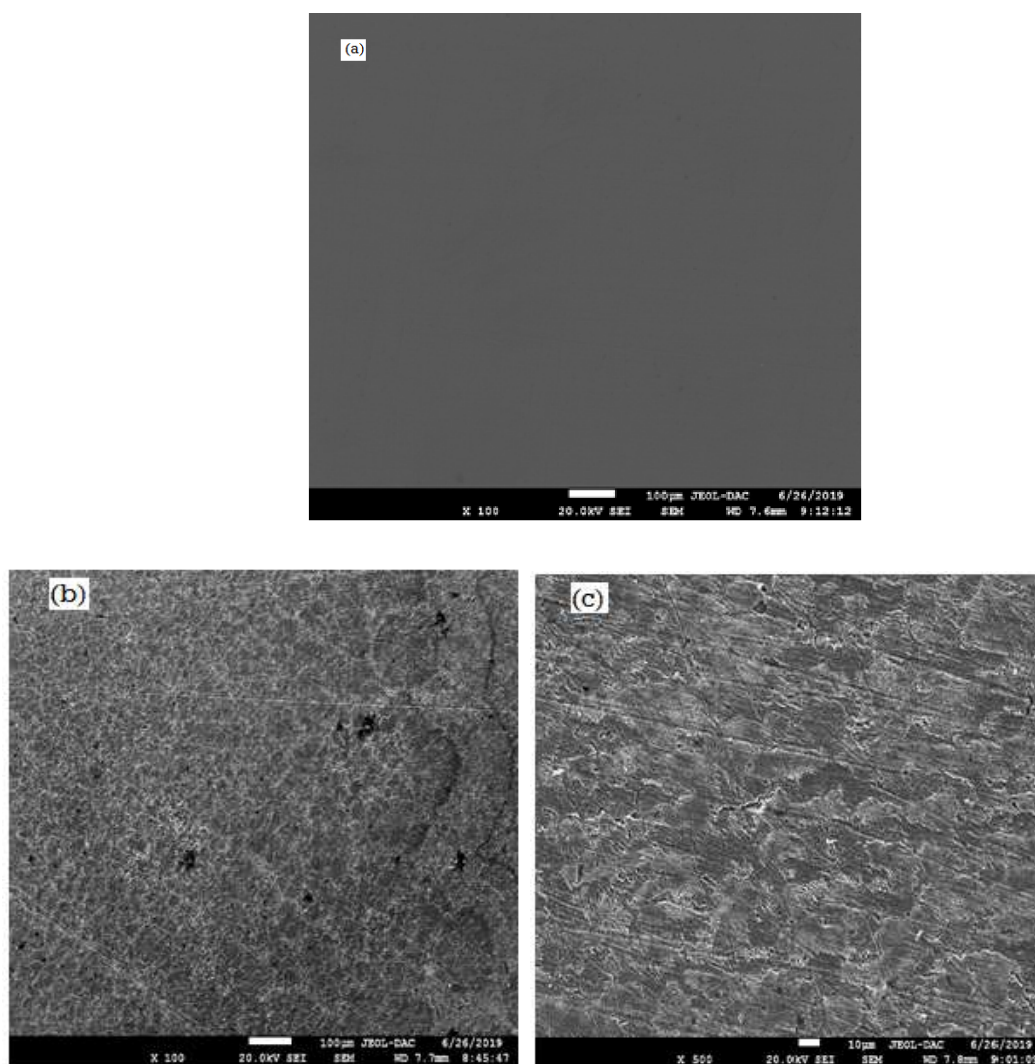


Figure III.21 : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier à 25°C a) avant immersion dans HCl 1M, b) après immersion dans HCl 1M pendant 24h en absence des inhibiteurs c) après immersion dans HCl 1M pendant 24h en présence de 5.10^{-4} M de HSA

La figure (III.21. b) montre une forte attaque de la surface de l'acier après immersion, pendant 24h, dans la solution de HCl 1M en absence d'inhibiteur, donnant lieu à l'apparition de cavités. Tandis que, pour la même durée d'immersion et en présence de notre base de Schiff, la figure (III.21. c) met en évidence la prévention de l'attaque par vraisemblablement la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier.

CHAPITRE IV

OPTIMISATION DE LA CORRELATION ENTRE EFFICACITE INHIBITRICE ET STRUCTURE MOLECULAIRE

Introduction :

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 [42-43].

Le présent travail a pour objectif d'étudier les structures moléculaires et électroniques de quatre dérivés de bases de Schiff (voir figure IV.1.) afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (%EI).

Les indices quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), le moment dipolaire (μ), L'électronégativité absolue (χ), La dureté absolue (η), la mollesse (σ) ainsi que les densités de charges de Mulliken de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal ont été calculés et corrélés avec l'efficacité inhibitrices.

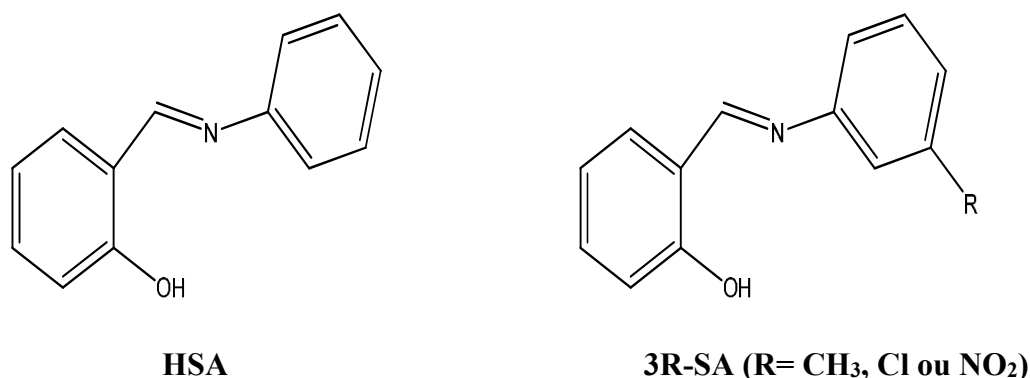


Figure. IV.1. Structures moléculaires des inhibiteurs étudiés

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 09 [32], la géométrie des molécules étudiées a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (La théorie de la fonctionnelle de la densité) [33] au niveau B3LYP avec la base 6-31G (d,p) [34].

IV.I. Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO et le moment dipolaire(μ)

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 [35]. Une bonne corrélation entre la vitesse de corrosion et l'énergie de l'orbitale moléculaire la

plus haute occupée, E_{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 π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiel du métal [36]. Une molécule qui a une grande E_{HOMO} jouera le rôle de donneur d'électrons à un accepteur approprié qui a une faible E_{LUMO} où les orbitales moléculaires sont vides. Des valeurs élevées de E_{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), ΔE , ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) [37-38]. 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) [39-40].

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

Tableau. IV.I. les paramètres quantiques calculés pour les inhibiteurs étudiés.

<i>Inhibiteur</i>	E_{tot} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (Deby)
HSA	-17197.3145	-5.71466	-1.46914	4.2455	3.0122
3CH₃-SA	-18266.876	-5.5632	-1.1657	4.3975	3.534
3Cl-SA	-29703.1669	-5.9076	-1.4139	4.4937	4.7423
3NO₂-SA	-22760.899	-6.4071	-3.0292	3.3779	6.694

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 [44-45].

Ces inhibiteurs ont donc des pouvoirs donateurs d'électrons similaires. La différence, $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ (le gap) est l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule. Une faible valeur de ΔE se traduit par une efficacité inhibitrice importante. Lorsque ΔE diminue, la réactivité de l'inhibiteur vis-à-vis de la surface du fer augmente [46-47]. La base de Schiff 3NO₂-SA a la plus faible valeur de ΔE (3,37 eV), 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.

Le moment dipolaire (μ) est un indicateur de distribution électronique dans une molécule et constitue une des propriétés utilisées pour discuter et rationaliser une structure moléculaire [48]. Une valeur élevée du moment dipolaire se traduit par une efficacité inhibitrice importante [49-50], et d'après les valeurs obtenues pour nos composés on a confirmé ça.

IV.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 IV. 2.

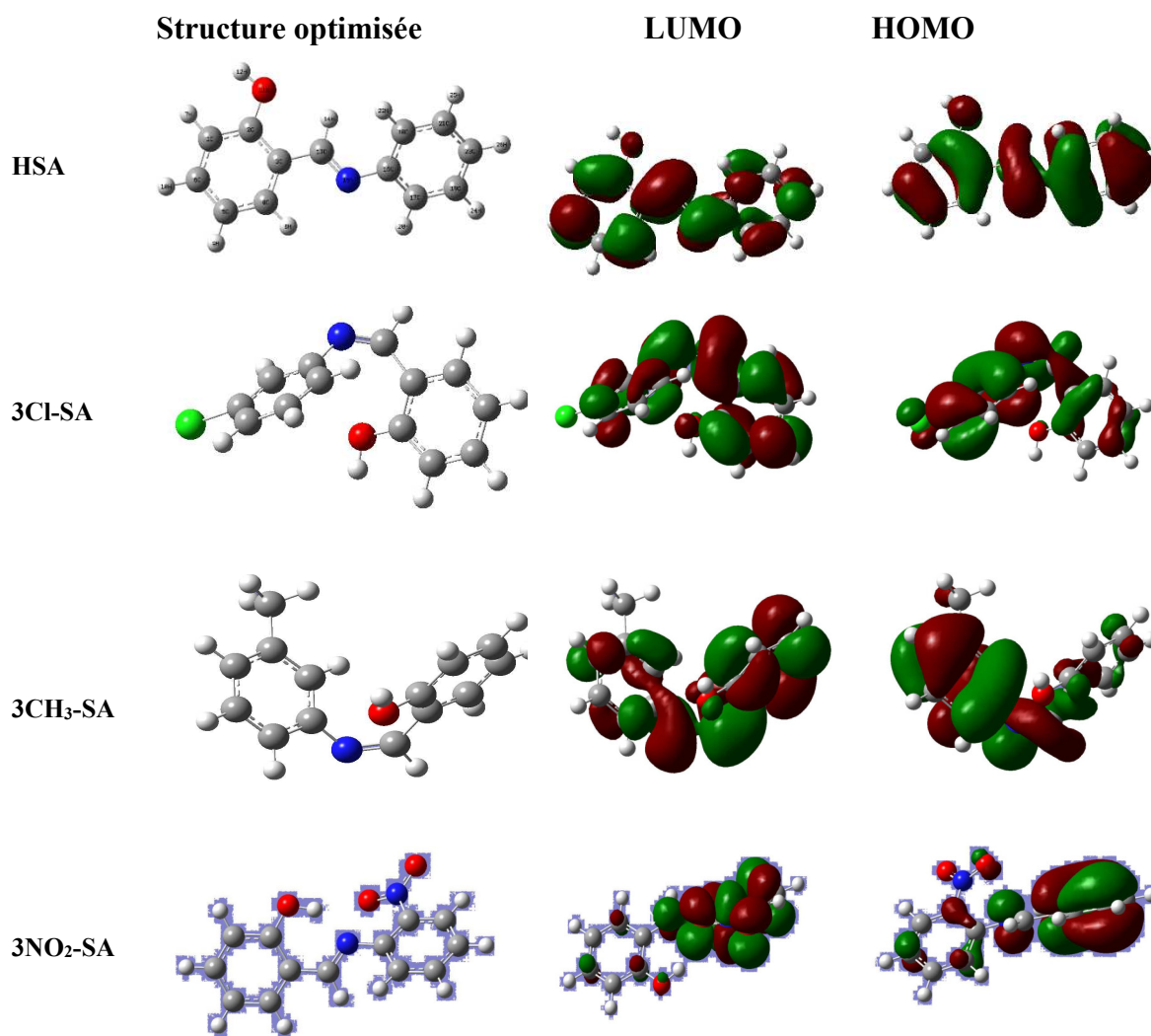


Figure. IV. 2. Répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés.

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 [51-52]. 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 [53-54].

Les charges de Mulliken des atomes de nos base de Schiff ont été représentées dans les figures IV.3-IV.6.

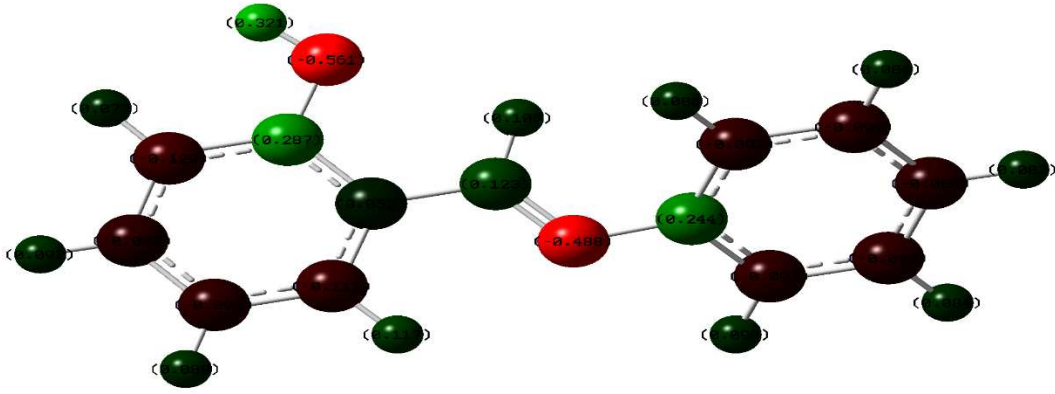


Figure. IV. 3. Les charges de Mulliken du HSA

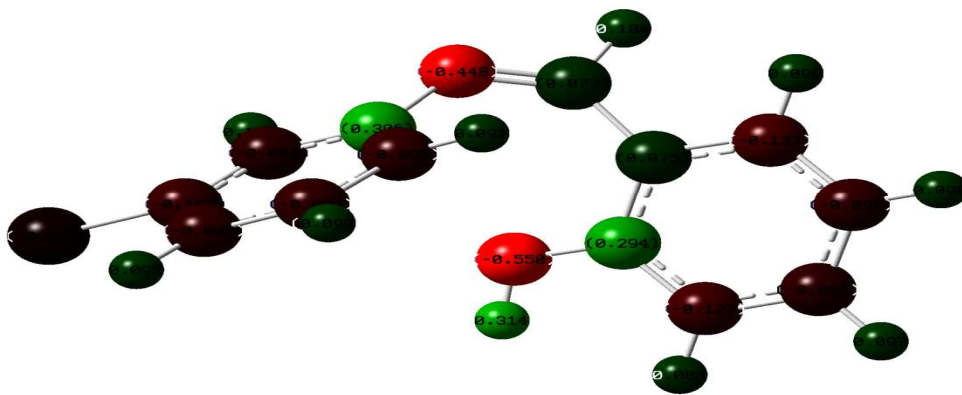


Figure. IV. 4. Les charges de Mulliken du 3Cl-SA

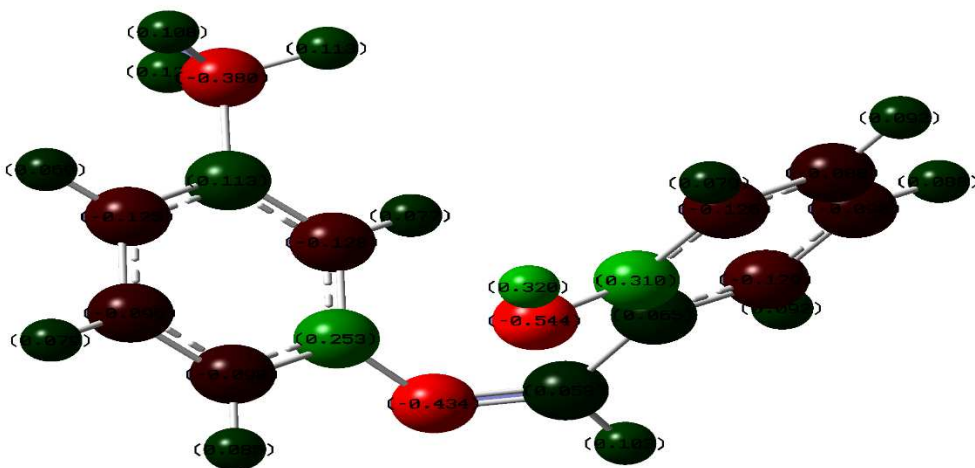


Figure. IV. 5. Les charges de Mulliken du 3CH₃-SA

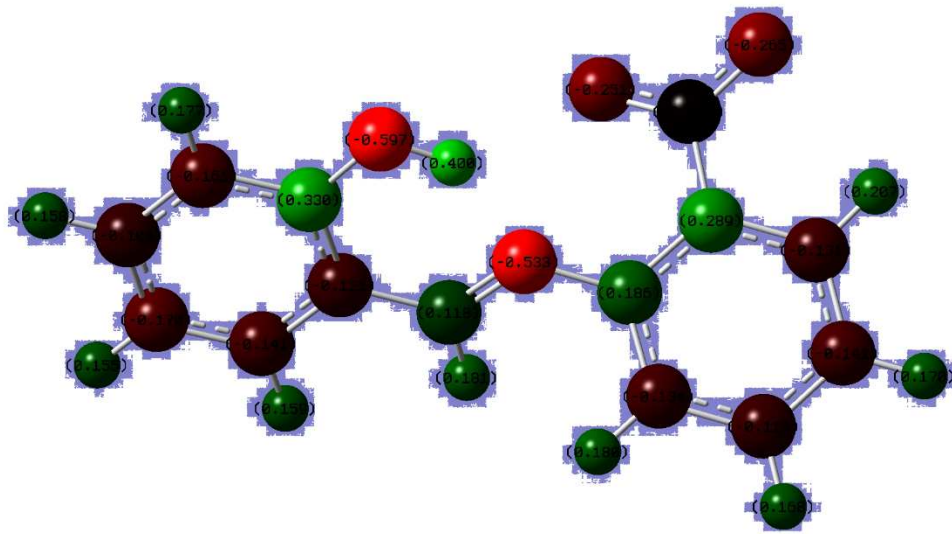


Figure. IV. 6. Les charges de Mulliken du 3NO₂-SA

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 [47]. 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.

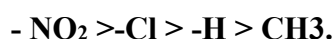
CONCLUSION GENERALE

Ce travail a pour objectif l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier A60 en milieu acide chlorhydrique 1 M par les composés organiques azométhines de type hydroxy base de Schiff. Ces composés ont été synthétisés par une condensation équimolaire de l'aldéhyde salicylique et de l'aniline substituée par les groupements méthyl, chloro et nitro en position méta.

L'étude que nous avons menée a été effectuée en faisant appel à la méthode gravimétrique et le traitement de la surface par microscopie électronique à balayage (MEB). Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés a été établie. La géométrie des molécules d'inhibiteurs a été entièrement optimisée en utilisant 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 d'énergie, le moment dipolaire (μ), 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 A60 en milieux acides, même à très faible concentration.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration pour atteindre une valeur maximale à $10^{-3}M$.
- L'action inhibitrice de ces inhibiteurs dépend de leur concentration et de la substitution sur le cycle aromatique. L'évaluation du pouvoir inhibiteur a révélé que le $3NO_2$ SA est l'inhibiteur le plus efficace, une efficacité inhibitrice de l'ordre de 82.33 % pour la concentration $10^{-3} M$ dans HCl 1M a été obtenue et elle évolue dans le sens suivant : $3NO_2$ -SA > $3Cl$ -SA > HSA > $3CH_3$ - SA. Cette évolution est due à l'effet de la nature des substituant dans chaque composé :



- L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier A60 en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir, les données thermodynamiques du processus d'adsorption qui ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption montrent une adsorption physique et chimique sur la surface métallique dans les deux acides.

- L'observation de la surface de l'acier A60 par MEB et microscope optique ont montré que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent et stable qui limite la corrosion.

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

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

Référence

- [1] : Imane BOUALI, Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications; thèse de doctorat, université cadi ayyad semlalia – marrakech, 10 Juillet 2018
- [2] : ZOUIED DAOIYA, Comportement électrochimique de quelques inhibiteurs organiques vis-à-vis de la corrosion d'aciers aux carbones et de zinc ; thèse de doctorat, Université 20 Aout1955 – Skikda
- [3] : ELHACHMI GUETTAFTEMAM, élaboration et caractérisation des revêtements de Nickel et de ses composites Ni/Mo élaborés par voie électrolytiques en présence d'un inhibiteur de corrosion ; thèse de doctorat , université Mohamed Keider_ Biskra, 2015
- [4] : MOUZALI Saida, Synthèse et application de nouveaux ligands bases de Schiff et leurs complexes métalliques comme inhibiteur de corrosion; thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif-1 ; juillet 2011
- [5] : Mémoire magister, Etude du pouvoir inhibiteur d'un composé organique synthétisé (Quinoxaline) vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier ; Université de Djilali bounaama de khemis miliana ; juillet 2015
- [6] : 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, 10 Juillet 2018
- [7] : Hayet Brahim Ladouani, Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène ; Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine
- [8] : Abdelali FIALA, Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application a la protection du cuivre en milieux acides ; thèse de doctorat, Université mentouri Constantine.
- [9] : Nadra Belhadj, Synthèse Et Caractérisation De Nouvelles Bases De Schiff et De Leurs Complexes Avec Les Métaux De Transition : Application Dans La Protection Contre La Corrosion Des Aciers Destinés à La Construction ; thèse de doctorat, université Ferhat abbas – Setif , 07/09/2011
- [10] : Mlle DAR KEBIRA Fatma, Synthèses, caractérisations et étude structurale

des complexes de nickel et de cuivre ; Mémoire de magister, Université Abou bekr belkaid – tlemcen, 12/12/2013.

[11] : Fares fenanir, synthèse et caractérisation de nouvelles molécules a effet thérapeutique contenant des ligands (base de schiff) ; Mémoire de magister, Université Abou bekr belkaid – tlemcen, 2009.

[12] : Mémoire de magister, Synthèses et caractérisations de complexes bases de Schiff à pont éthylénique ; Université A. MIRA - Béjaïa , le : 25/06/2013

[13] : Fatna Mouafki , Synthèse de quelques bases de Schiff et leurs dérivées ; Mémoire de magister, Université ZIANE ACHOUR – Djelfa, le 28 Novembre 2015

[14] : Fatiha kerma, Synthèse de quelques bases de Schiff) ; Mémoire de magister, Université ZIANE ACHOUR – Djelfa, le 11/2015.

[15] : Melle : HAMANI Hanane , Synthèse, caractérisation et etude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de schiff ; thèse de doctorat, universite ferhat abbas – setif-1.

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

[17] : A. Singh, M. Quraishi, J. Appl. Electrochem. 40 (2010) 1293–1306.

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

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

[20] : G. Achary, H. Sachin, Y. Arthoba, T. Venkatesha, Mater. Chem. Phys. 107 (2008) 44-50.

[21] :E. Noor, Corros. Sci. 47 (2005) 33–55.

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

[23] : B. Xu, Y. Liu, X. Yin, W. Yang, Y. Chen, Corros. Sci. 74 (2013) 206–213.

[24] : R. Yıldız, Corros. Sci. 90 (2015) 544–553.

[25] : M. Lebrini, M. Lagrene´e, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, Corros. Sci. 47 (2005) 485–505

[26] : P. Bommersbach, C. Dumont-Alemanly, J. Millet, B. Normand, Electrochim. Acta. 51 (2005) 1076-1084.

[27] : L. Vracar, D. Drazic, Corros. Sci. 44 (2002) 1669–1680.

[28] :N. Guan, L. Xueming, L. Fei, Mater. Chem. Phys. 86 (2004) 59–68.

[29] : S. Deng, X. Li, H. Fu, Corros. Sci. 53 (2011) 822–828.

[30] : F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, Corros. Sci. 47 (2005) 2915–2931.

- [31] : Hadri FAIZ, Etude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers: nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel ; thèse de doctorat , université Lorraine, Nancy 1, 7 mars 2012
- [32] : Gaussian 03, Revision B.03, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, 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, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M
- [33]: C. g̃retir, G. Bereket, *J. Mol. Struct.*488 (1999) 223-231.
- [34] :S. Zhang, W. Lei, M. Xia, F. Wang, *J. Mol. Struct.*732 (2005)175-182.
- [35] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 722.
- [36] N. Hackerman, E. Jr. Snavely, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1966)677.
- [37] V.S.Sastri, J.R. Perumareddi, *Corros. Sci.*, 53 (1997) 617.
- [38] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, *Corrosion*, 57 (2001) 3.
- [39] 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.
- [40] I. Lukovits, K. Pálfi, I. Bakó, E. Kálmán, *Corrosion*, 53 (1997) 915.
- [41] : Recueil Normes, A.Cefracor, Protection contre la corrosion, tome 2, revêtement métallique et traitement de surface, 7 Edit, 1999.
- [42] : M. Quraishi, R. Sardar, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 425–431.
- [43] : A. Ezeoke, O. Adeyemi, O. Akerele, N. Obi-Egbedi, *Int. J. Electrochem. Sc.* 7 (2012) 534–553.
- [44] : J. Hong, K. Zhen-Peng, L.Yan, *Corros. Sci.* 50 (2008) 865–871.
- [45] : G. Gao, C. Liang, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4554-4559.

- [46] : D. Zhang, L. Gao, G. Zhou, Corros. Sci. 46 (2004) 3031-3040.
- [47] : Y. Feng, S.Chen, Q .Guo, Y . Zhang, J. Electroanal. Chem. 602 (2007) 115-122.
- [48] : F. Bentiss, B. Mernari, N. Chaibi, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee, Corros. Sci. 44 (2002) 2271–2289.
- [49]: M. Masoud, M. Awad, M. Shaker, M. El-Tahawy, Corros. Sci. 52 (2010) 2387 2396.
- [50] : M. Quraishi, R. Sardar, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 425–431.
- [51] : M. Ozcan, F. Karadag, I. Dehri, Acta Physico-Chimica Sinica 24 (8) (2008) 1387 1392.
- [52] : M. Sahin, G. Gece, E. Karei, S. Bilgic, J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 809-815.
- [53] : R. Parr, P. Chattaraj, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1854–1855.
- [54] H. Harek, *These de Doctorat d'état*, Université de Tlemcen (2010), Algerie. [55] P. Boumersbach, *Thèse de Doctorat*, 2005, INSA, Lyon-France.
- [56] E. Schashl, *Methods for evaluation and testing of Corrosion Inhibitors*, In:Ed. By C. C. Nathan, Nace Houston, (1973) 28.
- [57] : M. Lebrini. «Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide», Thèse de doctorat, Université des sciences et Technologies de LILLE, (2006).
- [58] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Dafali, M. Hammouti, S. El Kadiri, Mater. Lett., 61, 1197 (2007).
- [59] A. Ehteram, H. Al-Moubaraki, Mater. Chem. Phys., 110, 145 (2008).