

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université BLIDA 1**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**



Mémoire présenté par

**TOUATI ABDELKADER**

**En vue d'obtenir le diplôme de Master**

**Domaine : Science de la matière**

**Filière : Chimie**

**Option : Chimie des Substances Naturelles**

**Titre**

**Synthèse des composés organiques inhibiteurs de la corrosion**

Soutenu publiquement en 30 septembre 2014 devant le jury composé de :

M. El hattab	Pr	Président	Université de Blida 1
N. Bouzidi	MCB	Examinatrice	Université de Blida 1
S. Kasmi	MCA	Promotrice	Université de Blida 1
R.Mahdaoui	MCB	Co-promotrice	Université de Blida 1

**Promotion 2013-2014**

## ***Résumé***

L'aluminium connait de nombreuses applications industrielles, plus particulièrement dans les industries chimiques, les centrales thermiques, nucléaires et, récemment dans l'industrie de l'électronique. De ce fait l'étude de la corrosion et de l'inhibition de la corrosion de ce métal est un sujet qu'a des retombées d'applications prononcées.

Ce travail décrit l'étude du comportement à la corrosion du l'aluminium en milieu acide Chlorohydrique et l'évaluation du pouvoir protecteur de deux composés organiques de la famille de la Rhodanine (Rhodanine A et Rhodanine B). L'étude a été réalisée par des méthodes gravimétriques et électrochimiques dans un domaine de température de 20 à 50 °C.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent une vitesse de corrosion élevée en absence d'inhibiteurs de corrosion et le pouvoir inhibiteur de corrosion augmente avec l'élévation de concentration et la température.

**Mots clés:** *Aluminium, Acide, Corrosion, Inhibition, Rhodanine.*

## *Abstract*

Aluminum knows many industrial applications, particularly in the chemical, thermal, nuclear and recently in the electronics industry. Therefore consideration of the corrosion and corrosion inhibition of the metal is about an application has pronounced impact.

This paper describes the study of the corrosion behavior of aluminum in acidic medium Chlorohydrique and evaluation of the protective power of two organic compounds from the family of Rhodanine (*Rhodanine A and Rhodanine B*). The study was performed by electrochemical and gravimetric methods in a temperature range of 20 to 50 ° C.

The experimental results obtained show a high rate of corrosion inhibitors in the absence of the corrosion inhibitor and corrosion power increases with increasing concentration and temperature.

**Keywords:** Aluminum, Acid, Corrosion, Inhibition, Rhodanine.

يعرف الألمنيوم عدة تطبيقات صناعية خاصة في المصانع الكيميائية محطات توليد الطاقة الحرارية النووية و حديثا في الصناعة الالكترونية بهذا فان دراسة التآكل و تثبيط التآكل لهذا المعدن صارت موضوع لمضاربات التطبيقات المعلنة.

هذا العمل يشرح سلوك دراسة تآكل الألمنيوم في الوسط الحمضي الكلوريدي و تطور القدرة الحافظة لمركبين عضويين لعائلة الرودانيين (الرودانين A الرودانين B).

الدراسة تمت بواسطة بطريقتين طريقة قياس التقل النوعي و الطريقة الالكتروكيميائية في مجال حراري من 20 إلى 50°C.

النتائج التجريبية المحصل عليها تشير إلى ارتفاع سرعة صدء في غياب تثبيط التآكل و القدرة المثبطة للتآكل تزداد مع ارتفاع التركيز و الحرارة.

# Remerciements

Ecrire cette première page c'est le moment que tout étudiant attend. Pour moi ce n'est pas le point final de la rédaction, cette page représente une méditation sur une période de vie riche en événements scientifiques et culturels.

Ce mémoire de master a été réalisé au laboratoire de Chimie des Substances Naturelles du département de chimie de la faculté des sciences de l'Université BLIDA 1.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont, d'une manière ou d'une autre, participé à la réalisation de ce travail.

Tout d'abord j'adresse mes remerciements à Mme S.KASMI, Maitre de Conférences A pour son encadrement, ses conseils, ses commentaires et sa bienveillance et Mme R.MAHDAOUI, Maitre de Conférences B Co-promotrice pour son implication exceptionnelle dans ce travail, sa disponibilité, ses connaissances et ses discussions constructives dans le domaine de la corrosion.

Je tiens également à remercier Mr Pr. M.El HATTAB, initiateur du projet master pour avoir accepté de présider le jury d'examen et surtout pour son aide et ses conseils scientifiques.

Je remercie très chaleureusement Madame N.BOUZIDI, Maitre de Conférences B d'avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe pédagogique du master option « Chimie des Substances Naturelles » Madame la Pr. Y.DAGHBOUCHE, Dr H.BOUTOUMI, Pr. A.BADIS, Pr. BENAAMAR, Pr. MOUHAMDI, Dr .TOUAFEK, Dr. N.AYACHI pour tous leurs soutiens et conseils pendant ces deux années.

Je tiens aussi à remercier Madame F.ZRADNI, Maitre de Conférences A et chef de département de chimie à l'université des sciences et de technologie Mohamed Boudiaf à Oran pour nous avoir facilité d'effectuer les analyses spectroscopiques IR et RMN.

Enfin, je remercie ma famille pour m'avoir soutenu moralement durant toutes les années de mon étude.

*Merci à tous*

**AEK**

# *Dédicaces*

*Ce mémoire est dédié à mes parents.*

*Mon frère et mes sœurs et mes amis.*

**AEK**

## *Table des matières*

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Partie bibliographique</b>	
<b>Chapitre I rappel bibliographique sur l'inhibition de corrosion</b>	
I.1 Introduction.....	2
I.2 Corrosion et protection .....	2
I.3 Les inhibiteurs de la corrosion .....	3
I.3.1 Définition .....	3
I.3.2 Propriétés .....	3
I.3.3 Utilisation des inhibiteurs .....	3
I.3.4 Les classes d'inhibiteurs .....	4
I.4 Mécanisme d'action électrochimique .....	6
I.5 Mécanismes d'action interfaciale .....	6
I.5.1 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique.....	6
I.5.2 Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat .....	7
I.6 Nature des molécules de l'inhibiteur .....	7
I.6.1 Les inhibiteurs minéraux .....	7
I.6.2 Les inhibiteurs organiques .....	8
I.7 Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion .....	9
I.7.1 La gravimétrie .....	9
I.7.2 les méthodes électrochimiques .....	10
a) Mesure du potentiel de corrosion.....	10
b) Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion .....	10
c) Tracé des courbes stationnaires intensités-potentiel.....	10
<b>Chapitre II Synthèse de molécules organiques inhibitrices de corrosion</b>	
II.1 Introduction.....	12
II.2 Les voies de synthèse de la rhodanine .....	14
II.2.1 Préparation de l'aminorhodanine.....	14
II.2.2 Préparation des dérivés de la rhodanine .....	15
II.3 Protocole expérimental .....	16
II.3.1 Synthèse des produits de départ .....	16
a) Rhodanine.....	16

b) Les dérivés de rhodanine inhibitrices .....	16
II.3.2 Spectre RmN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C des produits synthétisés à l'aide du logiciel Chemdraw 08 .....	17
II .4 Techniques de caractérisation.....	19
II .4.1 Chromatographie sur couche mince (CCM).....	19
II .4.2 Les Technique spectroscopiques utilisées.....	19
a) Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....	19
b) Infrarouge (IR) .....	19
c) Spectrométrie de masse (SM).....	20
II .5 Conclusion .....	21

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre III synthèse des dérives de rhodanine inhibitrices de corrosion**

III.1 Réactifs utilisés.....	22
III.2 Synthèse de rhodanine (Rh).....	22
III.2.1 Analyse de rhodanine par spectrophotométrie infrarouge (IR).....	23
III.3 Synthèse des dérives de rhodanine.....	24
III.3.1 Syntheses de 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one.....	24
III.3.1.1 Analyse de 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one par spectrophotométrie infrarouge (IR).....	25
III.3.1.2 Analyse spectroscopique résonance magnétique nucléaire (RMN) du 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one.....	26
III.3.2 Synthèse de 5-(4-hydroxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one.....	27
III.3.2.1 Analyse du 5-(4-hydroxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one par spectrophotométrie infrarouge (IR).....	37
III.3.3 Synthèse de 5-(4-hydroxybenzylidene)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-one...	29
III.3.3.1 Analyse du 5-(4-hydroxybenzylidene)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-one par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	30
III.3.4 Mécanisme réactionnel de préparation des dérives de Rhodanine .....	31
III.3.5 Synthèse d'ac-rhodanine (acide (2-(4-oxo-thioxothiazolidin-3-yl)propanoïque)....	32
III.3.5.1 Analyse d'ac-rhodanine par spectrophotométrie d'infrarouge (IR).....	33

III.3.5.2 Analyse spectroscopique résonance magnétique nucléaire (RMN) d'ac- rhodanine.....	34
III.4 les propriétés de ces dérivés.....	34

## **Chapitre IV les testes de corrosion**

### **Procédure expérimentale**

IV. Introduction.....	35
IV.1 Préparation des surfaces.....	35
IV.1.1 Polissage.....	35
IV.1.2 Préparation et usinage des échantillons.....	35
IV.1.3 Préparation des solutions.....	36
IV.2 Etude gravimétrique.....	37
IV.3 la méthode électrochimique.....	38

### **Résultats et discussions**

V. Introduction.....	40
V.1 Etude de l'effet inhibiteur de Rhodanine A.....	40
V.1.1 Effets de la concentration.....	40
V.1.2 Effet de la température.....	41
V.2. Etude de l'effet inhibiteur de Rhodanine B.....	44
V.2.1 Effets de la concentration.....	44
V.2.2 Effet de la température.....	46
V.3 Etude électrochimique.....	48
V.3.1 Les courbes de polarisation.....	48
V.3 Conclusion.....	51

## *Liste des Abréviations et symboles*

NACE : National Association of Corrosion Engineers.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : l'acide sulfurique.

HCL : l'acide chlorohydrique.

M : mole.

inh : inhibition.

corr : corrosion.

w : la vitesse d'un processus de corrosion.

ΔP : la perte de poids.

S : surface.

E%: L'efficacité inhibitrice d'un composé organique.

w<sub>0</sub> : la perte de poids de l'échantillon après immersion dans la solution sans inhibiteur.

w<sub>inh</sub> : la perte de poids de l'échantillon après immersion dans la solution avec inhibiteur.

Eq : équation.

R<sub>0</sub> : résistances de polarisation sans l'inhibiteur.

R<sub>inh</sub> : résistances de polarisation avec l'inhibiteur.

i<sub>0</sub> : courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur de corrosion.

i<sub>inh</sub> : courant de corrosion en présence d'inhibiteur de corrosion.

KOH : hydroxyde de potassium.

CS<sub>2</sub> : disulfure de carbone.

NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> : hydrazine.

ppm : partie par million.

DMF : Diméthylformamide.

Et<sub>3</sub>NH : Triéthylamine.

EtOH : Ethanol.

M : Mole par litre.

m: Multiplet.

d : Doublet.

s :singulet.

MeOH : méthanol.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

Rdt : Rendement.

R<sub>f</sub> : Rapport frontal.

T<sub>f</sub> : Température de fusion.

## Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
<i>Figure I.1</i>	<i>Classement des inhibiteurs de corrosion</i>	<i>5</i>
<i>Figure I.2</i>	<i>Mécanisme d'actions électrochimiques des inhibiteurs</i>	<i>6</i>
<i>Figure II.1</i>	<i>Leucettamine B</i>	<i>13</i>
<i>Figure II.2</i>	<i>La latrunculin A et B</i>	<i>13</i>
<i>Figure II.3</i>	<i>Rhodanine greffé au gel de silice</i>	<i>14</i>
<i>Figure II.4</i>	<i>Structure de rhodanine</i>	<i>14</i>
<i>Figure II.5</i>	<i>Spectre RMN<sup>1</sup>H du rhodanine</i>	<i>17</i>
<i>Figure II.6</i>	<i>Spectre RMN<sup>13</sup>C du rhodanine</i>	<i>17</i>
<i>Figure II.7</i>	<i>Spectre RMN<sup>1</sup>H du dérivé de la rhodanine</i>	<i>18</i>
<i>Figure II.8</i>	<i>Spectre RMN<sup>13</sup>C du dérivé de la rhodanine</i>	<i>18</i>
<i>Figure III.1</i>	<i>Spectre IR de rhodanine</i>	<i>23</i>
<i>Figure III.2</i>	<i>Spectre IR de 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one</i>	<i>25</i>
<i>Figure III.3</i>	<i>Spectre RMN H<sup>1</sup> de 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-</i>	<i>26</i>

	<i>4-one</i>	
<b>Figure III.4</b>	<i>Spectre IR 5-(4-hydroxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one</i>	<b>28</b>
<b>Figure III.5</b>	<i>Spectre IR de 5-(4-hydroxybenzylidene)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-one</i>	<b>30</b>
<b>Figure III.6</b>	<i>Spectre IR d'ac- rhodanine</i>	<b>33</b>
<b>Figure III.7</b>	<i>Spectre RMN H<sup>1</sup> d'ac- rhodanine</i>	<b>34</b>
<b>Figure IV.1</b>	<i>Échantillon pour la gravimétrie</i>	<b>36</b>
<b>Figure IV.2</b>	<i>Échantillon utilisé dans la technique électrochimique</i>	<b>36</b>
<b>Figure IV.3</b>	<i>Structure de Rhodanine A</i>	<b>36</b>
<b>Figure IV.4</b>	<i>Structure de Rhodanine B</i>	<b>37</b>
<b>Figure IV.5</b>	<i>Montage expérimentale de la gravimétrie</i>	<b>38</b>
<b>Figure IV.4</b>	<i>Dispositif Expérimental de la technique électrochimique.</i>	<b>38</b>
<b>Figure V.1</b>	<i>Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de Rhodanine A dans HCL 1M à 20°C</i>	<b>41</b>
<b>Figure V.2</b>	<i>L'efficacité d'inhibition de Rhodanine A dans une solution 1M HCl, 1h d'immersion, T=20, 30,40 et 50°C</i>	<b>43</b>
<b>Figure V.3</b>	<i>Variation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration de Rhodanine B dans HCL 1M à 20°C</i>	<b>45</b>

<b>Figure V.4</b>	<i>L'efficacité d'inhibition de Rhodanine B dans une solution 1M HCl, 1h d'immersion, T=20, 30,40 et 50°C</i>	<b>47</b>
<b>Figure V.5</b>	<i>Courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de Rhodanine A</i>	<b>48</b>
<b>Figure V.6</b>	<i>Courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de Rhodanine B</i>	<b>49</b>

## *Liste des schémas*

<i>Schéma</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Schéma I.1</i>	<i>Structure de la rhodanine</i>	<i>1</i>
<i>Schéma II.1</i>	<i>Synthèse de N-alkyl rhodanine</i>	<i>15</i>
<i>Schéma II.2</i>	<i>Synthèse de l'aminorhodanine à partir de l'hydrazine</i>	<i>15</i>
<i>Schéma II.3</i>	<i>Synthèse de l'aminorhodanine selon yarovenko</i>	<i>16</i>
<i>Schéma II.4</i>	<i>Synthèse du dérivé de la rhodanine</i>	<i>16</i>
<i>Schéma III.1</i>	<i>Synthèse de Rhodanine</i>	<i>22</i>
<i>Schéma III.2</i>	<i>Syntheses de 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one</i>	<i>24</i>
<i>Schéma III.3</i>	<i>Synthèse de 5-(4-hydroxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one</i>	<i>27</i>
<i>Schéma III.4</i>	<i>Synthèse de 5-(4-hydroxybenzylidene)-3-méthyl-2-thioxothiazolidin-4-one</i>	<i>29</i>
<i>Schéma III.5</i>	<i>Mécanisme réactionnel de la préparation des dérivés de Rhodanine</i>	<i>31</i>
<i>Schéma III.6</i>	<i>Synthèse d'ac- rhodanine</i>	<i>32</i>

## *Liste des tableaux*

<i>tableaux</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Tableau I.1</b>	<i>Quelques exemples des inhibiteurs organiques</i>	<b>8</b>
<b>Tableau III.1</b>	<i>Bandes de vibration IR caractéristique de 5-(4-hydroxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one</i>	<b>28</b>
<b>Tableau IV.1</b>	<i>Composition de l'alliage 2017</i>	<b>35</b>
<b>Tableau V.1</b>	<i>Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de Rhodanine A pour la corrosion d'aluminium dans HCL 1M pendant 1h</i>	<b>40</b>
<b>Tableau V.2</b>	<i>Effet de la température sur la corrosion de l'aluminium en absence et en présence des différentes concentrations de Rhodanine A</i>	<b>42</b>
<b>Tableau V.3</b>	<i>Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de Rhodanine B pour la corrosion d'aluminium dans HCL 1M pendant 1h</i>	<b>44</b>
<b>Tableau V.4</b>	<i>Effet de la température sur la corrosion de l'aluminium en absence et en présence des différentes concentrations de Rhodanine B</i>	<b>46</b>
<b>Tableau V.5</b>	<i>Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de Rhodanine A</i>	<b>50</b>

<b>Tableau V.6</b>	<i>Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de Rhodanine B</i>	<b>50</b>
--------------------	---	-----------

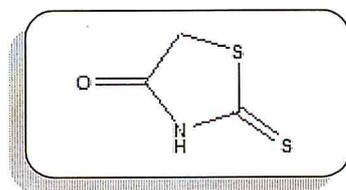
# *Introduction générale*

## Introduction générale

La corrosion cause des dégâts économiques énormes. Afin de limiter ce problème, on a recours très souvent aux inhibiteurs de corrosion, Le cout de ces inhibiteurs étant relativement élevé.

Des recherches entreprises dans le but de mettre au point de nouveaux produit dotés d'une efficacité suffisante.

Les dérivés de la rhodanine ont un rôle très important dans le domaine de corrosion. La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages.



**Schéma I.1:** *structure de la rhodanine.*

Dans ce travail, nous a semblé intéressant de synthétiser des dériver de rhodanine a partir de deux aldéhyde (4-méthoxybenzaldehyde et 4-hydroxybenzaldehyde) déférent et évaluer leur activités inhibitrices vis-à-vis à de la corrosion de l'aluminium dans un milieu acide.

# *Chapitre I*

## *Rappel*

*bibliographique sur*

*l'inhibition de la*

*corrosion*

## **I.1 Introduction**

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. 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.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour l'acier, les dérivés à base de rhodanine sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions.

Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S, sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion de différents métaux en milieu acide [1,2,3].

## **I.2 Corrosion et protection**

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques ou biologiques, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion, pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc...

Les propriétés des matériaux sont alors altérées. En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture,

tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

### **I.3 Les inhibiteurs de la corrosion**

#### **I.3.1 Définition**

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [4].

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dites inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petite quantité à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal.

#### **I.3.2 Propriétés**

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,...

#### **I.3.3 Utilisation des inhibiteurs**

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [5]

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.).
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.

- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, 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.

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application .En effet, ils sont utilisés en milieu acide pour éviter principalement l'attaque chimique de l'acier, et en milieu neutre pour protéger les circuits d'eau de refroidissement.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont employées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence.les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins jouent également un rôle important.

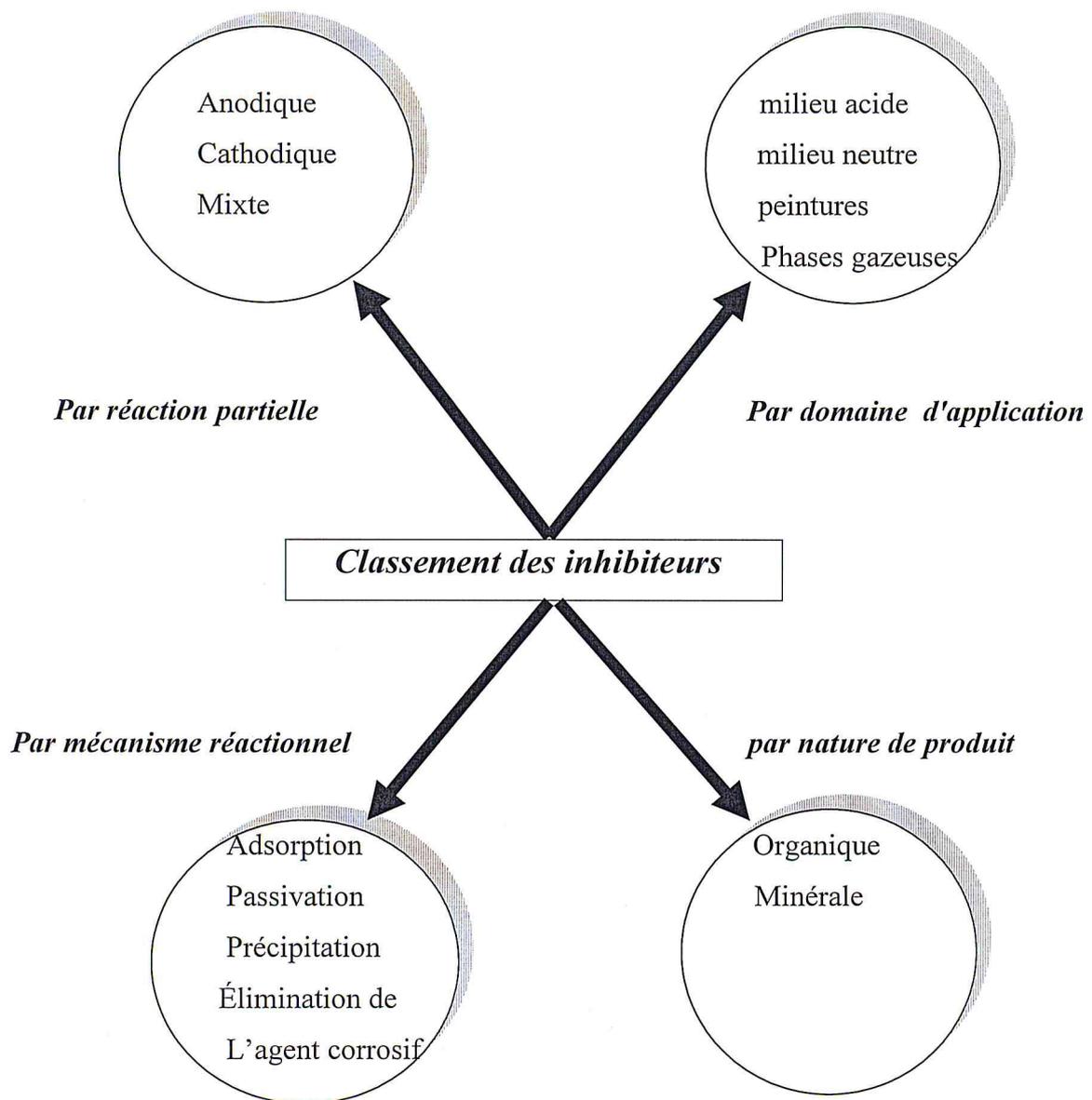
Enfin les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire des différents objets emballés pendant le transport et le stockage.

Ces composés, ayant une grande pression de vapeur, s'adsorbent sur la surface métallique pour la protéger contre la corrosion atmosphérique.

#### **I.3.4 Les classes d'inhibiteurs**

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [6]

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).



**Figure I.1** Classement des inhibiteurs de corrosion [7].

#### I.4 Mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer [13,18]:

- Les inhibiteurs anodiques diminuant la densité de courant partiel anodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif.
- Les inhibiteurs cathodiques diminuant la densité de courant partiel cathodique et déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens négatif.
- Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion.

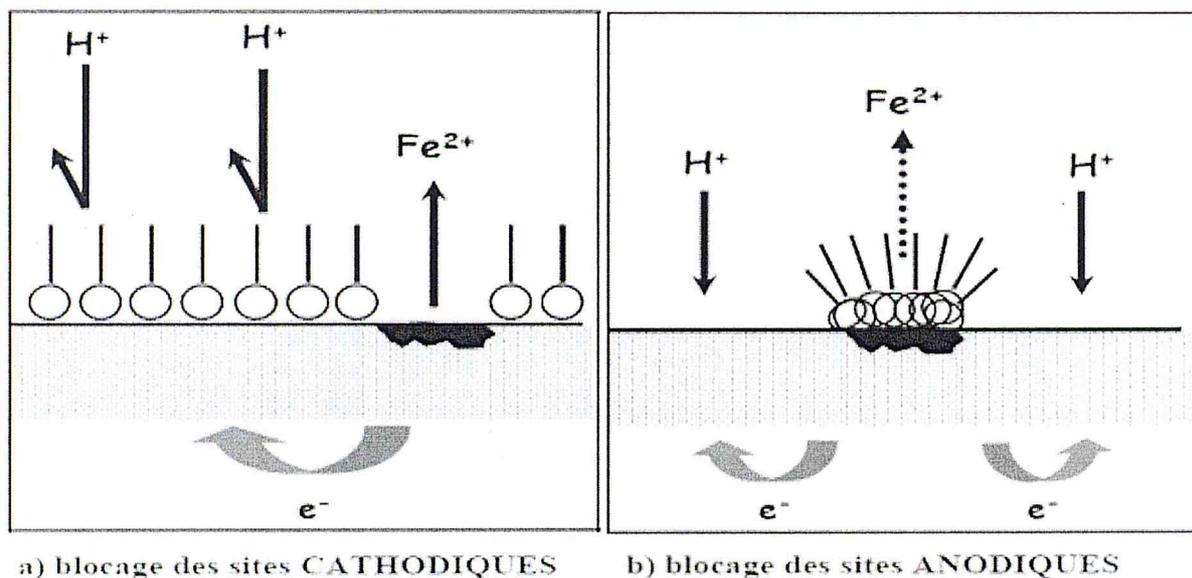


Figure I.2 : Mécanismes d'action électrochimique des inhibiteurs [19].

#### I.5 Mécanismes d'action interfaciale

##### I.5.1 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. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes.

- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale :

Ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part ( $q_{Me}$ ). Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal ( $E_{corr}$ ) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré ( $E_{zc}$ ).

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (Tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible.

### **I.5.2 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'inhibiteur [20,22]. Les inhibiteurs d'interphase 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'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

## **I.6 Nature des molécules de l'inhibiteur**

### **I.6.1 Les inhibiteurs minéraux**

Les molécules minérales sont utilisées 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... [10]. 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. Cependant, de nouveaux

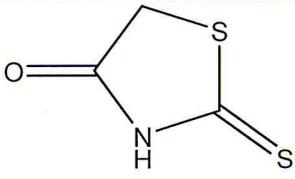
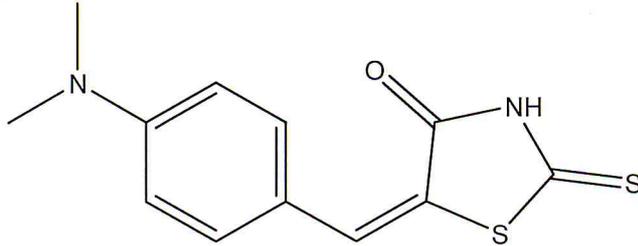
complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $\text{Fe}^{2+}$  [11],  $\text{Mg}^{2+}$  [10],  $\text{Ca}^{2+}$  [12]...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés.

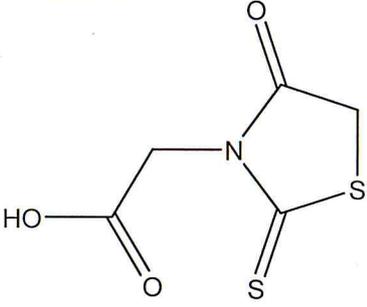
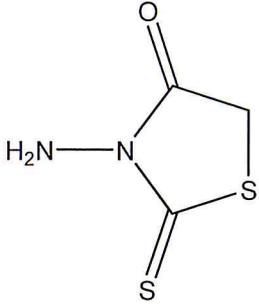
### I.6.2 Les inhibiteurs organiques

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 des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [8-9]. 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. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

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

**Tableau I.1 :** *Quelques exemples des inhibiteurs organiques.*

Composés	Milieux	Réf
 <p>rhodanine</p>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	[26]
 <p>5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine.</p>	HCL 0.5M	[27]

 <p style="text-align: center;">rhodanine-N-acetic acid</p>	HCL 0.1M	[28]
 <p style="text-align: center;">N-aminorhodanine</p>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	[29]

### I.7 Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non [23,24]. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes suivantes :

#### I.7.1 La gravimétrie

C'est l'une des méthodes les plus anciennes et directe pour évaluer la vitesse d'un processus de corrosion [25]. Elle présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta P$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant un temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante, en absence et en présence d'un inhibiteur. la vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$w = \frac{\Delta P}{S.t} \quad \text{Eq (1)}$$

$w$  peut être exprimé en  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E\% = (w_0 - w_{inh} / w_0) * 100 \quad \text{Eq (2)}$$

Avec :  $E\%$  : Efficacité d'inhibition

$w_0$ : la perte de poids de l'échantillon sans l'inhibiteur.

$w_{inh}$  : la perte de poids de l'échantillon avec l'inhibiteur.

## I.7.2 les méthodes électrochimiques

### a) Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

### b) Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

$$E\% = (R_0 - R_{inh} / R_0) * 100 \quad \text{Eq (3)}$$

Avec :  $E\%$ : Efficacité d'inhibition

$R_0$  : Résistances de polarisation sans l'inhibiteur.

$R_{inh}$ : Résistances de polarisation avec l'inhibiteur.

### c) Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il peut également, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-logarithmiques  $E = f(\log i)$ , permettre d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel).

$$E\% = (i_0 - i_{inh} / i_0) * 100$$

**Eq (4)**

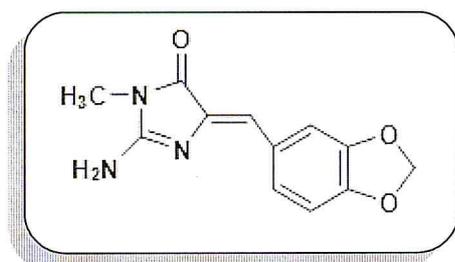
**Avec :**         $E\%$  : Efficacité d'inhibition.

$i_0$ : densité de courant de corrosion en absence d'inhibiteur de corrosion.

$i_{inh}$  : densité de corrosion en présence d'inhibiteur de corrosion.

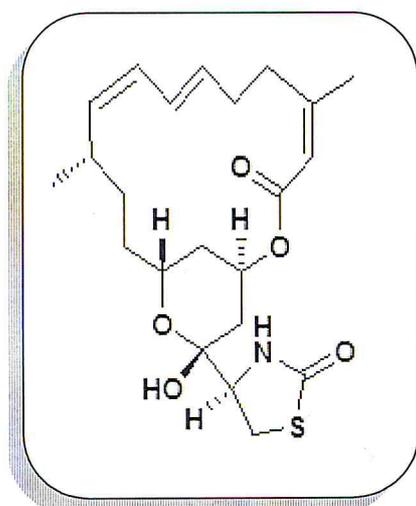
## II.1 Introduction

Les produits naturels ont longtemps inspirés les chimistes pour découvrir de nouvelles molécules bioactives [30]. Les molécules d'origines marines prennent aujourd'hui une place importante en chimie pharmaceutiques [31]. Parmi ces molécules présentes dans certains alcaloïdes marins, on peut citer la Leucettamine B (figure II.1) de l'éponge *Leucetta microraphis*.

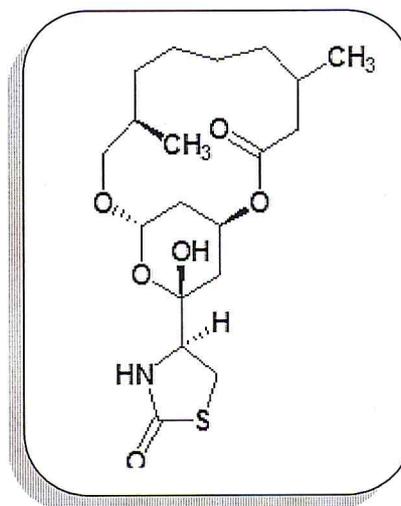


**Figure II.1 :** *Leucettamine B*

Dans la nature, le cycle de la rhodanine (2-thioxothiazolidin-4-one) est peu répandu, on le trouve dans certains métabolites comme la Latrunculin A et B (figure II.2).



*La latrunculin A*



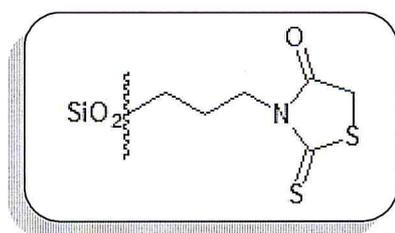
*La latrunculin B*

**Figure II.2:** *La latrunculin A et B.*

La rhodanine et ses dérivés sont connus pour leurs larges spectres pharmacologiques [32]. et comme agents thérapeutiques [33].

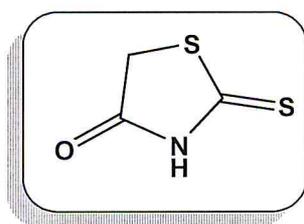
La rhodanine a été utilisée comme réactif analytique des métaux (Ag, Hg et Pt), tandis que la 4-diméthylaminobenzylidène rhodanine a montré une grande sensibilité et une sélectivité vis-à-vis des métaux nobles tels que l'or et l'argent [34-35].

La rhodanine et ses dérivés ont été employés comme inhibiteurs organiques pour protéger les métaux contre la corrosion, en particulier en milieu acide [36]. Ces molécules agissent comme adsorbants à la surface métallique la protégeant de la corrosion. Ce phénomène d'adsorption est facilité grâce à la présence des hétéroatomes comme l'oxygène, le soufre et l'azote. Certains auteurs [37] ont utilisé la rhodanine en chromatographie, comme groupe fonctionnel greffé au gel de silice (figure 3). La phase stationnaire ainsi obtenue a permis de séparer à l'état de traces des ions (Au, Ag et Pt).



**Figure II.3 :** Rhodanine greffé au gel de silice.

Notre travail consiste à synthétiser de rhodanine (2-thioxothiazolidin-4-one) et ses dérivés et de faire une application dans le domaine de la corrosion. Il s'agira de les utiliser comme inhibiteurs organiques des métaux (Al et Fe) en milieux acide, basique et salin.



**Figure II.4 :** Structure de rhodanine.

## II .2 Les voies de synthèse de la rhodanine

Elles sont nombreuses, nous nous limiterons à celles qui nous permettent d'utiliser les réactifs usuels du laboratoire (hydrazine, l'acide chloroacétique, KOH).

Parmi ces voies d'accès aux rhodanines, la plus ancienne passe par une cyclocondensation d'un halogénoacétate (le chlorure de chloroacétyl) sur un sel de dithiocarbamate [38] obtenu probablement à partir d'une amine primaire et de disulfure de carbone. Il s'agit de la réaction cyclocondensation d'un nucléophile soufré ou azoté avec des synthons dielectrophiliques, tels que les acides  $\alpha$ -halogénés, les acides aroyloacriliques.

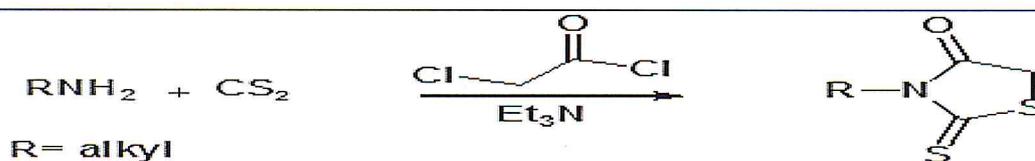


Schéma II.1 : Synthèse de N-alkyl rhodanine.

### II .2.1 Préparation de l'aminorhodanine

La voie la plus simple consiste à préparer l'aminorhodanine à partir de l'hydrazine, le disulfure de carbone et de l'acide chloroacétique selon la cyclisation de Hantzsch.

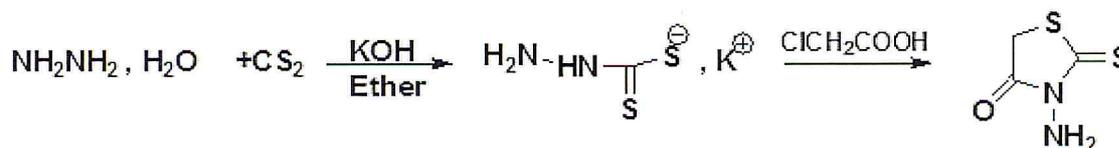


Schéma II.2 : Synthèse de l'aminorhodanine à partir de l'hydrazine.

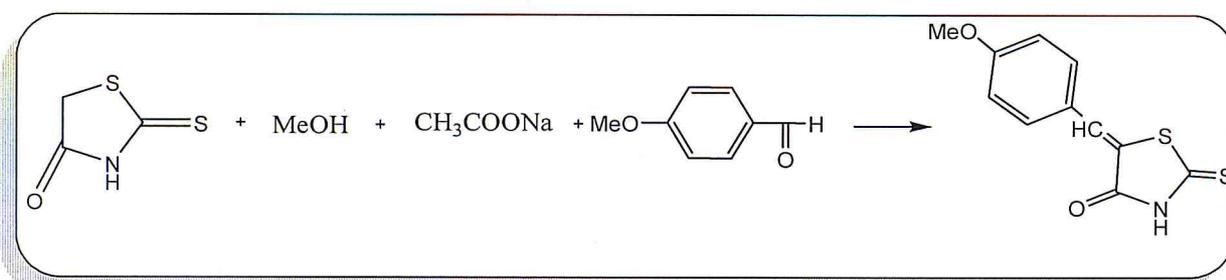
Une autre méthode a été rapportée par Yarovenko [39] pour la synthèse des rhodanines N-substituées, par une réaction des amines, des hydrazides ou des acides thiohydrazides avec l'acide trithiocarbonyldiglycolique en présence de 1,1'-carbonyldiimidazole.



**Schéma II.3 :** Synthèse de l'aminorhodanine selon yarovenko.

## II .2.2 Préparation des dérivés de rhodanine

Synthèse de 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one à partir d'un mélange de la rhodanine et 4-methoxybenzaldehyde.



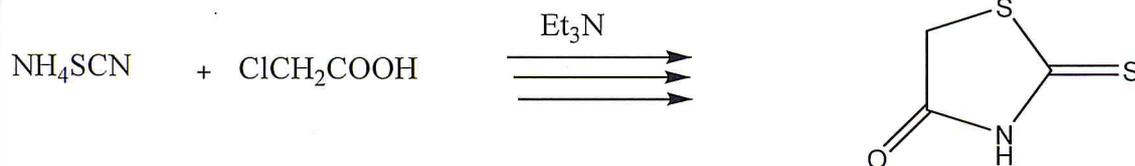
**Schéma II.4 :** Synthèse du dérivé de rhodanine.

## II.3 Protocole expérimental

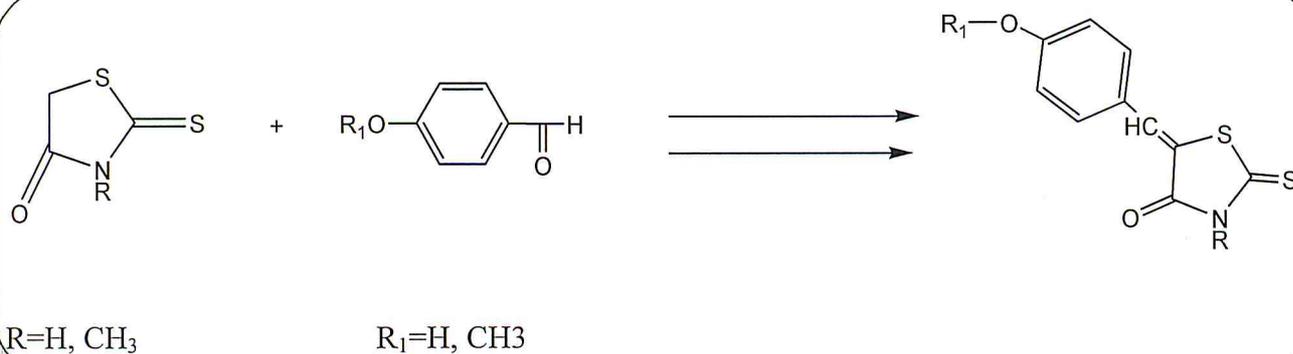
### II.3.1 Synthèse des produits de départ

#### a) Rhodanine

A partir d'un mélange thiocyanate d'ammonium et l'acide chloroacétique.



#### b) Les dérivés de rhodanine inhibitrices



### II.3.2 Spectre RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C des produits synthétisés à l'aide du logiciel Chemdraw 08

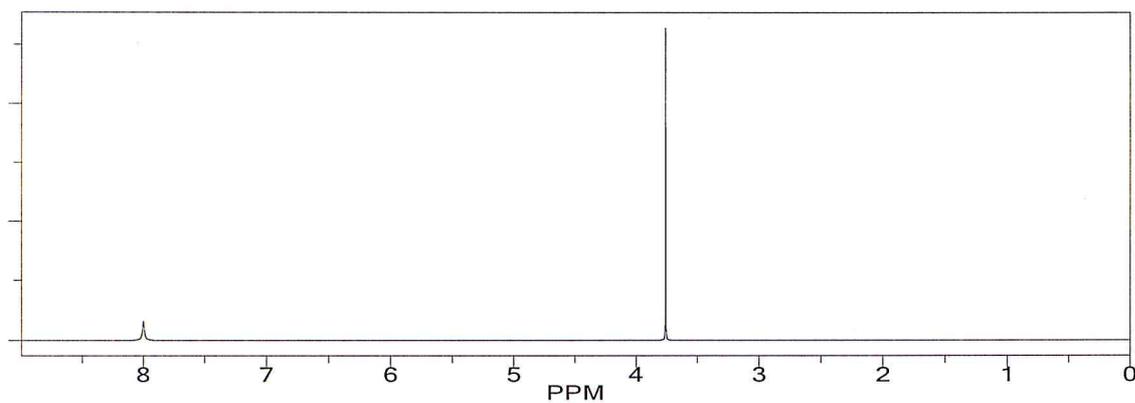
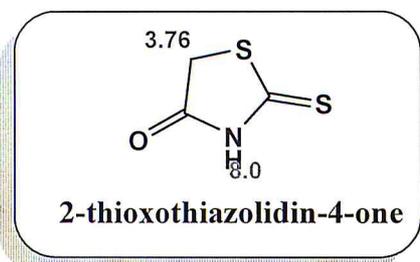


Figure II.5: spectre RMN<sup>1</sup>H du rhodanine.

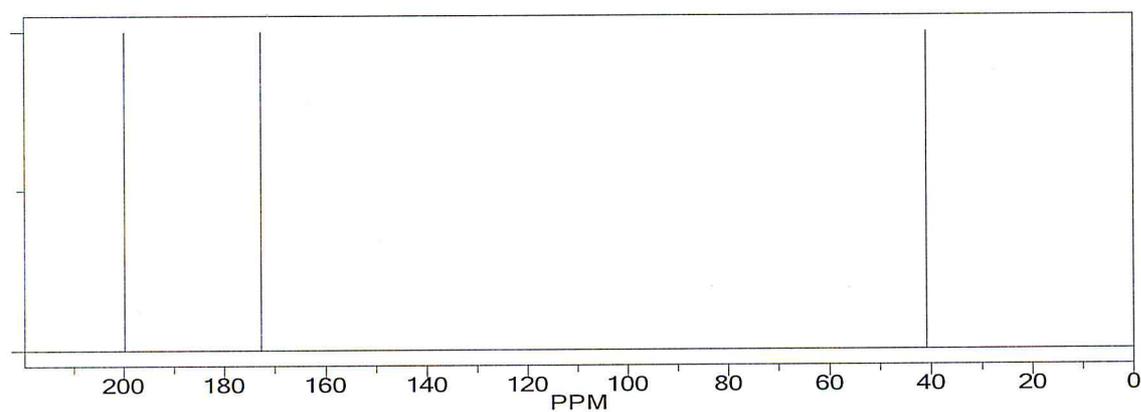
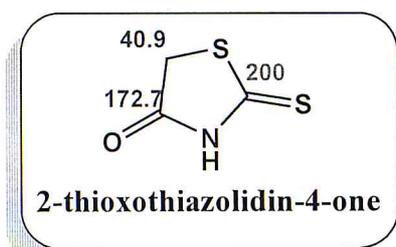


Figure II.6: spectre RMN<sup>13</sup>C du rhodanine.

## **II .4 Techniques de caractérisation**

### **II .4.1 Chromatographie sur couche mince (CCM)**

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique analytique rapide, simple dont le principe est basé sur le phénomène d'adsorption. Il est extrêmement utile, on l'utilise en général pour suivre l'avancement des réactions, connaître la composition de fraction séparés sur colonne ou contrôlé la pureté des produits. Nous avons utilisé la chromatographie pour suivre les réactions et pour vérifier la pureté des produits synthétisés.

Les chromatographies sur couches minces (CCM) ont été effectuées, en utilisant des feuilles d'aluminium  $Al_2O_3$ . Les révélations ont été effectuées dans un bain de sable iodé.

### **II .4.2 Les Technique spectroscopiques utilisées**

Les techniques d'analyses sont utilisées pour déterminer la composition chimique et la structure des molécules. Dans notre mémoire on a utilisé les méthodes suivantes :

#### **a) Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique permettant d'identifier la structure de composés (liquide ou solide), de caractériser leur enchaînement atomique, et d'obtenir des informations sur l'environnement (nature des voisins proches) des noyaux atomiques. Cette méthode d'analyse est puissante et très performante, utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative.

#### **b) Infrarouge (IR)**

La spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions. En chimie de coordination : l'IR donne une idée à propos les liaisons de coordination entre les atomes porteurs de doublets électroniques et les métaux de transition.

### c) Spectrométrie de masse (SM)

La spectrométrie de masse est une méthode destructive, qui permet à la fois d'accéder à la mesure de la masse moléculaire d'une substance ainsi que d'obtenir des données structurales : la substance ionisée se trouve dans un état excité qui provoque sa fragmentation. L'analyse de ces fragments informe sur la structure de la molécule. Chacun des ions formés est caractérisé par son rapport masse/charge ( $m/z$ ) et l'appareil est capable de séparer ces ions (par un champ magnétique) et de les détecter/caractériser (qualitativement et quantitativement).

La spectrométrie de masse a récemment élargi son champ d'application, qui était classiquement limité à l'étude des petites molécules organiques ( $PM < 2.000$ ), pour permettre actuellement d'étudier des macromolécules ( $PM \dots > 100.000$ ), dont il est possible de déterminer le PM à une unité près !

Les appareils peuvent être utilisés soit avec un système d'introduction directe (analyse de substances pures), soit couplés avec un système de chromatographie. Certains appareils plus sophistiqués (MS-MS) permettent d'analyser des mélanges sans chromatographie préalable. Le premier étage de MS sert à sélectionner un ion, et le second analysera les ions issus de la fragmentation de celui-ci.

## II .5 Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [40]. Les molécules organiques inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition en fonction du milieu d'étude.

Notre travail comporte dans le premier chapitre une étude bibliographique sur la corrosion et les molécules organiques inhibitrices.

Dans le deuxième chapitre, il est question de la synthèse des dérivés de la rhodanine ainsi que leur purification et caractérisation par les méthodes spectrales. Une fois purifiés, ces composés seront utilisés comme inhibiteurs de corrosion.

*Chapitre II*

*Synthèse des*

*molécules organiques*

*inhibitrices de*

*corrosion*

***Chapitre III***  
***Synthèse des dérivés***  
***de la rhodanine***  
***inhibiteurs de la***  
***corrosion***

### III.1 Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés pour la préparation de rhodanine et dérivés sont la thiocyanate d'ammonium, l'acide chloroacétique, triéthyle amine, 4-méthoxybenzaldehyde, 4-hydroxybenzaldehyde et l'acétate de sodium.

Les solvants utilisés dans notre travail sont l'éthanol, le dichlorométhane, le chloroforme, DMSO, DMF, et le méthanol.

### III.2 Synthèse de la rhodanine (Rh)

Dans un erlenmeyer de 100 ml, on introduit 10mmole ( $m = 0,76$  g) de thiocyanate d'ammonium, 11mmole ( $m = 1.52$ g) de acide chloroacétique et de 15ml dichlorométhane. Le mélange est agité à température ambiante pendant 10min. A ce mélange, on ajoute 0.2 ml de triéthyle amine puis on chauffe pendant 12h. Il se forme un précipité de couleur marron clair. On laisse agiter quelques minutes à température ambiante. La réaction est suivie par CCM. Le précipité solide de couleur marron clair obtenu est filtré, puis lavé avec le dichlorométhane froid et séché à l'air libre et enfin stocké sous pression réduite dans un dessiccateur. La synthèse de ce produit est représentée dans le schéma suivant :

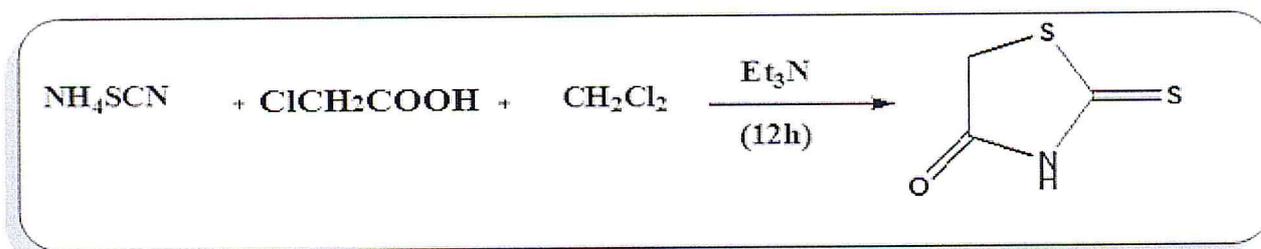
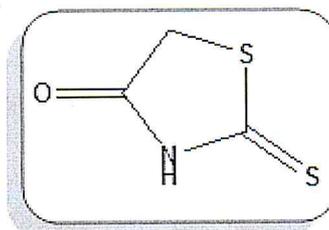


Schéma III.1: Synthèse de Rhodanine.

#### Description du la Rhodanine (2-thioxothiazolidin-4-one):

- Masse exacte ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{NOS}_2$ ) :  $133 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Aspect : solide marron clair.
- Rdt = 48%.
- $T_f = 169^\circ\text{C}$ .
- $R_f (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0,40$ .



### III.2.1 Analyse de la Rhodanine par spectrophotométrie infrarouge (IR)

D'après le spectre (IR) enregistré dans la figure III.1:

- Une bande d'absorption d'intensité forte située vers  $1711\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du groupement carbonyle C=O.
- La présence d'une large bande vers  $3166\text{-}3404\text{ cm}^{-1}$ , cette bande pourrait être attribuée à l'amine secondaire NH
- La bande d'absorption située vers  $1235\text{ cm}^{-1}$  est attribuable à C=S

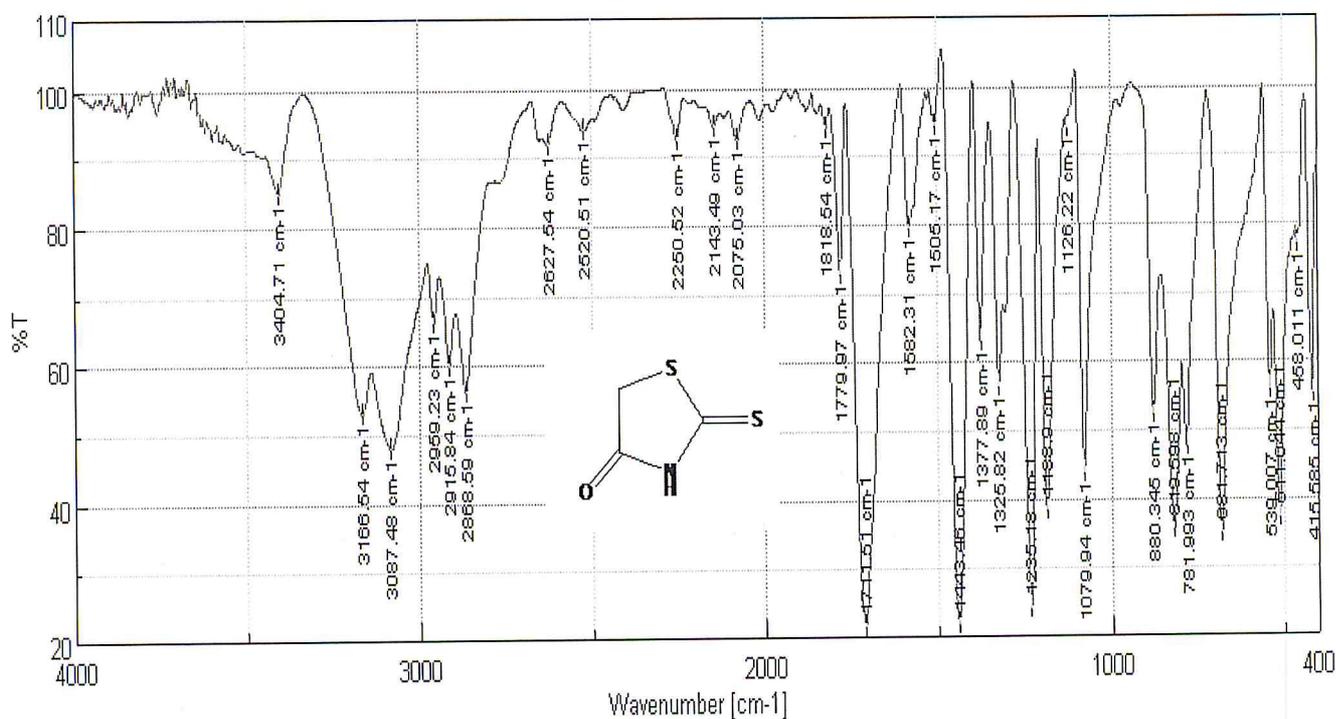


Figure III.1: *spectre IR de la Rhodanine.*

### III.3 Synthèse des dérivés de Rhodanine

#### III.3.1 Synthèse de 5-(4-méthoxybenzylidène)-2-thioxothiazolidin-4-one

2mmole (0.26g) de rhodanine synthétisées sont introduites dans un erlenmeyer à fond rond contenant 15 ml de méthanol est ajouté 6mmole (0.492g) de l'acétate de sodium après on agite à température ambiante pendant 10min puis on ajoute 2.2mmole (0.29g) de 4-méthoxybenzaldehyde. Le mélange est porté au reflux sous agitation magnétique pendant 8h. On laisse refroidir à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré puis lavé au méthanol. Il est séché puis maintenu dans un dessiccateur sous vide. Le schéma suivant représente la synthèse des dérivés.

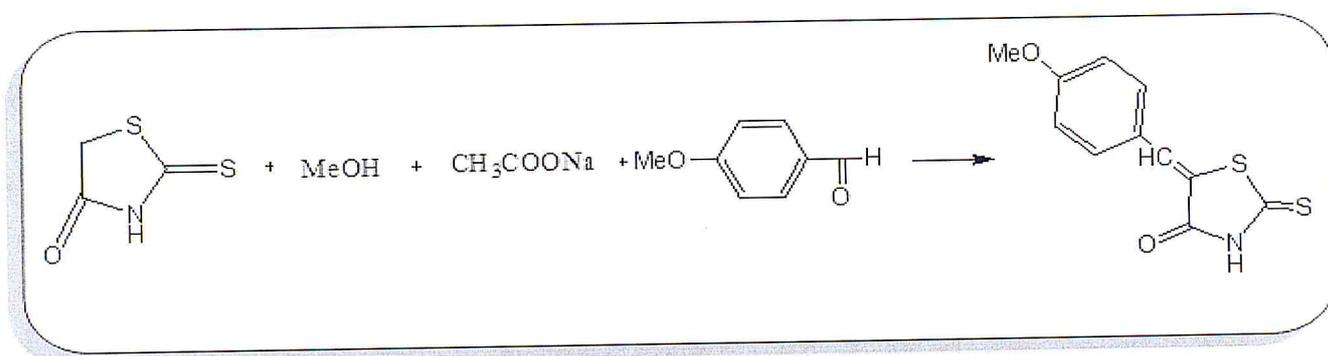
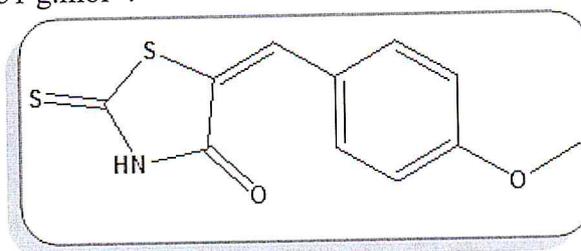


Schéma III.2: Synthèse de 5-(4-méthoxybenzylidène)-2-thioxothiazolidin-4-one.

#### Description de 5-(4-méthoxybenzylidène)-2-thioxothiazolidin-4-one:

- Masse exact ( $C_{11}H_9NO_2S_2$ ):  $251 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Aspect : solide jaune.
- Rdt = 75%.
- $T_f = 235^\circ\text{C}$ .
- $R_f (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0,52$ .



### III.3.1.1 Analyse de 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one par spectrophotométrie infrarouge (IR)

Le spectre (IR) de 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one (figure III.2) present:

- Une bande d'absorption de forte intensité située vers  $3481\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du NH.
- Deux bandes fines de vibration d'élongation (faible) situées à  $3011$  et  $2926\text{ cm}^{-1}$  indiquent les (CH).
- Une bande de très faible intensité située à  $2845\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du groupe méthoxy ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) aromatique.
- Une bande d'absorption d'intensité forte située vers  $1686\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du groupement  $\text{C}=\text{O}$ .
- Les absorptions enregistrées vers  $1610$ ,  $1457$  et  $750\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'élongation ( $\text{C}=\text{C}$ ) aromatiques.

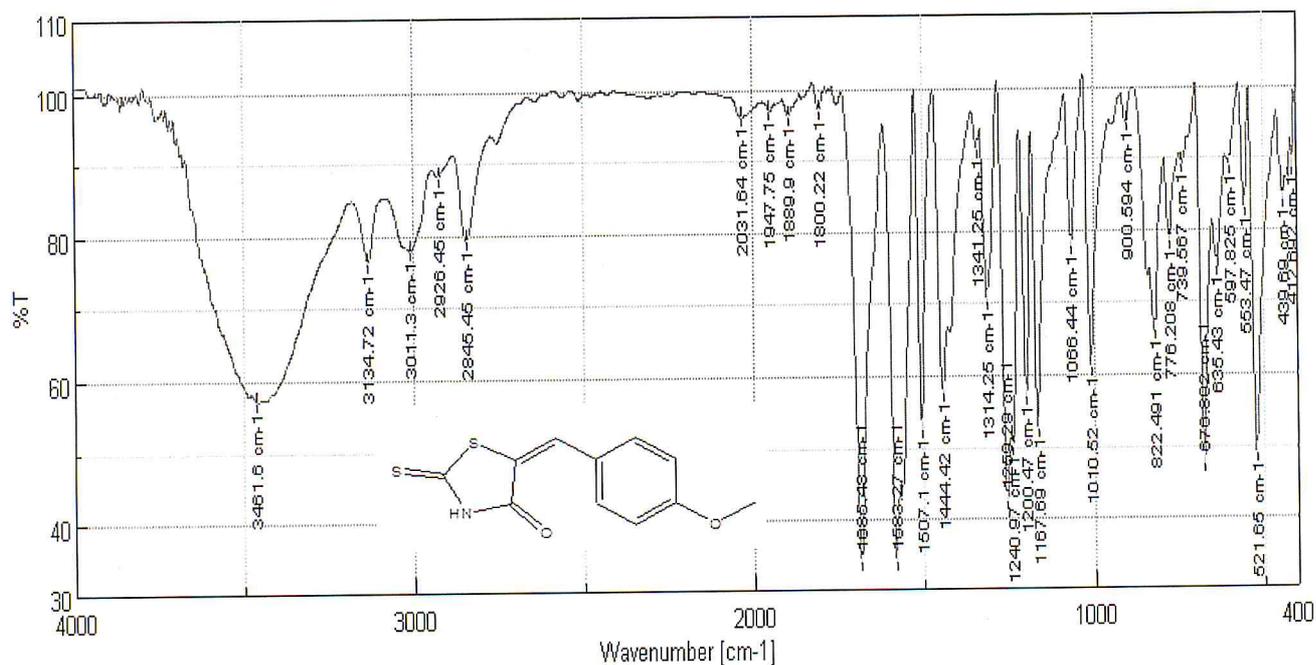


Figure III.2: Spectre IR de 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one.

### III.3.1.2 Analyse spectroscopique résonance magnétique nucléaire (RMN) du 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one

Le spectre RMN<sup>1</sup>H de 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one dans le DMSO présente des absorptions, un singulet situé à 3.55ppm(s, 3H) attribuable au groupement CH<sub>3</sub> du groupement méthoxy et un singulet à 4.94ppm (s, 1H) caractéristique au =CH du la chaine de rhodanine. Le multiplet situé vers 7.34-7.54 ppm est caractéristique des protons aromatique (m, 4H). Le signal observé à 7.94ppm (s, 1H) est attribué au proton d'azote de rhodanine N-H.

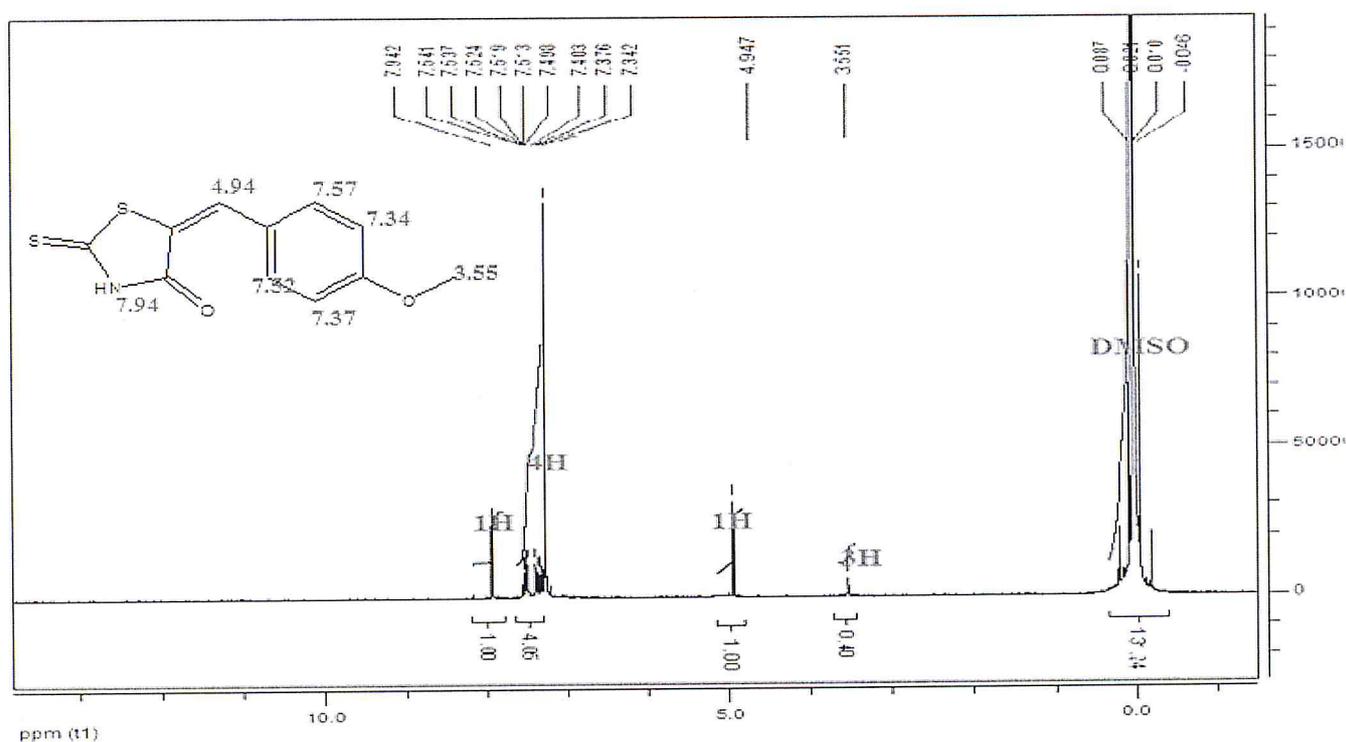


Figure III.3: Spectre RMN <sup>1</sup>H de 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one.

### III.3.2 Synthèse de 5-(4-hydroxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one

Dans un ballon de 100 ml, on mélange 2mmole (0.26g) de Rhodanine avec 6mmole de l'acétate de sodium (0.492g) puis 15 ml de méthanol. On agite le mélange à température ambiante jusqu'à dissolution totale. Après on ajoute 2.2mmole (0.26g) de 4-hydroxybenzaldehyde. On chauffe le mélange sous reflux et sous agitation jusqu'à la précipitation d'un produit. La réaction dure presque 8h. Après on laisse refroidir à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré puis lavé au méthanol. Il est séché puis maintenu dans un dessiccateur sous vide. Le schéma suivant représente la synthèse de dérivés.

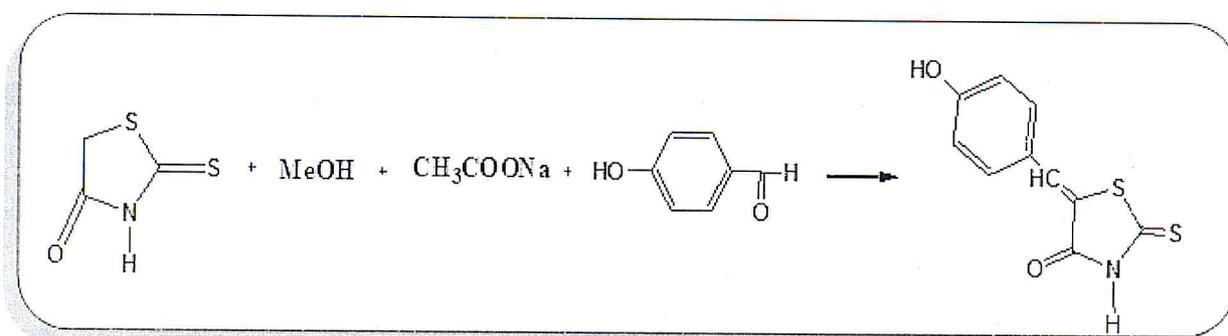
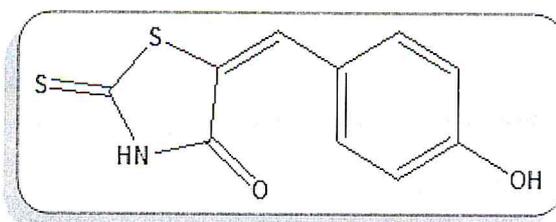


Schéma III.3 : Synthèse de 5-(4-hydroxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one.

#### Description de 5-(4-hydroxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one:

- Masse exact (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>): 225 g.mol<sup>-1</sup>.
- Aspect: solide orange.
- Rdt = 48%.
- T<sub>f</sub> = 207°C.
- R<sub>f</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 0,54.



### III.3.2.1 Analyse du 5-(4-hydroxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one par spectrophotométrie infrarouge (IR)

Le spectre IR du 5-(4-hydroxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one montre une série des bandes d'absorption que nous avons rassemblées dans le tableau III.1.

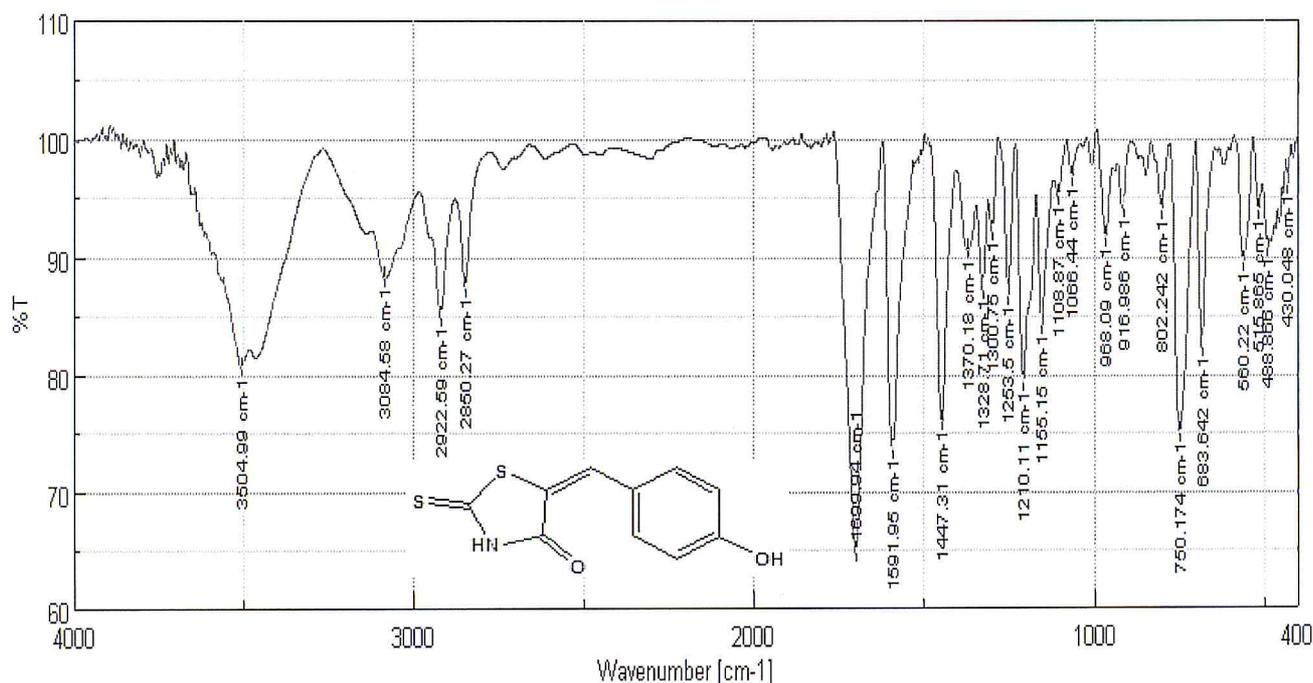


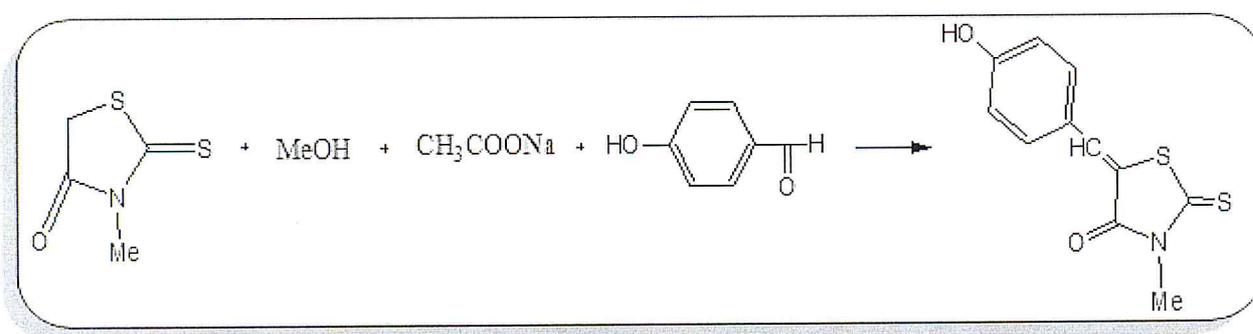
Figure III.4: Spectre IR 5-(4-hydroxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one.

Tableau III.1: bandes de vibration IR caractéristiques de 5-(4-hydroxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one.

Groupement fonctionnel	Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Intensité de l'absorption
NH	3500	Moyenne
C=O	1699	Forte
C=S	1210	Moyenne
CH aromatique	1591, 1447, 750	Moyenne

### III.3.3 Synthèse de 5-(4-hydroxybenzylidene)-3-méthyl-2-thioxothiazolidin-4-one

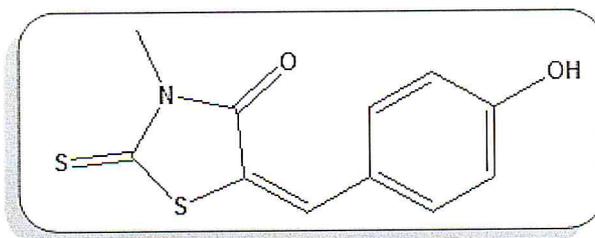
Dans un ballon de 100 ml muni d'un barreau magnétique, on introduit 2mmole (0.26g) de rhodanine on ajoute 6mmol (0.492g) d'acétate de sodium solubilisé dans 15ml de méthanol, après en agites à température ambiante pendant 10min après on ajoute 2.2mmole (0.26g) de 4-hydroxybenzaldehyde , soumis à une agitation magnétique et un reflux pendant 8h. Ensuite, on filtre pour obtenir le produit final. Le filtre obtenu est un solide de couleur jaune Il est séché puis maintenu dans un dessiccateur sous vide. Afin vérifier sa pureté par CCM, une seule tache à été observés. Le schéma représente la synthèse de dérivés.



**Schéma III.4:** Synthèse de 5-(4-hydroxybenzylidene)-3-méthyl-2-thioxothiazolidin-4-one.

#### Discription de 5-(4-hydroxybenzylidene)-3-méthyl-2-thioxothiazolidin-4-one:

- Masse exact ( $C_{11}H_9NO_2S_2$ ):  $251 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Aspect : solide jaune.
- Rdt = 60%.
- $T_f = 235^\circ\text{C}$ .
- $R_f (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0,50$ .



### III.3.3.1 Analyse du 5-(4-hydroxybenzylidene)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-one par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

D'après le spectre (IR) enregistré dans la figure

- Une bande de vibration située à  $3409\text{cm}^{-1}$  attribuable à OH.
- L'absorption enregistrée à  $1699\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du groupement (C=O).
- L'absorption enregistrée vers  $1591$ ,  $1452\text{cm}^{-1}$  et  $750\text{cm}^{-1}$  est attribuée au CH aromatique
- La bande d'absorption située vers  $1127\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de C=S.

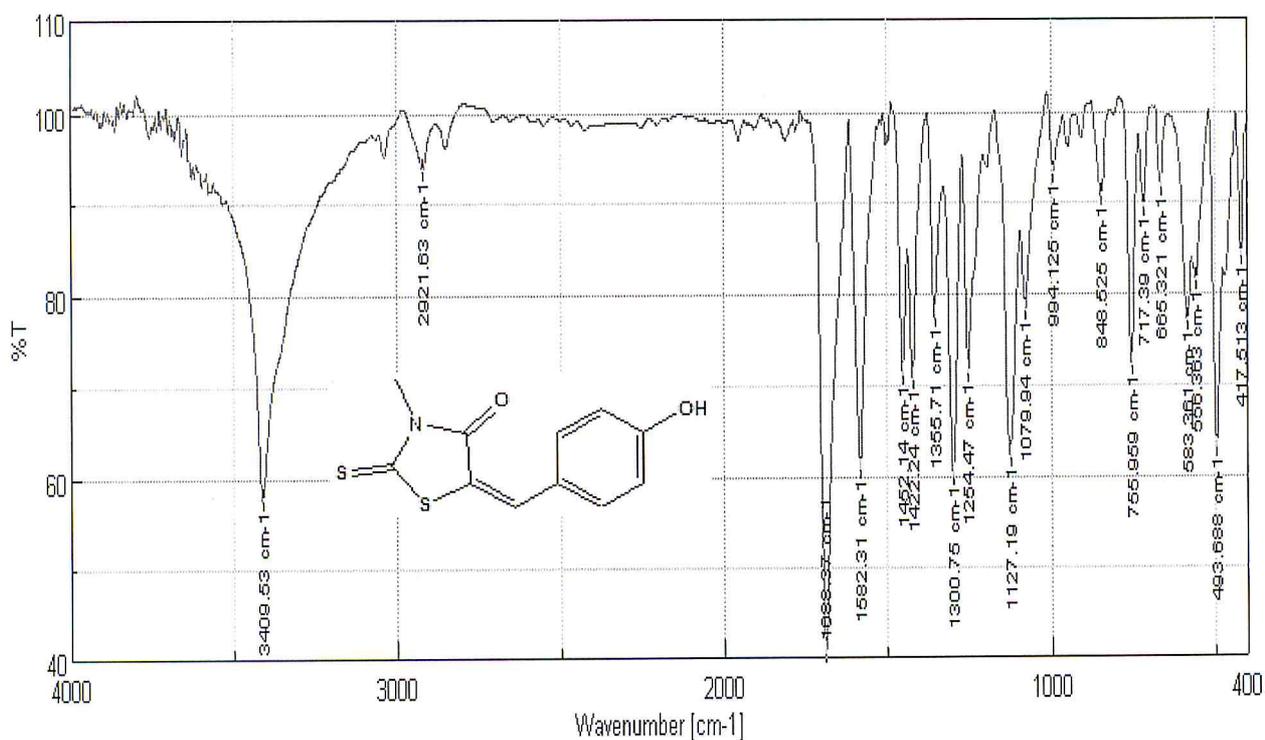


Figure III.5: spectre IR de 5-(4-hydroxybenzylidene)-3-methyl-2-thioxothiazolidin-4-one.

### III.3.4 Mécanisme réactionnel de préparation des dérivés de Rhodanine

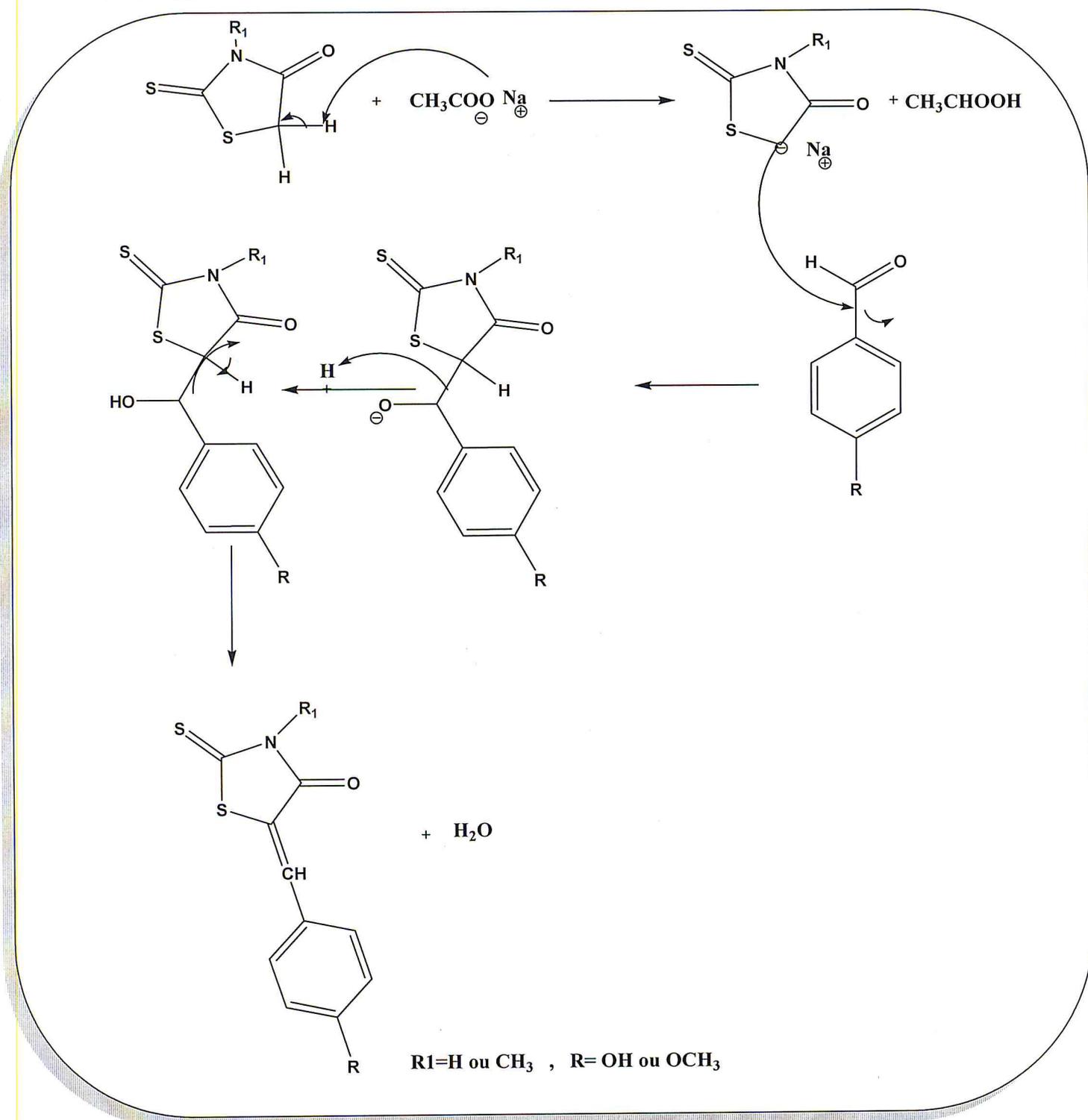


Schéma III.5 : Mécanisme réactionnel de la préparation des dérivés de Rhodanine.

### III.3.5 Synthèse d'ac-Rhodanine (acide (2-(4-oxo-thioxothiazolidin-3-yl)propanoïque)

Dans un ballon de 100 ml à 0°C on place 50mmole d'alanine avec 50mmole d'hydroxyde de sodium puis ajoute un peu de H<sub>2</sub>O, on laisse le mélange agiter jusqu'à dissolution, puis on ajoute 3.5 ml de disulfure de carbone, on laisse agiter pendant 30mn à 0°C puis on laisse une nuit à température ambiante.

Mettre ce mélange dans un bain de glace puis on ajoute en 2 fois 60mmole (5.67g) d'acide chloroacétique, on laisse agiter à 0°C pendant 10min jusqu'à dissolution, on ajoute doucement et par petites fractions à ce mélange sous agitation quelques gouttes de l'acide chlorhydrique concentré (pH=2-3) puis on chauffe au reflux 3à4h. La synthèse de ce produit est représentée dans le schéma suivant :

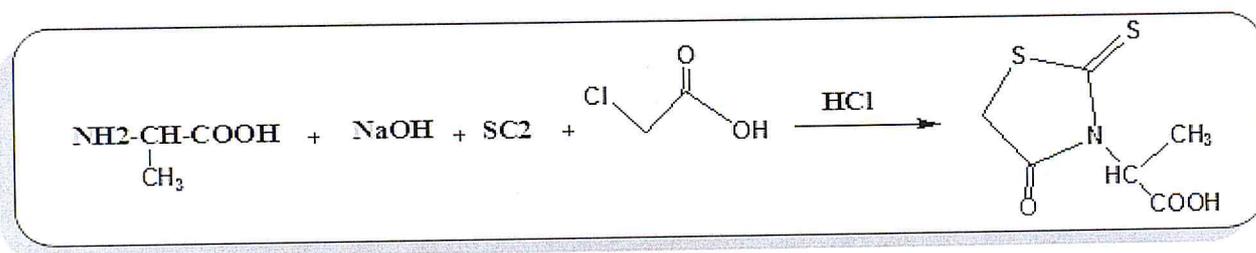
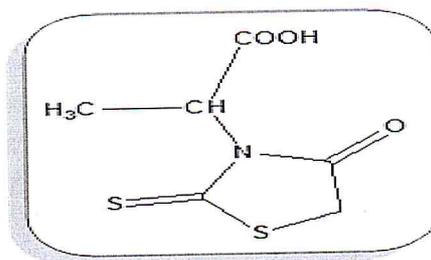


Schéma III.6 : Synthèse d'ac-Rhodanine.

**Description de la Rhodanine acétique (acide (2-(4-oxo-thioxothiazolidin-3-yl)propanoïque) :**

- Masse exact ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}_2$ ): 205 g.mol<sup>-1</sup>.
- Aspect : cristaux jaune.
- Rdt = 51%.
- T<sub>f</sub> = 169°C.
- R<sub>f</sub> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 0,49.



### III.3.5.1 Analyse de la rhodanine acétique par spectrophotométrie d'infrarouge (IR)

D'après le spectre (IR) enregistré dans la figure III.6 :

- Les nombre d'ondes dans les domaines  $1300-1451\text{ cm}^{-1}$  et  $1642\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques impliquant le groupement carboxylique COOH.
- Une bande d'absorption d'intensité forte située vers  $1727\text{ cm}^{-1}$  caractéristique à C=O.
- Une bande de faible intensité observée aux alentours de  $2977\text{ cm}^{-1}$  correspond à la fréquence de vibration du groupe CH.

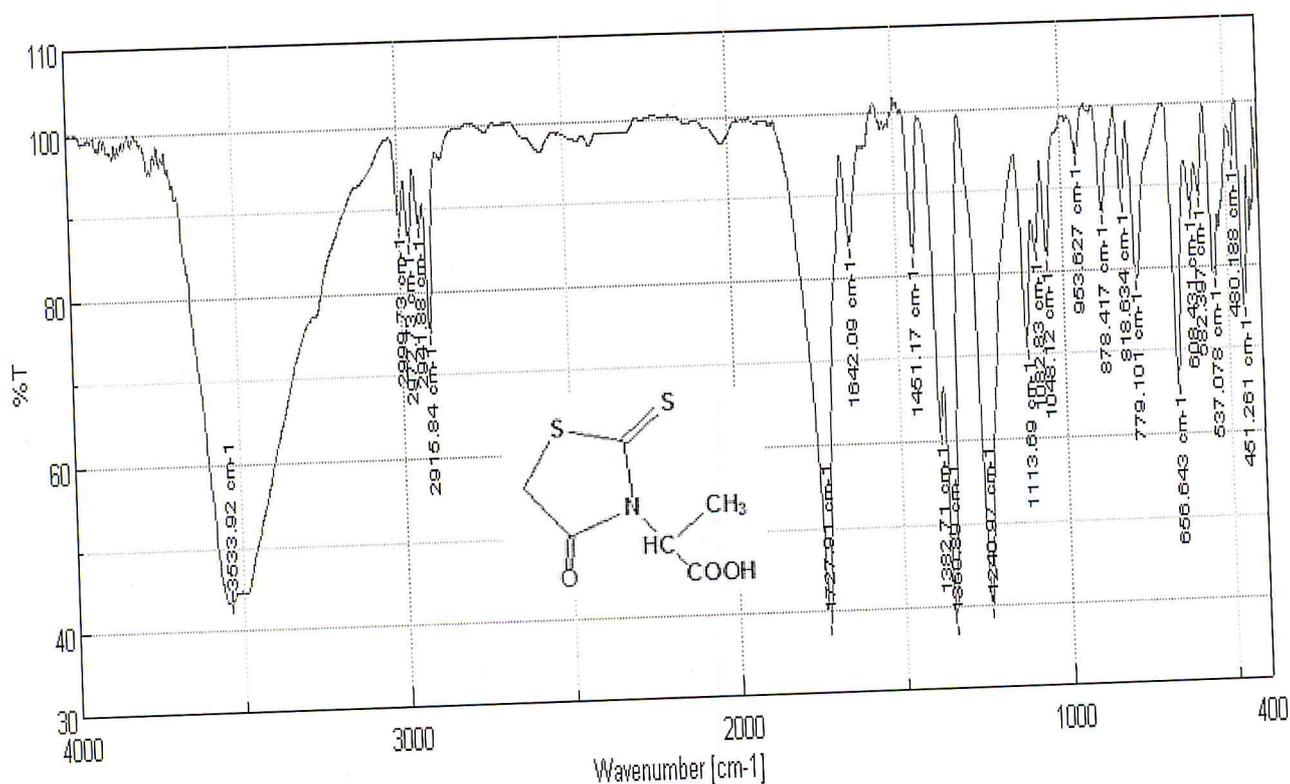


Figure III.6: spectre IR d'ac- rhodanine.

### III.3.5.2 Analyse spectroscopique résonance magnétique nucléaire (RMN) d'ac- rhodanine

Le spectre RMN<sup>1</sup>H de la Rhodanine acétique dans le DMSO présente des signaux un triplet à 2.50 ppm attribuable aux trois protons de CH<sub>3</sub> (t, 3H), le doublet à 4. 20 ppm de deux protons CH<sub>2</sub> de rhodanine (d, 2H), un quintuplet à 4.21 ppm d'un proton central C-CH-C (m, 1H), un singulet à 11.90 ppm du proton d'acide COOH (s, 1H) comme le montre la figure suivante :

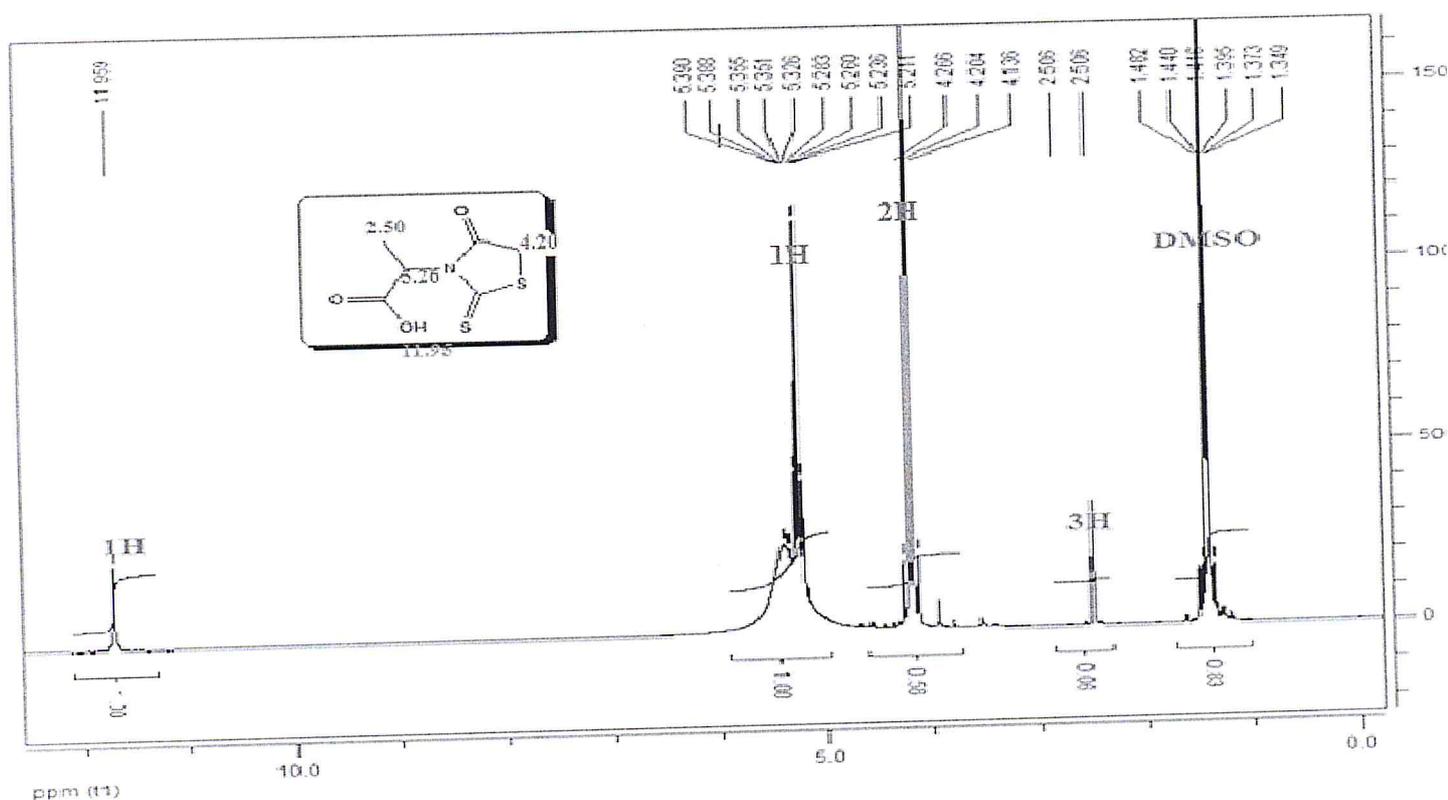


Figure III.7: Spectre RMN H<sup>1</sup> d'ac- rhodanine.

### III.4 les propriétés de ces dérivés

Tous les dérivés synthétisés sont solides et stables à température ambiante. Leurs points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un fusiomètre.

Des tests de solubilités sur les dérivés synthétisés révèlent qu'ils sont tous solubles dans le DMF et DMSO, et très peu solubles dans l'eau, éthanol, méthanol CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et acétone.

# *Chapitre IV*

## *Les tests d'inhibition de corrosion*

## IV. Introduction

Cette partie de travail est consacrée à l'étude de l'effet inhibiteur de produit synthétisés vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium par deux techniques expérimentales (la gravimétrie et les technique électroniques).

### IV.1 Préparation des surfaces

Puisque la corrosion est un phénomène interfaciale entre le métal et son environnement, alors l'état de surface joue un rôle très important dans le comportement du métal vis à vis de la corrosion. La préparation des surfaces des échantillons a été effectuée en utilisant le matériel suivant: Une polisseuse mécanique et du papier abrasif.

#### IV.1.1 Polissage

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries: 280, 400, 600 et 1200 afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec l'eau distillée.

L'une des faces de l'échantillon (utilisé dans les tests électrochimiques) a été soudée à un conducteur électrique pour permettre sa connexion au potentiostat. Le polissage a été ensuite effectué de la même manière que précédemment. L'échantillon a été couvert d'une couche isolante à l'exception de la face à exposer au milieu.

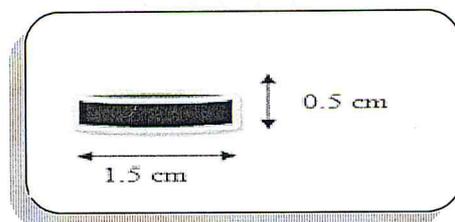
#### IV.1.2 Préparation et usinage des échantillons

L'alliage d'aluminium (AU4G) utilisé dans notre travail, sous la désignation (2017T4), appartient à la série 2000(Al, 4%Cu, Mg) des alliages d'aluminium, c'est à dire que son principal élément d'addition est le cuivre, sa composition chimique est donnée dans le tableau suivant :

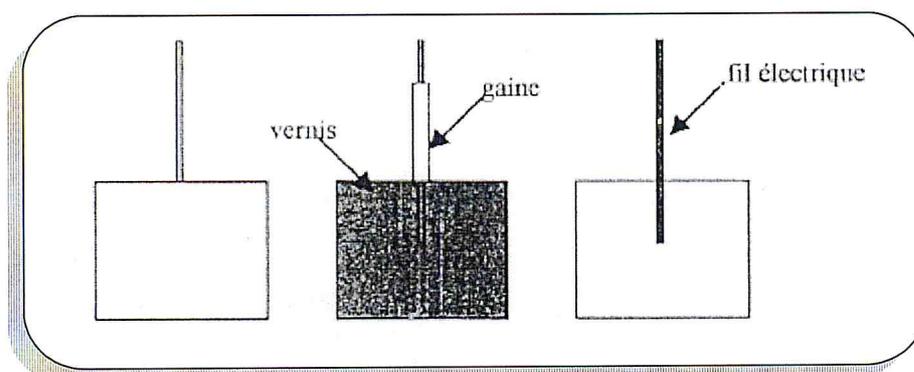
Tableau IV.1 : composition de l'alliage 2017.

Elément d'addition	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Cu	Al
Pourcentage %	0.62	0.51	0.59	0.53	0.12	0.09	0.03	3.83	93.68

Les échantillons utilisés ont été découpés à partir d'une barre. Les échantillons pour la gravimétrie ont été découpe sous forme cylindrique de rayon 1.5 cm et de hauteur 0.5 cm (Figure IV.1)



**Figure IV.1:** Échantillon pour la gravimétrie.



**Figure IV.2:** Échantillon utilisé dans la technique électrochimique.

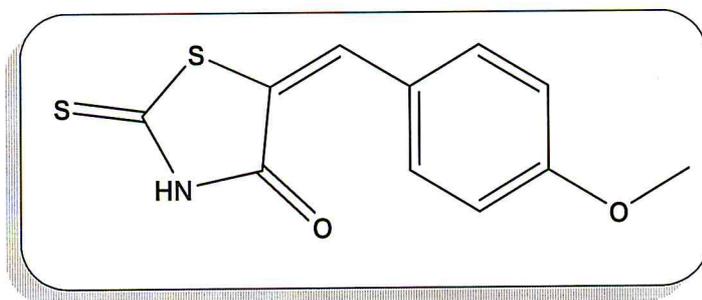
#### IV.1.3 Préparation des solutions

La solution acide préparée à partir du produit commercial, *acide chlorhydrique (37%)* en utilisant de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour les deux inhibiteurs est de 2,5g/L et 2g/L.

Les inhibiteurs utilisés dans ce travail:

- 5-(4-methoxybenzylidene)-2-thioxothiazolidin-4-one (**Rhodanine B**).

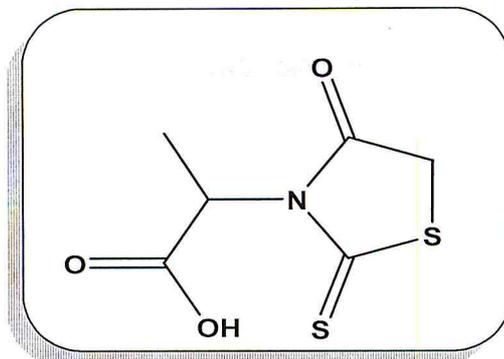
Sa formule chimique est  $(C_{11}H_9O_2NS_2)$  et sa masse moléculaire est  $M = 251$  g/mol.



**Figure IV.3:** Structure de la Rhodanine B.

- 2-(4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl) acide propanoïque (**Rhodanine A**).

Sa formule chimique est  $(C_6H_7O_3NS_2)$  et sa masse moléculaire est  $M = 205$  g/mol.



**Figure IV.4:** Structure de la Rhodanine A.

## IV.2 Etude gravimétrique

Les mesures de pertes de masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un alliage de l'aluminium dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les échantillons d'aluminium sont immergés dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de Rhodanine A et Rhodanine B. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 1h d'immersion, à une température 20°C à l'air atmosphérique. La valeur de l'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante :

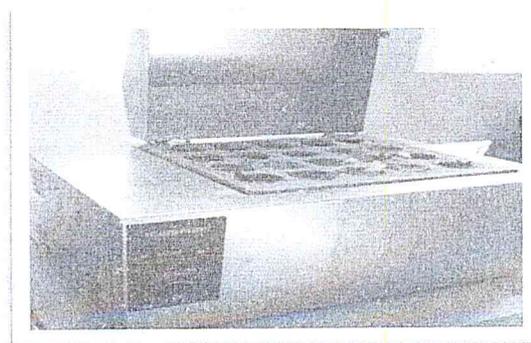
$$E\% = (w_0 - w_{inh} / w_0) * 100$$

**Avec :**  $E\%$  : Efficacité d'inhibition.

$w_0$  : Perte de poids de l'aluminium sans l'inhibiteur.

$w_{inh}$  : Perte de poids de l'aluminium avec l'inhibiteur.

Le schéma du montage utilisé est illustré sur la figure IV.5.



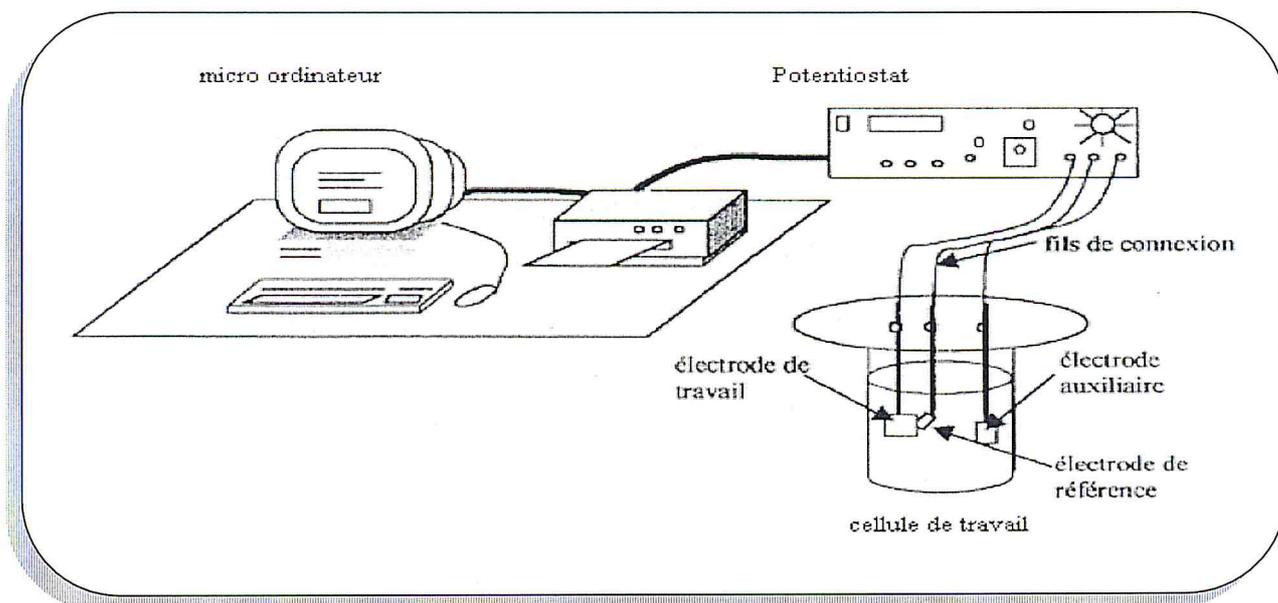
**Figure IV.5:** Montage expérimentale de la gravimétrie.

### IV.3 la méthode électrochimique

Pour la caractérisation du comportement électrochimique de l'aluminium vis-à-vis de la corrosion, dans le milieu considéré, nous avons opté pour l'emploi des méthodes électrochimiques, habituellement utilisés pour l'étude des inhibiteurs :

- Courbes de polarisation (intensité-potentiel) et la détermination des droites de Tafel.

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un potentiostat (PGP 201) piloté par un logiciel d'analyse (Voltera4).



**Figure IV.4 :** *Dispositif Expérimental de la technique électrochimique.*

La cellule utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en verre et a une contenance de 100 ml .elle est munie d'une double enveloppe permettant la régularisation de la température, par l'intermédiaire d'un bain thermostat, l'électrode de travail est un disque en aluminium 2017 de 1 cm<sup>2</sup> de section, enrobé dans une résine époxy, qui permet d'éviter toute infiltration d'électrolyte. La contre électrode est une grille en platine, placé vis-à-vis de l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée ECS (+0.24 V/ENH).

Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale 0.5mv/s et de -200mv jusqu'à 200mv vs  $E_{corr}$ . Le potentiel de l'électrode de travail (ET) atteint sa stabilité après une attente de 30 min les mesures peuvent alors être effectuées. Les valeurs de densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) pour différentes concentrations en inhibiteurs sont déterminés, l'efficacité inhibitrice est définie comme suit :

$$E\% = (i_0 - i_{inh} / i_0) * 100$$

Ou  $i_0$  et  $i_{inh}$  sont les valeurs de densité du courant de corrosion de l'aluminium déterminés par exploitation des droites cathodiques et anodiques de tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur.

# *Résultats et discussion*

## V. Introduction

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des dérivés de la rhodanine (*Rhodanine A et Rhodanine B*).

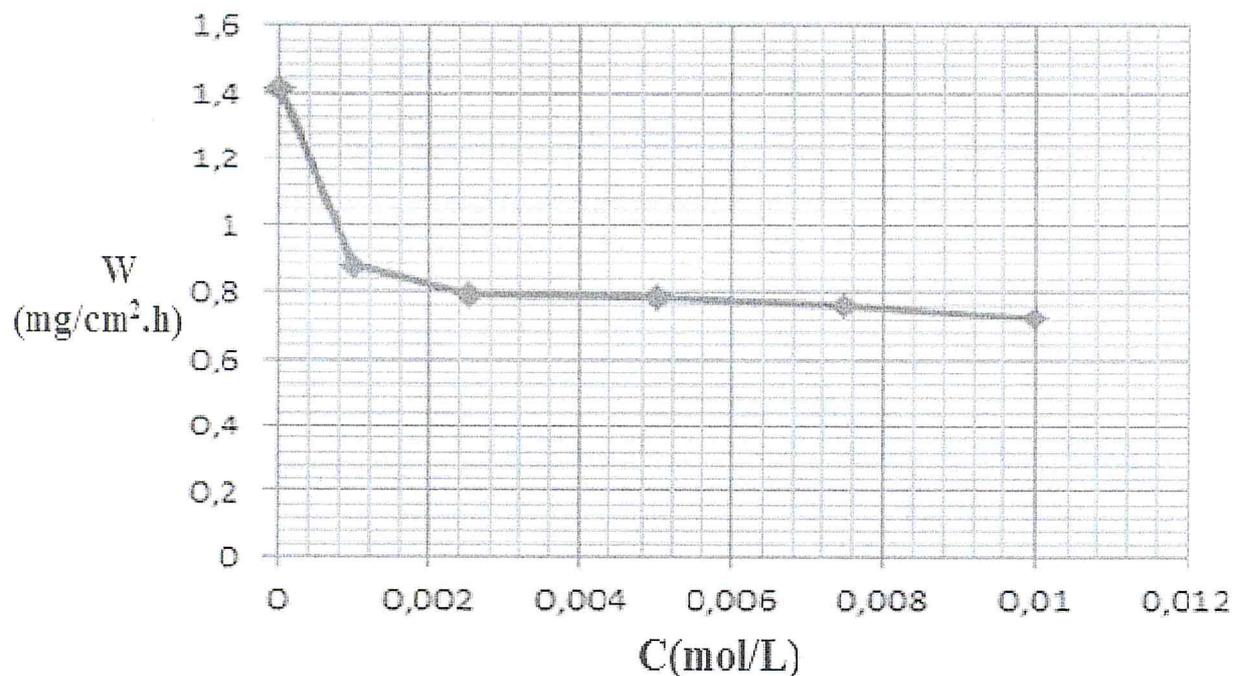
### V.1 Etude de l'effet inhibiteur de Rhodanine A

#### V.1.1 Effets de la concentration

Les résultats de l'étude comparative portés dans le tableau permettent de remarquer que l'addition de l'inhibiteur testé s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion.

**Tableau V.1:** Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de Rhodanine A pour la corrosion d'aluminium dans HCl 1M pendant 1h.

Concentration de Rhodanine A (mol/L)	W (mg/cm <sup>2</sup> .h)	E (%)
Blanc	1.414	/
10 <sup>-3</sup>	0.879	37.83
0.25*10 <sup>-2</sup>	0.795	43.77
0.5*10 <sup>-2</sup>	0.785	44.48
0.75*10 <sup>-2</sup>	0.759	46.32
10 <sup>-2</sup>	0.723	48.86



**Figure V.1:** Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de Rhodamine A dans HCl 1M à 20°C.

L'examen de ces résultats nous a permis de noter que la vitesse de la corrosion de l'aluminium en milieu HCl 1 M diminue quand la concentration en inhibiteur augmente, et par conséquent l'efficacité augmente et atteint une valeur maximale de l'ordre de 49%.

### V.1.2 Effet de la température

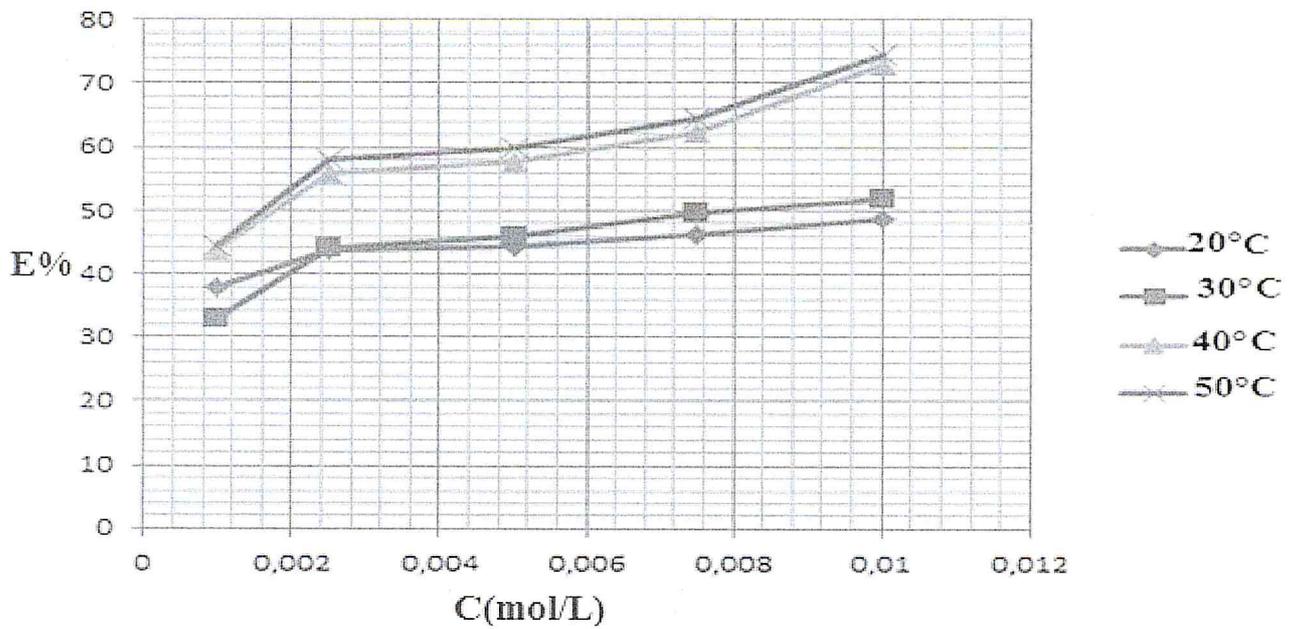
L'effet de température est d'une importance puisqu'il est des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif, comme il peut également modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donnée.

Les mesures sont faites à différentes températures, allant de 20 jusqu'à 50°C à différentes concentrations, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau V.2:** Effet de la température sur la corrosion de l'aluminium en absence et en présence des différentes concentrations de Rhodanine A.

Température (C°)	Concentration (mol/L)	W (mg/cm <sup>2</sup> .h)	E (%)
20	Blanc	1.414	/
	10 <sup>-3</sup>	0.879	37.83
	0.25*10 <sup>-2</sup>	0.795	43.77
	0.5*10 <sup>-2</sup>	0.785	44.48
	0.75*10 <sup>-2</sup>	0.759	46.32
	10 <sup>-2</sup>	0.723	48.86
30	Blanc	2.323	/
	10 <sup>-3</sup>	1.440	33.01
	0.25*10 <sup>-2</sup>	1.298	44.12
	0.5*10 <sup>-2</sup>	1.258	45.84
	0.75*10 <sup>-2</sup>	1.168	49.72
	10 <sup>-2</sup>	1.118	51.87
40	Blanc	16.321	/
	10 <sup>-3</sup>	9.192	43.67
	0.25*10 <sup>-2</sup>	7.207	55.84
	0.5*10 <sup>-2</sup>	6.921	57.59
	0.75*10 <sup>-2</sup>	6.122	62.49
	10 <sup>-2</sup>	4.419	72.92
50	Blanc	55.730	/
	10 <sup>-3</sup>	31.062	44.26
	0.25*10 <sup>-2</sup>	23.34	58.11
	0.5*10 <sup>-2</sup>	22.36	59.87
	0.75*10 <sup>-2</sup>	19.79	64.48
	10 <sup>-2</sup>	14.145	74.61

Les courbes de l'évolution l'efficacité inhibitrice E% de l'aluminium en milieu HCl 1M, lors de l'ajout de l'inhibiteur à différentes concentrations et à différentes températures sont représentées dans la figure suivante :



**Figure V.2:** Efficacité d'inhibition de Rhodanine A dans une solution 1M HCl, 1h d'immersion,  $T=20, 30, 40$  et  $50^{\circ}\text{C}$ .

L'examen de la figure indique que l'efficacité d'inhibiteur augmente quand la température augmente et atteint une valeur maximale de 75% à la température  $50^{\circ}\text{C}$ .

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température montre que la réaction suppose l'adsorption de l'inhibiteur est endothermique ce qui suppose que l'adsorption de Rhodanine A est une adsorption chimique.

## V.2 Etude de l'effet inhibiteur de Rhodanine B

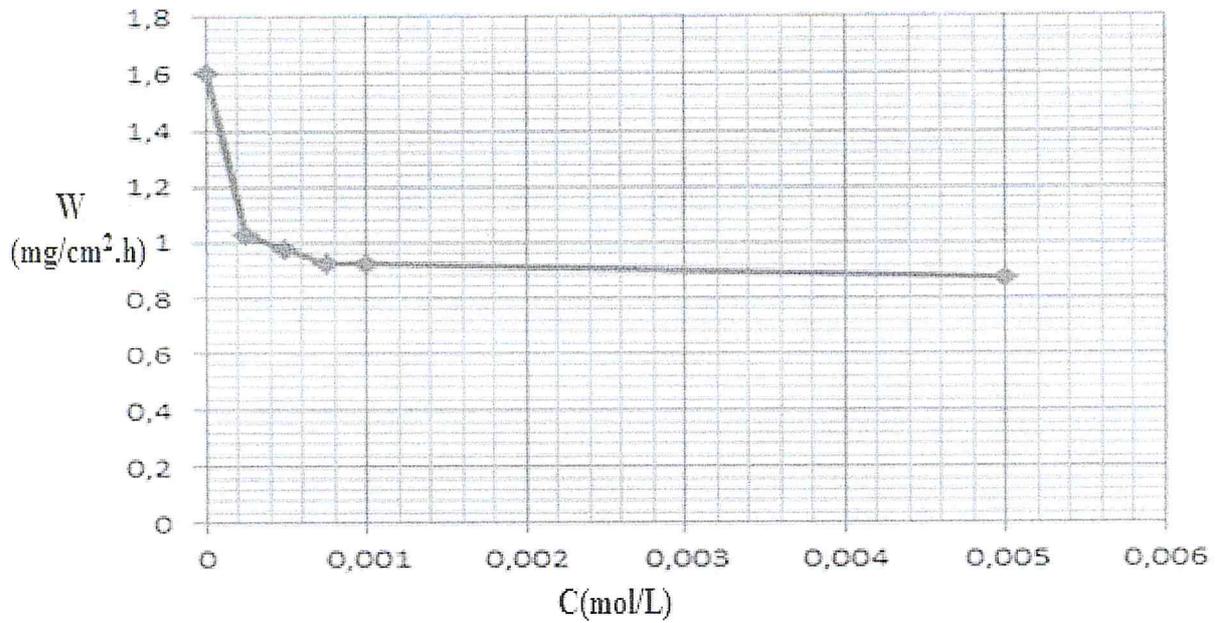
### V.2.1 Effets de la concentration

Les résultats de l'étude comparative portés dans le tableau permettent de remarquer que l'addition de l'inhibiteur testé s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion.

**Tableau V.3 :** vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de Rhodanine B pour la corrosion d'aluminium dans HCl 1M pendant 1h.

Concentration de Rhodanine B (mol/L)	W (mg/cm <sup>2</sup> .h)	E (%)
Blanc	1.606	/
0.25*10 <sup>-3</sup>	1.028	35.99
0.5*10 <sup>-3</sup>	0.978	39.10
0.75*10 <sup>-3</sup>	0.927	42.27
10 <sup>-3</sup>	0.926	42.34
5*10 <sup>-3</sup>	0.872	45.70

La courbe de l'évolution de la vitesse de corrosion W de l'aluminium en milieu HCl 1M, lors de l'ajout de l'inhibiteur à différentes concentrations sont représentés dans la figure (V.3).



**Figure V.3 :** *Variation de la vitesse de la corrosion en fonction de la concentration de Rhodanine B dans HCl 1M à 20°C.*

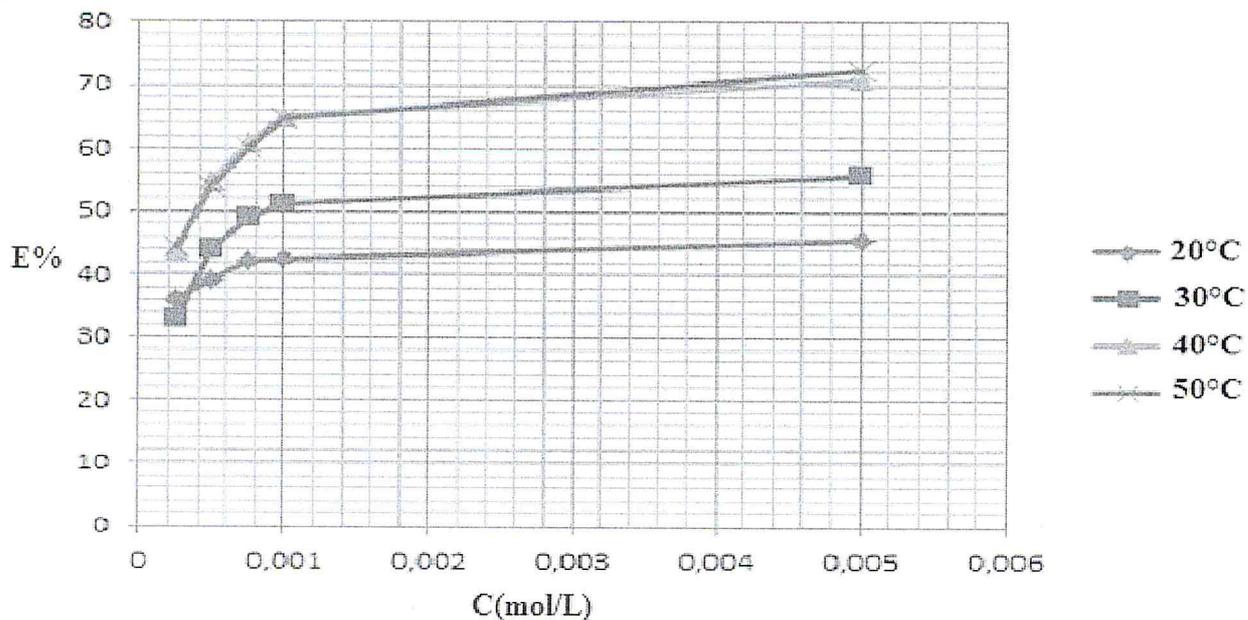
L'examen de ces résultats nous a permis de noter que la vitesse de la corrosion de l'aluminium en milieu HCl 1 M diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. par conséquent l'efficacité augmente et atteint une valeur maximale de l'ordre de 46%.

## V.2.2 Effet de la température

**Tableau V.4:** Effet de la température sur la corrosion de l'aluminium en absence et en présence des différentes concentrations de Rhodanine B.

Température (C°)	Concentration (mol/L)	W (mg/cm <sup>2</sup> .h)	E (%)
20	Blanc	1.606	/
	0.25*10 <sup>-3</sup>	1.028	35.99
	0.5*10 <sup>-3</sup>	0.978	39.10
	0.75*10 <sup>-3</sup>	0.927	42.27
	10 <sup>-3</sup>	0.926	42.34
	5*10 <sup>-3</sup>	0.872	45.70
30	Blanc	2.323	/
	0.25*10 <sup>-3</sup>	0.936	41.71
	0.5*10 <sup>-3</sup>	0.900	43.96
	0.75*10 <sup>-3</sup>	0.820	48.94
	10 <sup>-3</sup>	0.784	51.18
	5*10 <sup>-3</sup>	0.712	55.66
40	Blanc	16.321	/
	0.25*10 <sup>-3</sup>	8.464	48.14
	0.5*10 <sup>-3</sup>	7.391	54.71
	0.75*10 <sup>-3</sup>	6.371	60.96
	10 <sup>-3</sup>	5.706	65.06
	5*10 <sup>-3</sup>	4.773	70.75
50	Blanc	55.730	/
	0.25*10 <sup>-3</sup>	27.522	50.61
	0.5*10 <sup>-3</sup>	25.732	53.82
	0.75*10 <sup>-3</sup>	22.263	60.05
	10 <sup>-3</sup>	19.678	64.69
	5*10 <sup>-3</sup>	15.301	72.54

Les courbes de l'évolution de l'efficacité inhibitrice E% de l'aluminium en milieu HCl 1M, lors de l'ajout de l'inhibiteur à différentes concentrations et à différentes températures sont représentées dans la figure suivante :



**Figure V.4 :** Efficacité d'inhibition de Rhodanine B dans une solution 1M HCl, 1h d'immersion,  $T=20, 30, 40$  et  $50^{\circ}\text{C}$ .

L'examen de la figure indique que l'efficacité d'inhibiteur augmente quand la température augmente et atteint une valeur maximale de 73% à la température  $50^{\circ}\text{C}$ .

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température montre que la réaction d'adsorption de l'inhibiteur est endothermique ce qui suppose que l'adsorption de Rhodanine B est une adsorption chimique.

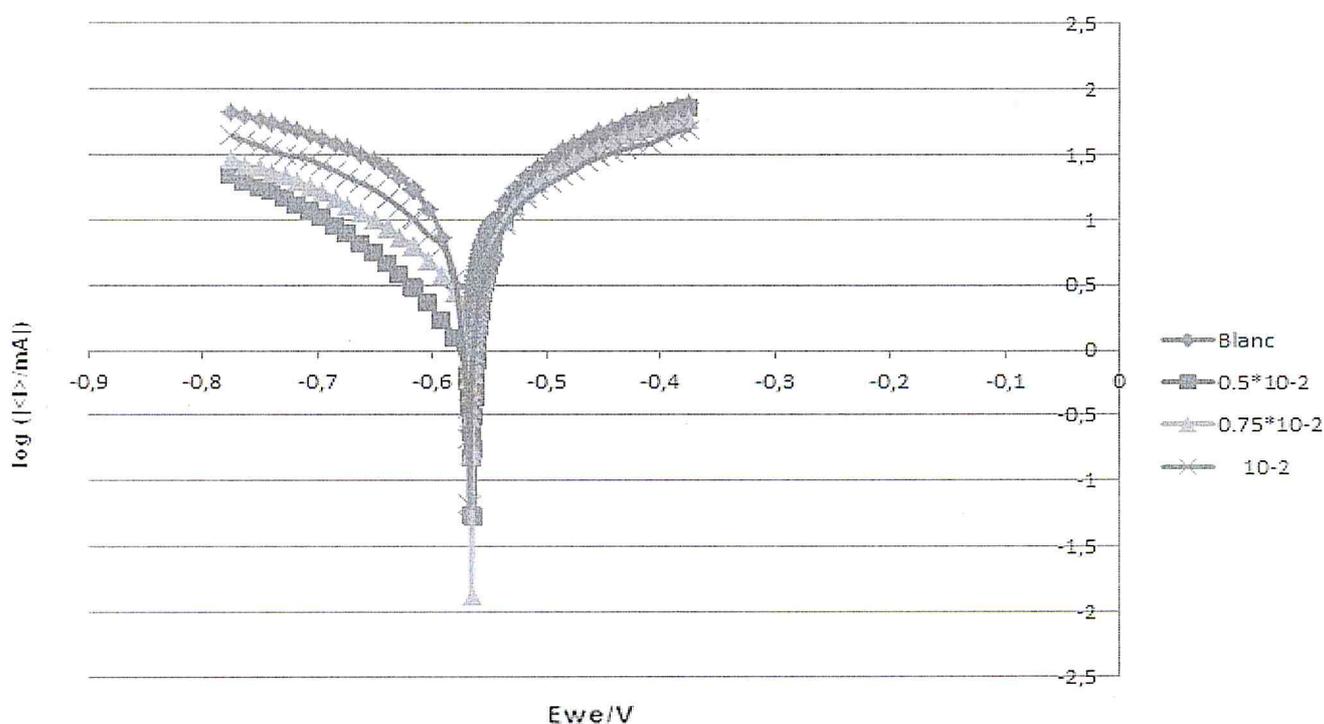
### V.3 Etude électrochimique

#### V.3.1 Les courbes de polarisation

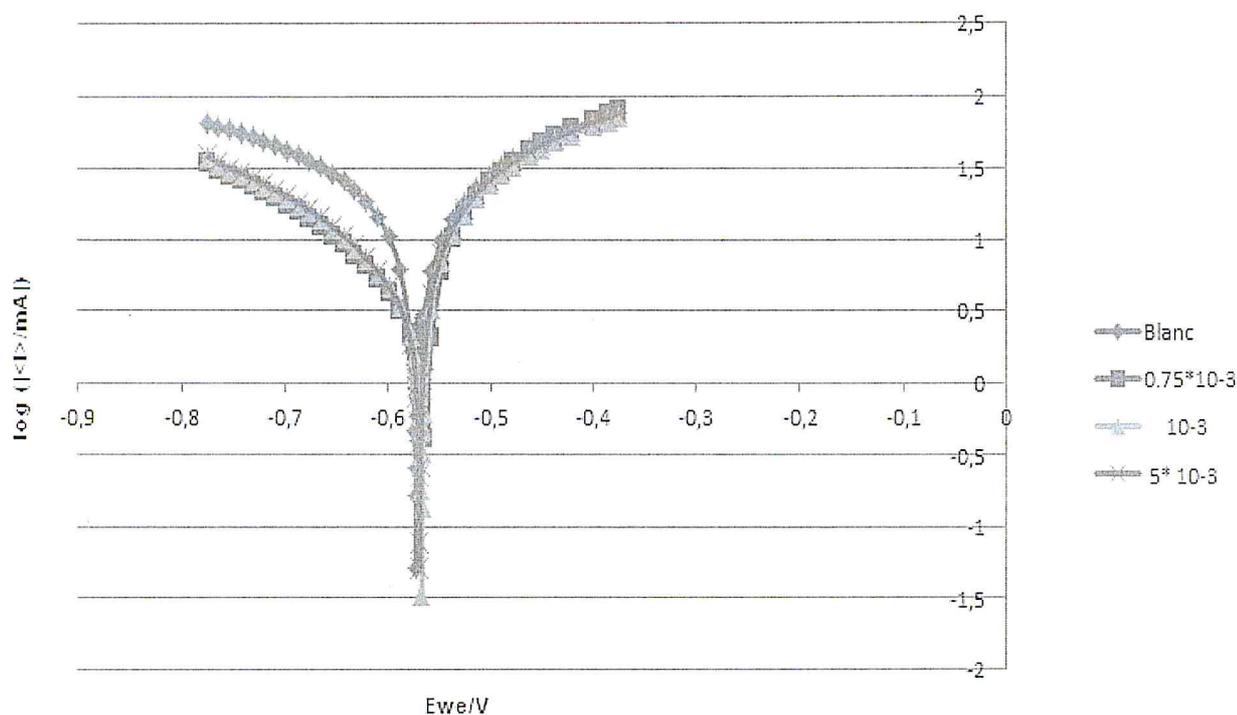
Dans cette méthode, le potentiel de l'électrode est stabilisé pendant 30 min avant de procéder au tracé des courbes  $I=f(E)$ . Les courbes de polarisation en absence et en présence de différentes concentrations de *Rhodanine A* en milieu HCl 1 M sont présentées sur la figure V.5. et en absence et en présence de différentes concentrations de *Rhodanine B* sur la figure V.6. L'allure des courbes  $\log I=f(E)$  est sensiblement identique. Dans le domaine cathodique, l'ajout des inhibiteurs induit une diminution importante du courant partiel cathodique.

La réaction cathodique :  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$

La réaction anodique :  $\text{Al} \longrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$



**Figure V.5 :** Courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de Rhodanine A.



**Figure V.6:** Courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de Rhodanine B.

Nous constatons que l'addition de ces inhibiteurs provoque un déplacement léger du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution de la densité de courant cathodique. Ces résultats indiquent que les deux produits utilisés (*Rhodanine A* et *Rhodanine B*) ont le même effet et agissent d'une manière prédominante comme des inhibiteurs cathodiques.

L'expression de l'efficacité inhibitrice  $E\%$  en fonction de la densité de courant de corrosion est donnée par :  $E\% = (i_0 - i_{inh} / i_0) * 100$

**Avec :**  $E\%$  : Efficacité d'inhibition.

$i_0$  : Densité de courant de corrosion en absence d'inhibiteur de corrosion.

$i_{inh}$  : Densité de corrosion en présence d'inhibiteur de corrosion.

Les densités de courant sont déterminées par extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion  $E_{corr}$ . Les paramètres électrochimiques ( $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ,  $E\%$ ) dérivés des courbes de polarisation  $i$ - $E$  pour la *Rhodanine A* dans le tableau V.5 et pour la *Rhodanine B* dans le tableau V.6.

**Tableau V.5:** Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentration de Rhodanine A.

Concentration (mol/l)	$E_{corr}$ (mV/ ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	Efficacité inhibitrice (E %)
Blanc	-575	18.63	-
$0.5 \cdot 10^{-2}$	-601	11.42	38.70
$0.75 \cdot 10^{-2}$	-656	9.37	49.70
$10^{-2}$	-691	6.89	63

**Tableau V.6:** Paramètres électrochimiques issus des courbes de polarisation de l'Al dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de Rhodanine B.

Concentration (mol/l)	$E_{corr}$ (mV/ ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	Efficacité inhibitrice (E %)
Blanc	-575	18.63	-
$0.75 \cdot 10^{-3}$	-631	12.4	33.44
$10^{-3}$	-658	10.99	41.10
$5 \cdot 10^{-3}$	-658	10.37	44.33

D'après les résultats obtenus dans les tableaux V.5 et V.6, nous pouvons conclure que l'examen des courbes de polarisation confirme que les densités de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ) diminuent avec l'ajout des inhibiteurs. Il en est de même pour les vitesses de corrosion. Le produit *Rhodanine A* s'est avéré le meilleur inhibiteur dont l'efficacité inhibitrice est maximale et atteint une valeur de 63 % à une concentration de  $10^{-2}$  mol/l.

# *Conclusion générale*

### V.3 Conclusion

Au cours de ce travail nous avons synthétisé la rhodanine et ce dérivé. Les dérivés synthétisés ont été caractérisés par diverses techniques par RMN et IR.

Les dérivés synthétisés sont solides et stables à température ambiante, ils montrent des couleurs différentes. Leurs points de fusion sont élevés

L'action inhibitrice de deux inhibiteurs de corrosion (*Rhodanine A et Rhodanine B*) dans un milieu acide.

L'utilisation des inhibiteurs peut retarder ou empêcher une réaction de type électrochimique est très importante. Nous avons réalisé ce travail pour connaître l'efficacité d'inhibitions des *Rhodanine A et Rhodanine B* dans un milieu HCl 1M

L'efficacité de chaque inhibiteur de corrosion a été évaluée par la technique de résistance de polarisation et par la technique d'impédance électrochimique.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la température du milieu (20, 30,40 et 50°C) sur l'action inhibitrice de chaque inhibiteur dans HCl 1M. Il a été montré que :

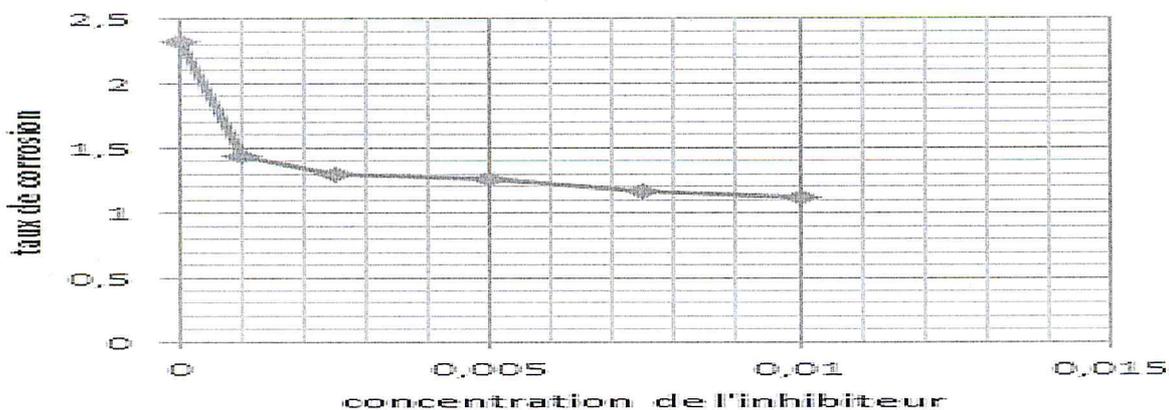
- Les deux inhibiteurs présente une bonne efficacité à hautes températures et à haute concentrations.
- les inhibiteurs étudiés peuvent être considérés comme des inhibiteurs cathodiques.

*Références*  
*bibliographiques*

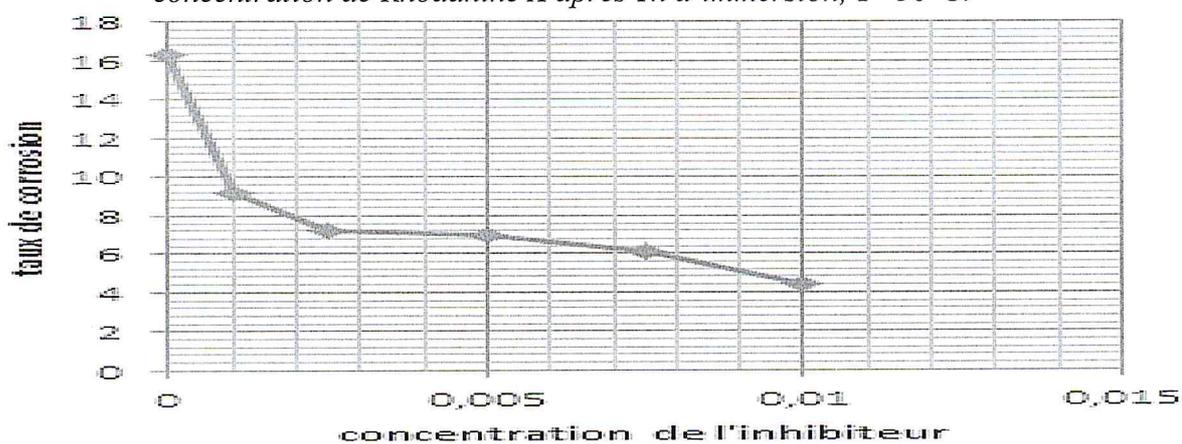
- [1].M.A. Quraishi, F.A. Ansari, D. Jamal.*Materials Chemistry and Physics*. **2002**, 77, 687.
- [2].M.A. Migahed, H.M. Mohamed, A.M. Al-Sabagh.*Materials Chemistry and Physics*. **2003**, 80,169.
- [3].E.M. Sherif 1, S.U.Moon Park.*Electrochimica Acta*. **2006**, 51, 6556.
- [4].M.S. Vukasovich .*Materials Protection* . **1986**, 4, 551–559.
- [5].M.L.Gough.*Corrosion, Nace International, Houston, TX*. **1999**,99.
- [6].I. Uhlig. *Corrosion et Protection, DUNOD*, **1970**.
- [7] M. Fontana , N.Green. *Corrosion engineering*, Mc.Graw-hill. **1978**.
- [8].C. Fiaud, C. M.R.Laamari, A.Derja, J.Benzakour, F.Berrekhis,G.Beranger, H. Mazille. *Mécanique et ingénierie des Matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publications*, **2002**, 245.
- [9]. A.M. Badawi, M. A.Hegazy, A.A.El-Sawy, H.M.Ahmed, W.M.Kamel.*Materials Chemistry and Physics*. **2010**, 124, 458.
- [10].L. Rachid, D. Ahmed, B. Jaouad, B. Fatima, *Les Technologies de laboratoire*. **2010**,5,18.
- [11].O. Rahim, A.Ben channa, T.Zaiz, K. Chaouch, T. Lanez. *Revue des sciences fondamentales et appliquées*. **2011**, 3,2.
- [12].R. Touir, M. El bakri, N. Dkhireche, M. Ebn touhami, A. Rochdi. *J. Mater. Environ. Sci*. **2010** ,1 ,317.
- [13]. N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot.*Corrosion Science*. **2011**, 53,263.
- [14]. X.Li, S.Deng, H.Fu.*Corrosion Science* . **2011**, 53, 664.
- [15]. M.A. Migaheda, A.A. Farag, S.M. Elsaed, R. Kamal, M. Mostfa, H. Abd El- Bary. *Materials Chemistry and Physics*. **2011**, 125, 125.
- [16]. A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, A. Zwetanova.*Corrosion Science*. **2011**, 53, 679.
- [17]. A.M. Badawi, M.A.Hegazy, A.A.El-Sawy, H.M.Ahmed, W.M.Kamel. *Materials Chemistry and Physics*. **2010**, 124, 458.
- [18]. S.Deng, X.Li, H.Fu.*Corrosion Science*. **2010**, 52, 3840.
- [19].E. Schaschl. *National Association of Corrosion Engineers*. **1978** ,28.
- [20].P. Lorbeer, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*. **1980**, 25, 375.
- [21].F. Mansfeld, W. M. Kendig, W. J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc*. **1985**, 32, 290.
- [22].F. H. Karman, I. Felhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, *Electrochim. Acta*. **1998**, 43, 75.
- [23].A.D. Mercer. *Corrosion Inhibitors*. **1985**, 729.
- [24].A. Caprani, I. Epelboin, P. Morel, H. Takenouti.*Corrosion Inhibitors*. **1975**, 517.
- [25].D. Landolt.*Edition Alden Press, Oxford*. **1993**.
- [26].R. Solmaz, E. Altunbas, S.Ahin, A. Doner, G. Kardas. *Corrosion Science*. **2011**, 53, 3231.

- [27].R.Solmaz. *Corrosion Science*. **2014**, 79, 169.
- [28].Ays,O. Yuce, R. Solmaz, G. Kardas. *Materials Chemistry and Physics*. **2012**,131, 615.
- [29].A. Doner, G. Kardas. *Corrosion Science*. **2011**,534,223.
- [30].(a).N.Sata.*Tetrahedron*.**1994**,50,1105,(b).G.Devaux,*Phytotherapy*.**1983**,31,36.
- (c).P.Beuchet,*Bull.Soc.Pharm.bordeaux*. **1998**,137,37.
- [31].(a).Scala.*Marin.drug*. **2010**,8,2162. (b).Melander,.*Chem.Biochem*. **2008**,9,1267.
- [32].E.Zeiger,B.Anderson,S.Haworth,T.Lawlor,K.Mortelmans,W.Speck,*Environ.mutagen*. **1987**,1.
- [33].Boyd,D.B ,J.*Molecular.Structure,Theochem*. **1997**,401,227.
- [34].E.Tang,G.Yang,J.Yin,*Spectrochimica Acta Part A*. **2003**,59,651.
- [35].V.Grđinic,S.Luterotti,Z.Fresenius,*Anal.Chem*.**1981**,308,461.
- [36].R.Solmaz,G.Karada,B.Yazici,M.Erbili;*Protection of Metals*. **2007**,43,476.
- [37].P.Liu.Q.S.Pu.Q.Yu.Sun,Z.X.S.Fresenius,*J.Anal Chem*.**2 000**,366,816.
- [38].(a).K.Krus,A.Masias,I.P.Beletskaya,*Zhur.Org.Chim*.**1967**,24,2024.
- (b).I.D.S.Yadav,R.K.Tripathi,R.Dwivedi.*Food Chem*.**1992**,40,1700.
- [39].V.N.Yarovenko,A.S.Nikitinai.V.Zavarzin,M.M.Krayushkin,L.V.Kavalenko,*Synthesis*. **2006**, 1246.
- [40].G. Beranger, H. Mazille.*Hermès Science. Publications*. **2002**, 303, 7462.

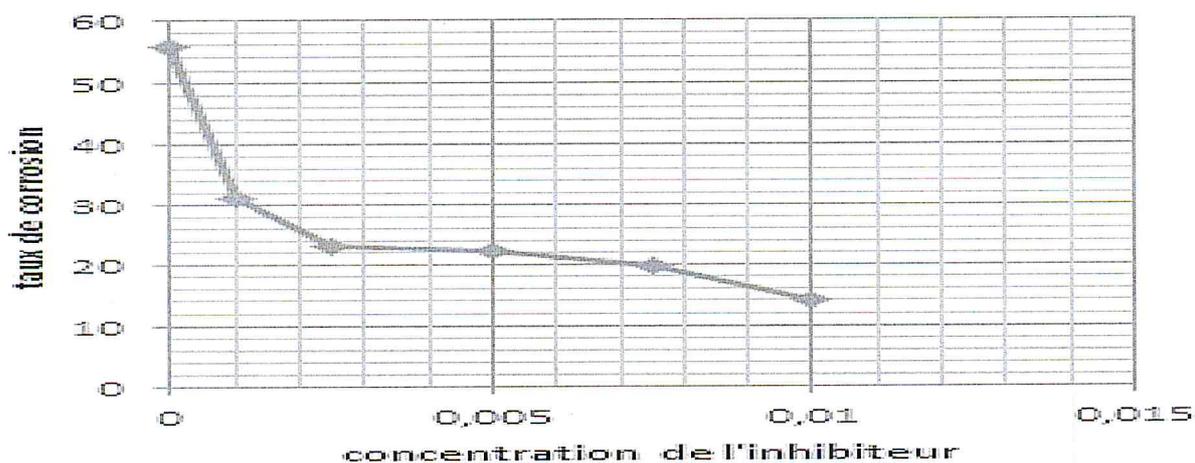
# *Annexes*



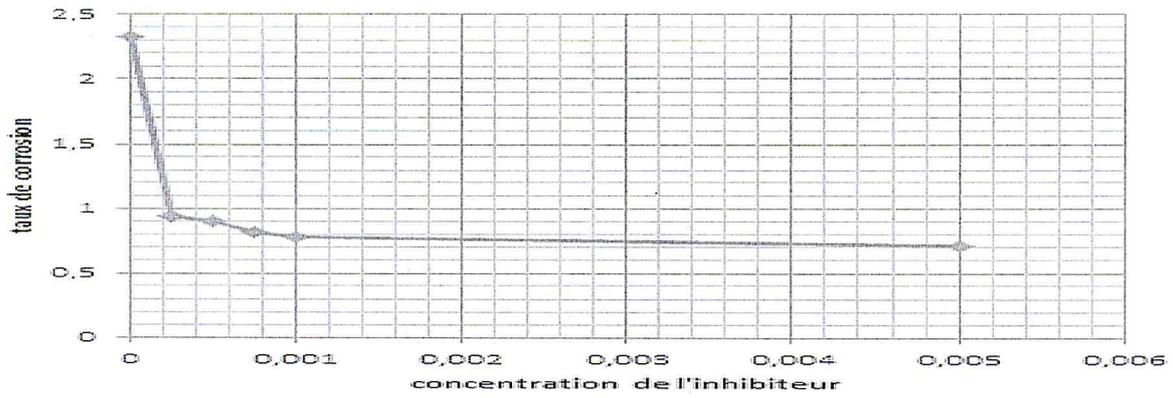
Taux de corrosion de l'aluminium dans une solution 1M HCl, en présence d'efférent concentration de Rhodanine A après 1h d'immersion,  $T=30^{\circ}\text{C}$ .



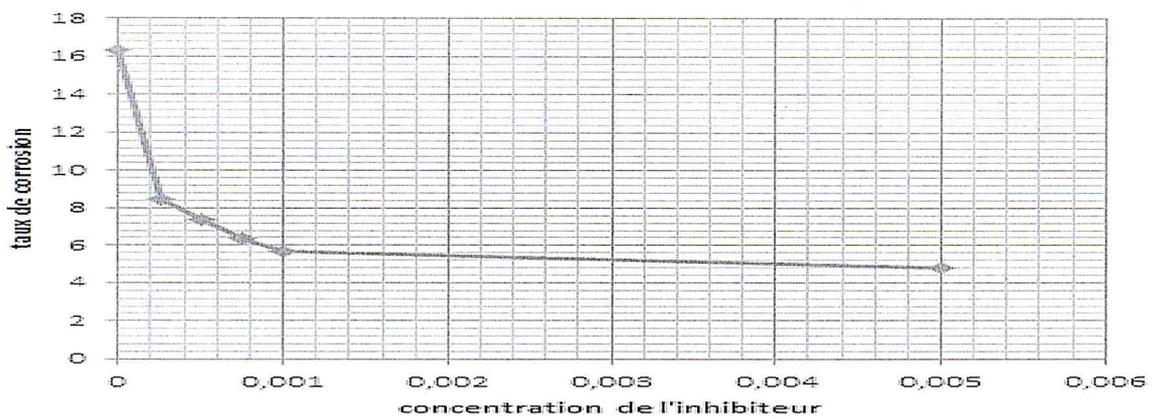
Taux de corrosion de l'aluminium dans une solution 1M HCl, en présence d'efférent concentration de Rhodanine A après 1h d'immersion,  $T=40^{\circ}\text{C}$ .



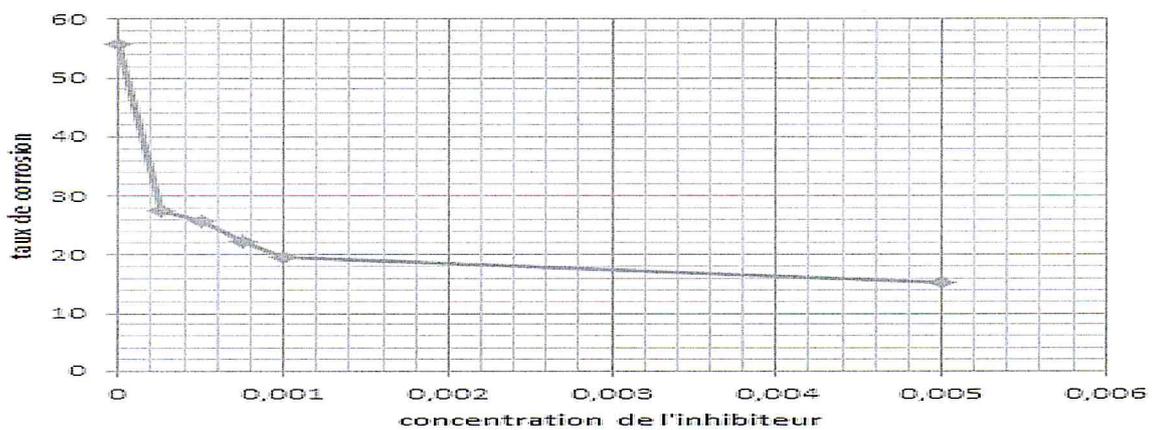
Taux de corrosion de l'aluminium dans une solution 1M HCl, en présence d'efférent concentration de Rhodanine A après 1h d'immersion,  $T=50^{\circ}\text{C}$ .



Taux de corrosion de l'aluminium dans une solution 1M HCl, en présence de différent concentration de Rhodanine B après 1h d'immersion,  $T=30^{\circ}\text{C}$ .



Taux de corrosion de l'aluminium dans une solution 1M HCl, en présence de différent concentration de Rhodanine B après 1h d'immersion,  $T=40^{\circ}\text{C}$ .



Taux de corrosion de l'aluminium dans une solution 1M HCl, en présence de différent concentration de Rhodanine B après 1h d'immersion,  $T=50^{\circ}\text{C}$ .