



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

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMEN
FACULTE DES SCIENCES

-Département De Chimie-

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement
(LCIE)



Recherche bibliographique

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : Chimie

Option: Chimie Inorganique et environnement

Par

LARABI Hichem

ABDERRAHIM Yassine

Thème

Étude de l'inhibition de la corrosion d'un Acier par un composé base de schiff en milieu Acide chlorhydrique.

Soutenu le 24 /01/ 2019 , Devant le jury composé de :

Président :	M ^{me} LOUHIBI Samira	Professeur	Université de Tlemcen
Examinatrice	M ^{me} BOUKLI Leila	Professeur	Université de Tlemcen
Rapporteur :	M ^{me} BELFILALI Imane	Maitre de Conférence	Université de Tlemcen

Année Universitaire 2018/2019

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous tenons à remercier Dieu le tout puissant, de nous avoir permis d'arriver à ce niveau d'étude, et aussi pour nous avoir donné beaucoup de patience et courage.

Nous adressons nos sincères remerciements à notre encadreur madame BENFILALI Imane pour la confiance qu'elle nous a témoignée en acceptant de diriger ce travail et pour avoir mis à notre disposition les moyens nécessaires pour l'aboutissement de ce projet.

Nos vifs remerciements vont aussi aux membres de jury de ce mémoire ; en l'occurrence son président le Pr LOUHIBI Samira qui a réservé une part de son temps à l'évaluation de ce travail et l'examineur le Pr BOUKLI Leila qui a accepté d'expertiser ce projet.

Que madame le professeur MOUKHTARI Malika directeur du laboratoire de chimie d'environnement, trouve ici nos plus grands remerciements pour nous avoir accepté dans son laboratoire.

Que tous les enseignants qui ont contribué à notre formation trouvent ici l'expression de notre estime, de notre reconnaissance et de notre gratitude.

Un merci spécial est adressé à tous les camarades de notre promotion.

Enfin, nous adressons notre plus sincères remerciements à notre famille : notre parents, frères, sœurs et tous les proches et amis, qui nous ont soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Liste des Figures

Figure II.1: 3-[(1E)-1-[4-aminophenyl]imino]ethyl]-4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-one (N)	16
Figure II.2 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion à différentes concentrations en inhibiteur	24
Figure II.3 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion à différentes concentrations en inhibiteur.....	25
Figure II.4.1 : modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à T=303 K	29
Figure II.4.2 : : modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à T=313 K	29
Figure II.4.3 : : modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à T=323 K	30
Figure II.4.4 : : modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à T=333 K	30
Figure II.5 : l'enthalpie libre d'adsorption a différentes températures.....	32
Figure II.6: droites d'Arrhenius sans et avec addition de différentes concentration du base de schiff	33
Figure II.7: Variation de Ln (W/T) en fonction de 1/T de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec le base de schiff à différentes concentrations.....	35

Liste des Tableaux

Tableau II.1 : composition chimique de l'acier doux	17
Tableau II.2 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C,t=6h).....	20
Tableau II.3 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C,t=1h).....	21
Tableau II.4 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C,t=2h).....	22
Tableau II.5 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C,t=3h).....	22
Tableau II.6 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C,t=4h).....	23
Tableau II.7 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C,t=5h).....	23
Tableau II.8 Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie aux différentes températures à 10^{-3} M de la base de Schiff étudiée.....	26
Tableau II.9 : Vitesses de corrosion obtenues par gravimétrie à diverses températures et à différentes concentrations de la base de schiff.....	27
Tableau II.10 : l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie aux différentes températures à différentes concentration de notre composé base de schiff.....	27
Tableau II.11 : l'enthalpie libre d'adsorption a différentes températures.....	31
Tableau II.12 : L'énergie d'activation pour l'acier doux dans HCl 1m sans et avec ajout de l'inhibiteur à différents concentrations.....	34
Tableau II.13 : l'enthalpie ΔH avec et sans inhibiteur.....	35

SOMMAIRE

Liste des Figures	
INTRODUCTION GENERALE.....	01

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

I. Corrosion.....	03
I.1 Introduction.....	03
I.2 Type de corrosion.....	03
I.2.1 corrosion chimique	04
I.2.2 corrosion électrochimique.....	04
I.2.3 corrosion bactérienne.....	04
I.2.4 corrosion avec érosion ou frottement	04
I.3 Morphologie de la corrosion.....	05
I.4 Facteurs influençant la corrosion.....	08
I.4.1 facteurs métallurgique	08
I.4.2 facteurs définissant les condition d’emploi	08
I.4.3 facteurs dépendant du temps	08
I.5 Lutte contre la corrosion	09
I.5.1 protection par revêtement	09
- revêtement métallique	09
- revêtement organique	10
I.5.2 protection électrochimique.....	10
- protection cathodique	10
- protection anodique	11
I.5.3 protection par les inhibiteurs	11
- formation d’un produit insoluble.....	11
- formation d’un film d’oxyde sur le métal	11
- adsorption.....	12

II. Base de schiffe.....	12
II.1 introduction	12
II.2. application des base de schiff.....	13

Chapitre 2 : partie expérimentale

I. .méthode et condition expérimentale	16
I. 1 échantillons et solution utilisée	16
I . 2 méthode d'étude expérimental.....	17
II. Effet de l'addition de composé de base de schiff sur le comportement a la corrosion de l'acier en milieu acide	19
II .1 introduction	19
II .2 études gravimétrique.....	19
II. 3 influence du temps d'immersion.....	21
II. 4 effet de température	25
III .isotherme d'adsorption.....	28
III.1 Calcule des fonctions thermodynamique	31
III.1.1 Calcule de ΔG	31
III.1.2 Calcule de ΔH et ΔS	32
IV. Energie d'activation de processus de solution ...	33
Conclusion.....	36
BIBLIOGRAPHIE	

Introduction

Générale

La corrosion cause un grand préjudice à l'économie internationale. Les phénomènes de détérioration des matériaux aux installations métalliques sous l'effet de la corrosion concernent toutes les branches de l'industrie : de l'industrie lourde (travaux publics, constructions navale et ferroviaire) à l'industrie de pointe (électronique, informatique ...).

Les problèmes de corrosion entrent également dans le cadre de la protection de l'environnement et de la conservation du patrimoine national qu'à le problème qui représente un coût important puisqu'on estime que chaque seconde, 5 tonnes d'acier sont perdues dans le monde sous l'effet de la corrosion. La corrosion peut être définie comme une réaction d'un matériau métallique au contact avec son environnement.

Plusieurs composés organiques, contenant surtout des groupements fonctionnels électronégatifs et des électrons π d'une double ou triple liaison conjuguée, ont un effet inhibiteur sur la corrosion du fer et des aciers en milieu acide. Ceci a été l'objet d'un nombre considérable d'études [1-11].

Les composés azotés sont très efficaces dans des milieux d'acide chlorhydrique. Nous citons à titre d'exemple que les solutions d'acide chlorhydrique sont favorables à l'association avec les composés azotés [12-15]. Les composés hétérocycliques, spécialement les composés contenant l'atome d'azote, sont des inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide [16].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un nouveau composé « base de schiff » et à l'étude de leur pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier dans le milieu acide HCl 1M. L'action inhibitrice sera évaluée à l'aide des techniques pondérales.

Chapitre 1 :

Synthèse

Bibliographique

I. La corrosion:

1.1 Introduction :

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état originel d'oxyde, sulfure, carbonate, ..., plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés.

Le problème de la corrosion a pris de nos jours une importance considérable étant donnée l'utilisation de plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne. Le développement des nouvelles techniques a conduit les chercheurs à étudier, en plus des phénomènes classiques qui sont souvent encore mal connus, le comportement des matériaux traditionnels placés dans des conditions d'utilisation tout à fait inhabituelles, et aussi à chercher des alliages nouveaux résistant à la corrosion.

Parfois, la corrosion est un phénomène souhaitable, elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature.

Les pertes engendrées par cette dégradation peuvent se classer en deux catégories:

Pertes directes :représentant le coût du revêtement protecteur et le remplacement des matériaux corrodés.

Pertes indirectes: pertes des produits, baisse de rendements. Cette corrosion est le résultat d'interactions chimique et / ou physique entre les matériaux et son environnement agressif [17].

1.2 Types de corrosion :

Dans le plan thermodynamique, la corrosion est traduite par un décroissement d'énergie libre, de ce fait, s'effectue spontanément. Ainsi, on distingue plusieurs types de corrosion :

- Corrosion chimique,
- Corrosion électrochimique,
- Corrosion bactérienne (biologique)
- Corrosion avec érosion ou frottement.

-**Corrosion chimique** : Ce type de corrosion ne fait pas intervenir un passage de courant. Elle se produit en absence d'électrolytes et, le plus souvent, à température élevée, sans échange d'électrons entre un métal et un oxydant.

- **Corrosion électrochimique** : Elle se produit en présence d'un électrolyte par transfert d'électrons entre deux sites du métal, anodiques et cathodiques. Ce type de corrosion est responsable des plus grandes pertes de métaux.

La corrosion électrochimique est donc un phénomène d'oxydo-réduction qui se produit lorsque le métal est en contact de l'électrolyte. A l'anode, il y a oxydation des atomes métalliques avec formation de cations (dissolution). A la cathode, il y a réduction de l'oxydant dissous dans la solution. En milieu acide, la réaction cathodique est une réaction de réduction des ions hydrogène et de l'oxygène dissous dans l'électrolyte.

- **Corrosion bactérienne** : c'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme du mode de corrosion peut être de type chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique.

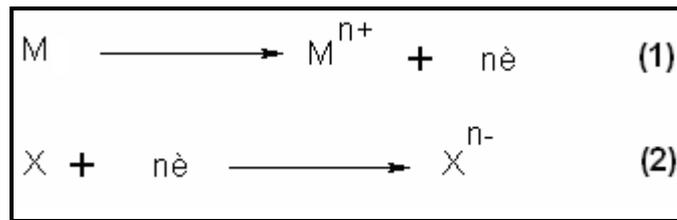


Figure1 : la Réaction électrochimiques de la corrosion

1.3 Morphologie de la corrosion :

D'après l'aspect du métal corrodé, différentes formes de corrosion peuvent être classées :

Corrosion uniforme : C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.



Corrosion galvanique : peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme corrosion bimétallique.



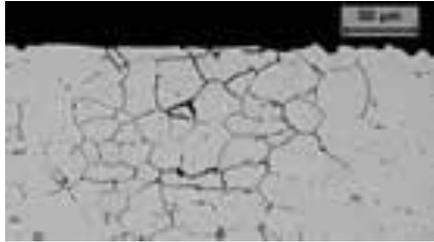
Corrosion caverneuse : Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière...



Corrosion par piqûres : Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres



Corrosion intergranulaire : Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué.



Corrosion sélective : comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé.



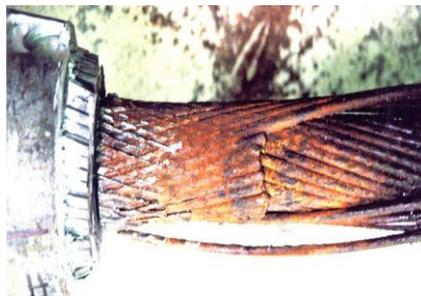
Corrosion avec frottement : la corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'un par rapport à l'autre.



Corrosion sous contrainte mécanique : Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif.



Corrosion-fatigue : La corrosion-fatigue se distingue de la corrosion sous contrainte par le fait que les contraintes appliquées sont plus statiques, mais cycliques (efforts périodiques alternés).



Corrosion fissurante : Dans ce cas le matériau serait accessible par une attaque localisée par l'intermédiaire d'un milieu agressif qui agit à l'emplacement d'application d'une contrainte mécanique.



◆ *Corrosion filiforme* : Elle est observée dans les métaux revêtus par des substances organiques comme les peintures. La corrosion s'y développe sous formes des filaments.



1.4 Facteurs influençant la corrosion :

Les facteurs déterminant le comportement du métal vis-à-vis de son milieu environnant sont aussi nombreux que diversifiés. Ils touchent aussi bien la nature du réactif, les propriétés chimiques et les caractéristiques métallurgiques du métal, les conditions de son utilisation que l'effet du temps :

- *Facteurs métallurgiques* : La composition de l'alliage, les traitements mécaniques et les traitements thermiques.
- *Facteurs définissant les conditions d'emploi* : L'état de surface, la forme des pièces, l'emploi d'inhibiteurs et les procédés d'assemblage.
- *Facteurs dépendant du temps* : Le vieillissement, les tensions mécaniques et la température.

1.5 Lutte contre la corrosion :

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

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme suit [18] :

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

→ protection par revêtement

1) Revêtements métalliques :

Les revêtements métalliques offrent une large gamme de possibilités de fabrication avec d'importants avantages économiques, technologiques et environnementaux.

Les aciers revêtus de dépôts métalliques ne se définissent pas un substrat en acier de haute qualité revêtu d'une couche zinc ou d'alliage de zinc-aluminium, comme les aciers électro zingués, galvanisés, galfan, aluzinc,

2) Revêtements organiques (non métallique) :

Les revêtements organiques anticorrosion permettent de constituer une barrière entre le milieu agressif et le substrat métallique. On utilise surtout les peintures pour assurer une protection de longue durée des métaux contre la corrosion atmosphériques.

→ Protection électrochimique :

Ce type de protection peut être utilisé pour protéger les structures lourdes en aciers, telles que les plates-formes de forage pétrolières en mer, les bateaux, les installations chimiques et les conduites enterrés. Cette méthode repose sur la variation des propriétés électrochimiques du métal sous l'effet d'un courant de polarisation. Elle peut être cathodique ou anodique, selon la nature du métal et les conditions de corrosion.

1. Protection cathodique :

La protection cathodique est peut-être le plus important de tous les moyens permettant de contrôler la corrosion par l'application d'un courant électrique. La corrosion peut être virtuellement réduite à zéro et une surface d'un métal peut être maintenue dans un milieu corrosif sans aucune détermination pendant un temps indéfini.

La protection cathodique peut être utilisée en pratique pour protéger les métaux tels que l'acier, le cuivre, le plomb, le laiton et l'aluminium contre la corrosion dans tous les sols et pratiquement dans tous les milieux aqueux.

2. Protection anodique :

Certains métaux tels que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégés efficacement en les plaçant en anode et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique. La protection anodique a trouvé une application dans la protection des réservoirs contenant en particulier de l'acide sulfurique mais la méthode est applicable à d'autres acides.

→ Protection par les inhibiteurs :

L'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux.

On appelle inhibiteur de corrosion toute substance qui, ajoutée en très petite quantité dans le réactif corrosif, permet de diminuer ou d'annuler son agressivité vis-à-vis du métal. Elle ne modifie donc pratiquement pas la nature ni la concentration du milieu.

Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature. On peut définir plusieurs mode principaux.

a. Formation d'un produit insoluble :

La précipitation d'un produit peut se faire sur les anodes des piles locales, sur les cathodes ou à la fois sur les anodes et les cathodes.

b. Formation d'un film d'oxyde sur le métal :

Les chromates et les nitrites, par exemple, déterminent sur le fer ou les aciers la formation d'un film d'oxyde dont l'épaisseur est de 30 à 120 fois plus grande que celle du film d'oxyde formé spontanément à l'aire.

c. Adsorption :

C'est le mode d'action essentiel des inhibiteurs organique. Cette adsorption peut résulter de l'existence de forces de Van der Waals entre l'inhibiteur et le métal. Il s'agit alors d'une adsorption physique. Il peut également s'agir d'une chimisorption s'il y a une affinité chimique entre les deux partenaires. Les deux types d'adsorption peuvent intervenir en même temps.

Il est vrai semblable que l'action inhibitrice des composés organique est due à la formation d'une couche mono-moléculaire à la surface du métal. Elle peut présenter un caractère anodique, cathodique ou mixte.

II. Base de schiff :**➤ Introduction :**

Les imines « azométhine » connaissent actuellement un développement considérable en chimie thérapeutique et en chimie des polymères. La fonction imine est une fonction plus simple de formule générale $[R_1, R_2C=NR_3]$. Les premières synthèses de ce type de composés « imine » ont été réalisées en 1864 par Schiff [19]. Ils sont obtenus par condensation d'une amine primaire avec un aldéhyde ou une cétone. À cause de cette réactivité les imines sont utilisés pour détecter la présence d'un groupement carbonyle dans un composé, et pour former les dérivés cristallins des composés carbonylés c'est une application importante [20].

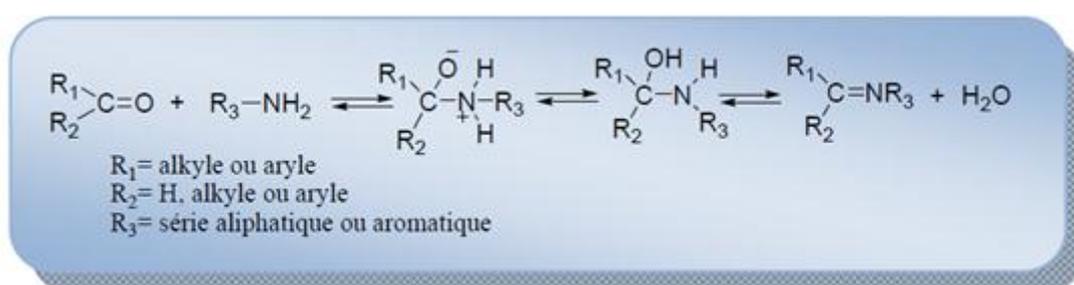


Figure 2 : La réaction de formation des imines

➤ *Application des bases de schiff :*

Grâce à leurs importances dans la vie humaine, les bases de schiff sont exploités dans divers domaines, parmi lesquels on cite leurs utilisations dans :

- Le traitement de quelques maladies (accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau et les reins ou certaines formes de cancer).
- L'activité biologique (activité antifongique, antibactérienne).
- Dans le domaine d'optimisation le taux de décharge des batteries ainsi leur capacité.
- Dans le domaine de la chimie analytique (titrage, précipitation et séparation des métaux).
- l'oxydation catalytique des hydrocarbures qui sont diversifiés suivant la nature de fonction chimique des composés organiques, tel que l'oxydation des alcools, carboxylation des halogénures, oxydation des amines primaire, les phénols et les hydrocarbures [21].

Chapitre 2 :

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Méthodes et conditions expérimentales

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes intervenant lors de l'attaque du métal.

Parmi toutes les techniques, on a choisi la méthode gravimétrique car elle reflète au mieux le phénomène de la corrosion comme il est dans l'état réel.

1. Echantillons et solutions utilisés :

Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet inhibiteur d'un composé imine (base de Schiff) sur la corrosion d'acier doux dans un milieu acide hydrochlorique 1M Fig II.1

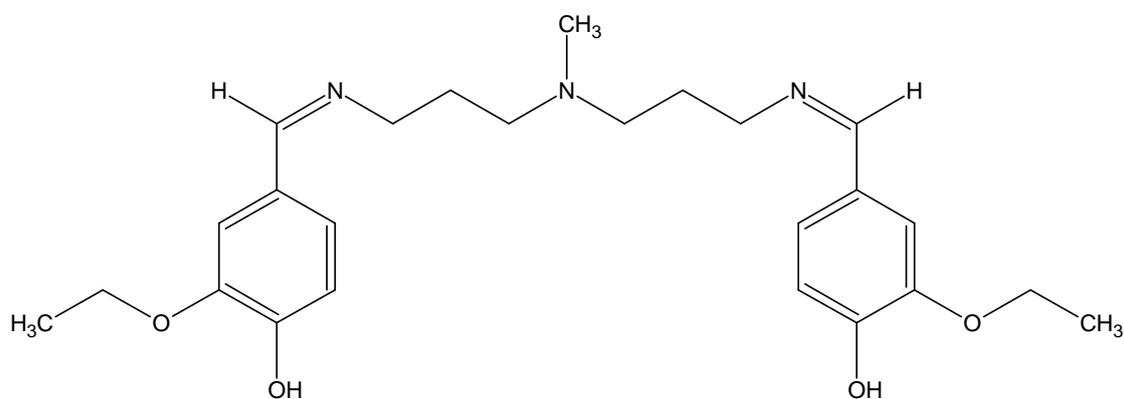


Fig II.1:3-[[1-[(E)-1-(4-aminophenyl)imino]ethyl]-4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-one (N)]

La composition en élément de l'acier doux utilisé lors de cette étude est précisée dans le tableau II.1.

Eléments	Cu	C	Si	P	Mn	Ni	S
% en masse	0,025	0.012	0.01	0.008	0.07	0.02	0.006
Eléments	Cr	N	O	Fe			
% en masse	0,015	0,042	0,072	Reste			

Tab.II.1 : composition chimique de l'acier doux.

Les échantillons d'acier doux sont préparés avant immersion dans les solutions, par un polissage au papier abrasif jusqu'au grain 1500, puis ils sont rincés à l'eau distillée et séchés à l'air chaud.

La concentration en acide chlorhydrique est tenue à 1 mol/l, obtenue par dilution de l'acide concentré ; $d = 1,19$ et 37% en poids de marque Riedel de Haen avec l'eau distillée.

2. Méthode d'études expérimentales :

L'utilisation des méthodes électrochimiques est indispensable pour approcher le phénomène de corrosion et reconnaître ses mécanismes. Toutefois, la méthode gravimétrique qui est d'une mise en œuvre facile et qui garde l'avantage de permettre une mesure directe reste une méthode de base.

C'est une méthode ancienne qui constitue une mesure directe de la vitesse moyenne de corrosion. Cependant, sa reproductibilité n'est pas toujours appréciable, car son emploi impose les conditions d'une dissolution générale et l'absence de la formation d'une couche épaisse au cours de la corrosion

ou de son inhibition, ce qui peut en limiter l'emploi. Sa mise en œuvre est relativement simple et ne nécessite pas un appareillage compliqué.

Toutefois, cette méthode ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Elle consiste à mesurer la perte de masse Δm des échantillons de surface S pendant le temps d'immersion, t , de l'échantillon dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion est donnée par la relation:

$$W = \Delta m / S.t \quad (1)$$

Où :

Δm : la perte de masse exprimée en mg ;

t : le temps de l'immersion en heure ;

S : surface de l'échantillon en cm^2 .

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

$$E(\%) = \frac{W - W_{inh}}{W} \times 100 \quad (2)$$

Où W et W_{inh} sont les vitesses de corrosion respectivement en absence et en présence de l'inhibiteur.

Les échantillons d'acier doux utilisés qui sont sous forme carrée de dimensions 1 cm x 1 cm, sont immergés verticalement en position inclinée dans la solution corrosive en absence d'agitation. A la fin de l'expérience, les produits de corrosion sont éliminés et les échantillons sont à nouveau pesés.

L'inconvénient principal de cette méthode réside dans la difficulté devant laquelle on se trouve souvent pour éliminer complètement les produits de corrosion sans enlever le métal non attaqué.

II. Effet de l'addition de la base de Schiff sur le comportement à la corrosion de l'acier doux en milieu acide :

1. Introduction :

Plusieurs études déjà entreprises sur la corrosion du fer en milieu acide par des composés organiques contenant un hétérocycle ont donné des résultats très satisfaisants [22], Ce qui nous a fortement incité à tester l'effet inhibiteur de notre composé qui contient des hétéroatomes (O,N) ainsi que des cycles aromatiques sur l'acier doux en milieu acide HCl (1M).

2- Etude gravimétrique :

L'étude de l'action inhibitrice du composé étudié sur la corrosion de l'acier par gravimétrie est effectuée sur des échantillons de forme carrée de dimension 1 cm x 1 cm. immergés dans 100 cm³ d'une solution HCl (1M), en absence et en présence de l'inhibiteur pendant des différent durée et à plusieurs température allons de 30 à 80°C. L'efficacité inhibitrice est évaluée par l'intermédiaire de la mesure de la vitesse de corrosion en utilisant la relation 2.

Le tableau **II.2** rassemble les valeurs de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice pour les différentes concentrations du composé étudié

Composé	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	E %
HCl	1M	0.3828	-
Inhibiteur	10 ⁻⁶ M	0.1447	62.18
	10 ⁻⁵ M	0.0739	80.66
	5.10 ⁻⁵ M	0.0467	87.80
	10 ⁻⁴ M	0.0332	91.30
	5.10 ⁻⁴ M	0.0306	92.06
	10 ⁻³ M	0.00759	98.01

Tab II.2 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C, temps d'immersion=6h).

Les résultats de l'étude gravimétrique portée au tableau **II.2** permettent de remarquer que, l'addition de base de schiff s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion ; cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration en inhibiteur est élevée.

3. . *Influence du temps d'immersion:*

Le tableau II.3 regroupe les différents résultats obtenus après 1h d'immersion de la base de Schiff dans HCl 1M et a 30 °C

Composé	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	E %
HCl	1M	0.32	-
Inhibiteur	10 ⁻⁶ M	0.126	61.41
	10 ⁻⁵ M	0.102	68.7
	5.10 ⁻⁵ M	0.094	71.4
	10 ⁻⁴ M	0.093	71.59
	5.10 ⁻⁴ M	0.0715	78.27
	10 ⁻³ M	0.0778	76.35

Tab II.3 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C,t=1h).

Le tableau II.4 regroupe les différents résultats obtenus après 2h d'immersion de la base de Schiff dans HCl 1M et a 30 °C

Composé	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	E %
HCl	1M	0.802	-
Inhibiteur	10 ⁻⁶ M	0.101	87.43
	10 ⁻⁵ M	0.108	86.59
	5.10 ⁻⁵ M	0.0907	88.7
	10 ⁻⁴ M	0.0634	92.10
	5.10 ⁻⁴ M	0.0558	93.05
	10 ⁻³ M ³	0.0424	92.06

Tab II.4 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C,t=2h).

Le tableau II.5 regroupe les différents résultats obtenus après 3h d'immersion de la base de Schiff dans HCl 1M et a 30 °C

Composé	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	E %
HCl	1M	4.16	-
Inhibiteur	10 ⁻⁶ M	2.16	48.02
	10 ⁻⁵ M	2.13	48.89
	5.10 ⁻⁵ M	0.1129	97.27
	10 ⁻⁴ M	0.0978	97.65
	5.10 ⁻⁴ M	0.0853	97.95
	10 ⁻³ M	0.0747	98.21

Tab II.5 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C,t=3h).

Le tableau II.6 regroupe les différents résultats obtenus après 4h d'immersion de la base de Schiff dans HCl 1M et a 30 °C

Composé	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	E %
HCl	1M	0.547	-
Inhibiteur	10 ⁻⁶ M	0.270	50.62
	10 ⁻⁵ M	0.152	72.18
	5.10 ⁻⁵ M	0.0342	99.38
	10 ⁻⁴ M	0.0287	99.47
	5.10 ⁻⁴ M	0.0375	99.31
	10 ⁻³ M ⁻³	0.0365	99.33

Tab II.6 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C,t=4h).

Le tableau II.7 regroupe les différents résultats obtenus après 5h d'immersion de la base de Schiff dans HCl 1M et a 30 °C

Composé	Concentration (mol/L)	Vitesse de corrosion W (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	E %
HCl	1M	0.995	-
Inhibiteur	10 ⁻⁶ M	0.99	47.24
	10 ⁻⁵ M	0.193	80.61
	5.10 ⁻⁵ M	0.0614	93.83
	10 ⁻⁴ M	0.0481	95.17
	5.10 ⁻⁴ M	0.0427	95.70
	10 ⁻³ M	0.0228	97.71

Tab II.7 : Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices de notre composé à différentes concentrations dans HCl (1M) (T= 30°C,t=5h).

les résultats trouvés nous ont permis de tracer l'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice de la base de Schiff en fonction de la concentration à différents temps d'immersion, figure II.2 et figure II.3.

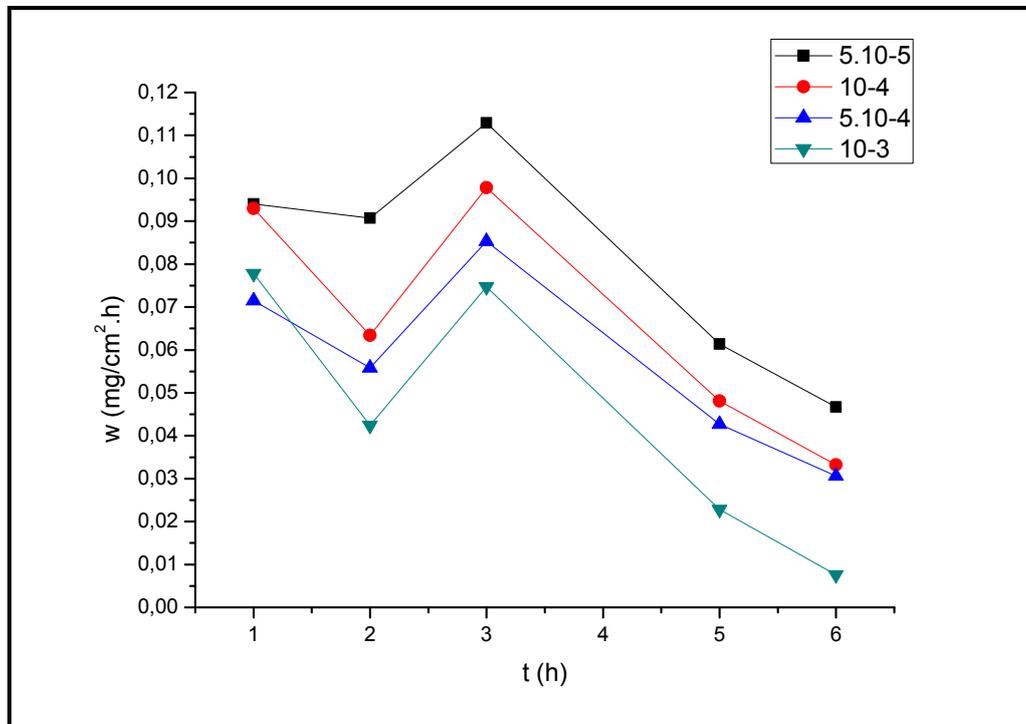


Fig II.2 :Variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion à différentes concentrations en inhibiteur .

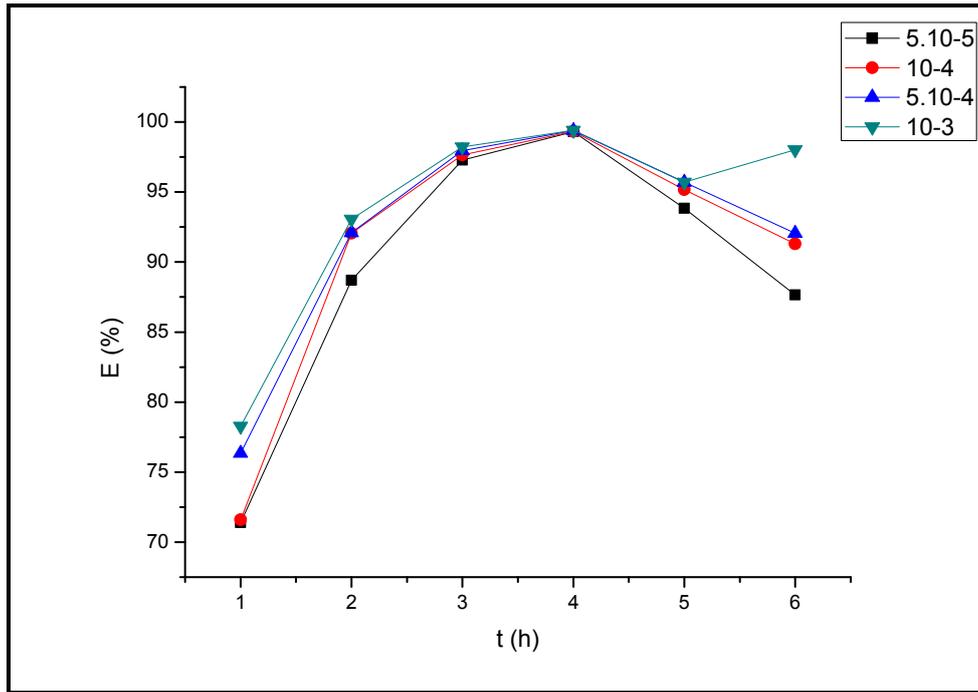


Fig II.3 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion à différentes concentrations en inhibiteur

La figure II.3 montre que le temps d'immersion de 4h représente un temps optimal et ceci pour les différentes concentrations de la base de Schiff étudiée. De plus, on constate un pseudo palier à partir de 3h . Ce temps a été choisi pour le reste de l'étude.

4. Effet de la température:

La température est considérée, dans la littérature, parmi les facteurs les plus influents sur la corrosion. Dans une très grande majorité des cas, l'immersion d'un matériau dans une solution agressive aux hautes températures se traduit par une dégradation sensiblement homogène sur toute la surface du matériau.

Compte tenu de l'importance de ce facteur, nous avons effectué des tests de perte de masse de l'acier dans l'acide HCl 1M sans et avec l'addition de notre inhibiteur, dans une gamme de températures comprises entre 303-333K. Ceci pour une durée d'immersion de 3 heures.

Composé	Temperature (K)	W (mg/cm ² .h)	%E	θ
HCl (1M)	303	4.16	-	-
	313	1.453	-	-
	323	1.877	-	-
	333	2.57	-	-
Inhibiteur 10 ⁻³ M	303	0.0747	98.21	0.9821
	313	0.083	99.43	0.9943
	323	0.157	99.4	0.994
	333	0.146	97.16	0.9716

Tab II.8 Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie aux différentes températures à 10⁻³ M de la base de Schiff étudiée.

Le Tableau II.8 : regroupe les résultats de la vitesse de la corrosion et l'efficacité inhibitrice de notre composé imine par rapport à la température. Les résultats de ce tableau montrent que l'augmentation de la température est en gros accompagnée par à une augmentation de l'efficacité inhibitrice. Toutefois, on constate une légère diminution à 333 K. Ce comportement peut être attribué au fait que la température modifie l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus d'adsorption, ce qui augmente le pouvoir inhibiteur de la molécule.

Le tableau II.9 est relatif aux différents résultats trouvés à différentes concentrations de l'inhibiteur.

T(K)	W(mg/cm ² .h)			
	5.10 ⁻⁵ M	10 ⁻⁴ M	5.10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M
303	0,1129	0,0978	0,0853	0,0747
313	0,105	0,09	0,0853	0,083
323	0,2	0,215	0,163	0,157
333	0,228	0,238	0,174	0,146

Tab II.9 : Vitesses de corrosion obtenues par gravimétrie à diverses températures et à différentes concentrations de la base de Schiff.

Les résultats du tableau II.9 nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de la base de Schiff étudiée et ceci à différentes concentrations et températures, tableau II.10.

T(K)	E(%)			
	5.10 ⁻⁵ M	10 ⁻⁴ M	5.10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M
303	97,27	97,65	97,95	98,21
313	99,28	99,38	99,42	99,43
323	99,31	99,4	99,44	99,4
333	92,07	94,11	95,32	97,16

Tab II.10 : l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie aux différentes températures à différentes concentrations de notre composé base de Schiff.

le tableau II.10 nous permet de confirmer la tendance observée pour une concentration de 10^{-3} M, c'est-à-dire une augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 323 K suivie d'une diminution à 333 K. Cette dernière température semble être le seuil à partir duquel l'inhibiteur devient instable.

III. Isothermes d'adsorption :

Le tracé de la variation du rapport C/θ en fonction de la concentration de notre composé base de schiff à différentes températures sont des droites avec des coefficients de corrélation hautement significatifs ($R^2 = 0.99$) (Fig. II.4.1-II.4.4). Ce comportement suggère que l'adsorption de la base de Schiff sur la surface de l'acier doux se fait selon le modèle de Langmuir d'équation:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

Où

- C est la concentration de l'inhibiteur (g/l);
- K est la constante de l'équilibre d'adsorption;
- θ est le taux de recouvrement de la surface ($\theta = E\% / 100$).

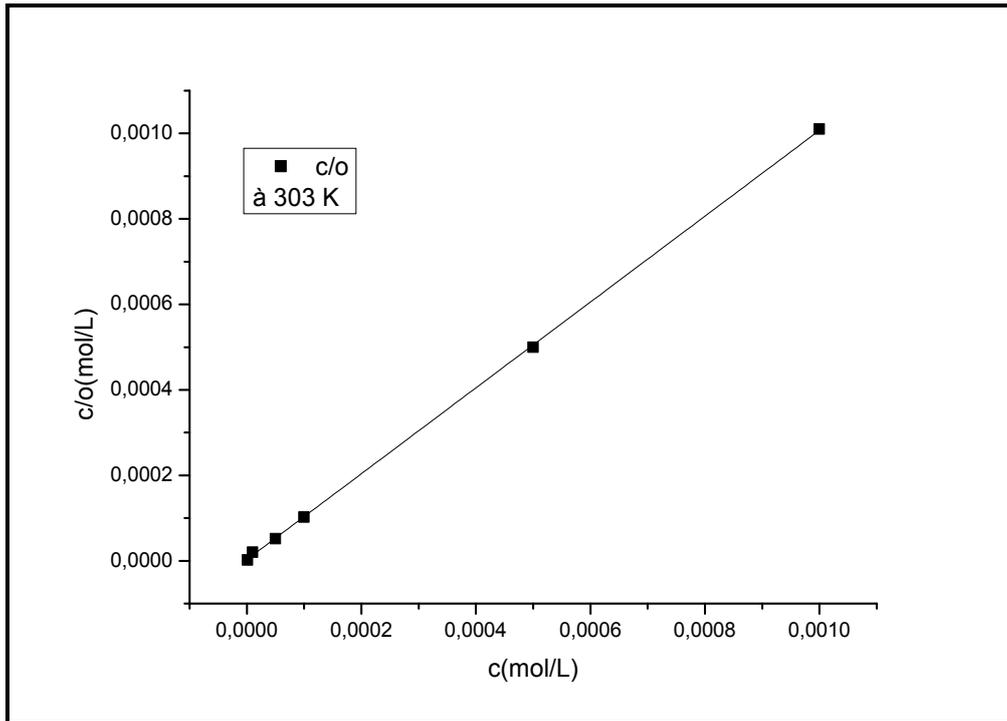


Fig II.4.1 : modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à T=303 K

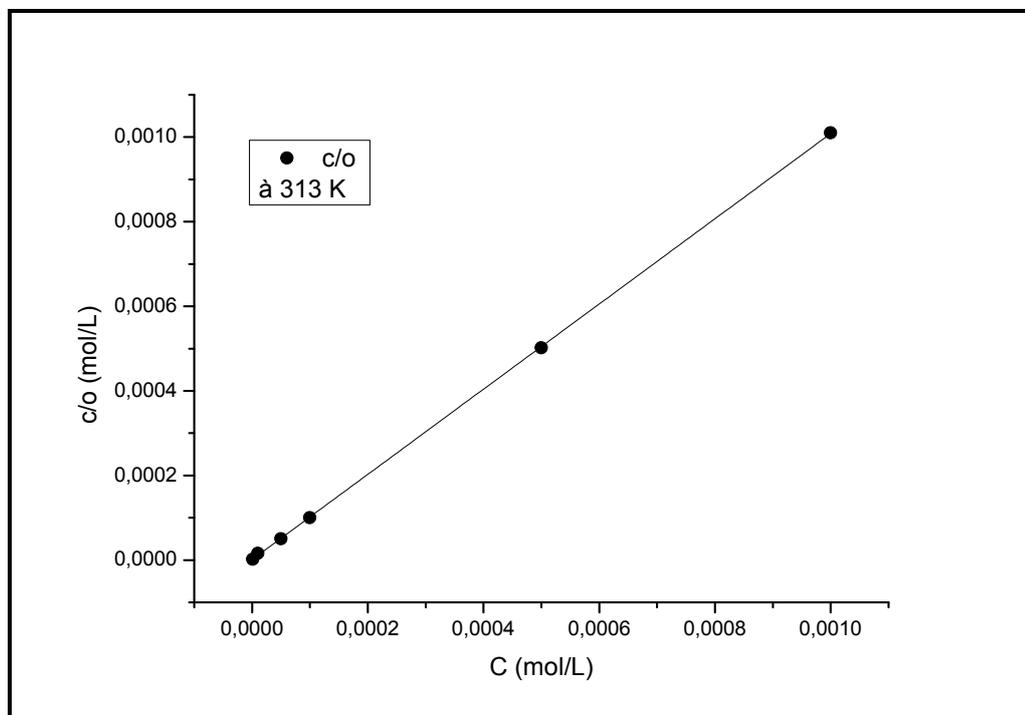


Fig II.4.2 : modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à T=313 K

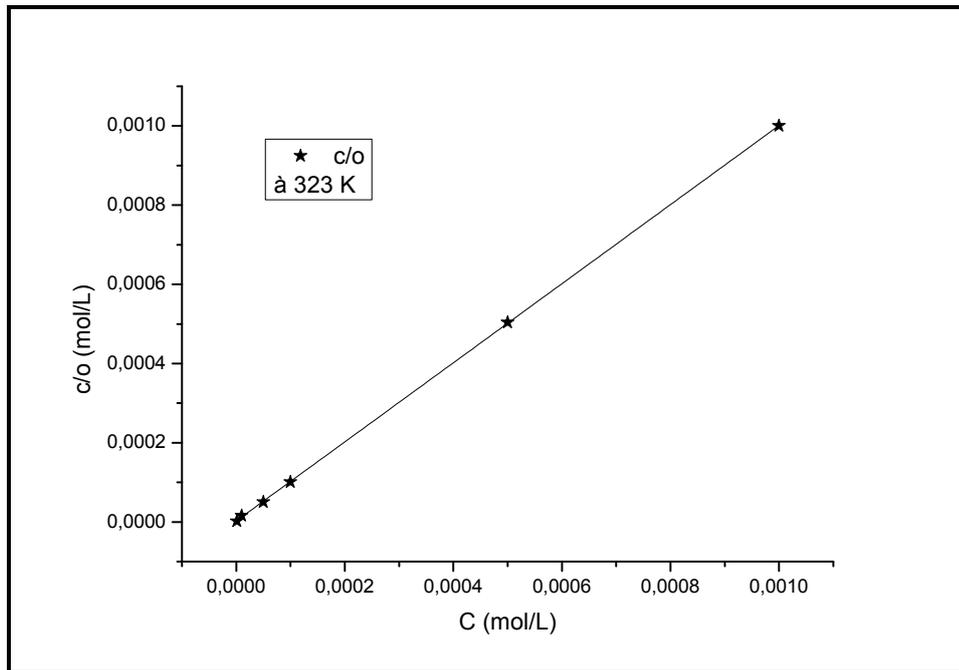


Fig II.4.3 : : modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à $T=323\text{ K}$

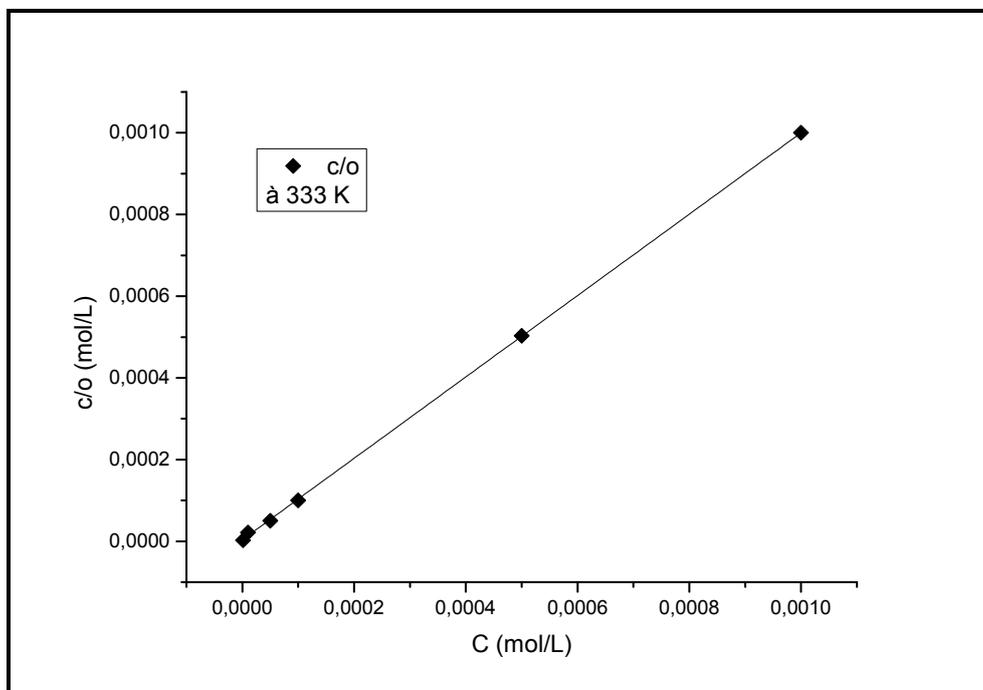


Fig II.4.4 : : modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à $T=333\text{ K}$

1. Calcul des fonctions thermodynamiques :

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption, surtout ΔG_{ads}^0 peuvent fournir des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion.

■ Calcul de ΔG_{ads}^0 :

À 30 °c , le fitting de la droite de la figure II.6.1 donne la relation :

$$\frac{c}{\theta} = 2.944 \cdot 10^{-6} + 1.00434 \cdot c$$

Nous constatons que l'isotherme de Langmuir est vérifiée (pente ≈ 1)

La valeur du coefficient d'adsorption est obtenue en extrapolant la droite à l'axe C/ θ est $K=1/2.944 \cdot 10^{-6} = 3.396 \cdot 10^5$ L/mol.

Ainsi l'enthalpie libre d'adsorption peut être utilisé en utilisant l'équation :

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \cdot \ln(55,5 \cdot K) \quad (3)$$

La valeur trouvée est :

$$\Delta G_{\text{ads}} = -42.197 \text{ kJ/mol}$$

On a effectué le même calcul pour les autres températures. Les résultats sont donnés dans le tableau II.11

T(K)	303	313	323	333
1/K(mol/L)	$2.944 \cdot 10^{-6}$	$1.131 \cdot 10^{-6}$	$2.525 \cdot 10^{-6}$	$3.732 \cdot 10^{-6}$
Pente	1.0043	1.0072	0.9984	0.9964
ΔG_{ads} (kJ/mol)	-42.197	-46.071	-45.399	-45.713
$ \Delta G_{\text{ads}} > 40 \text{ KJ/mol} \rightarrow \text{chimisorption}$				

Tab II.11 : l'enthalpie libre d'adsorption a différentes températures

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 indique que le phénomène d'adsorption est spontané et que la couche adsorbée sur la surface est stable , soulignons que les valeurs absolues de ΔG_{ads}^0 , voisines de 20 kJ/mol ou inférieures, sont liées a l'adsorption physique, tandis que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures témoignent de l'existence de la chimisorption [23.24].

Les valeurs absolues de ΔG_{ads}^0 calculées sont supérieures à 40 kJ/mol montrant que cet inhibiteur s'adsorbe chimiquement sur la surface métallique et ceci pour les différentes températures étudiées.

D'autre part, on sait que :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Donc en traçant ΔG_{ads}^0 en fonction de T, on peut déterminer la variation d'enthalpie libre ΔH_{ads}^0 et la variation d'entropie d'adsorption ΔS_{ads}^0

La figure II.5 représente l'évolution de ΔG_{ads}^0 en fonction de T :

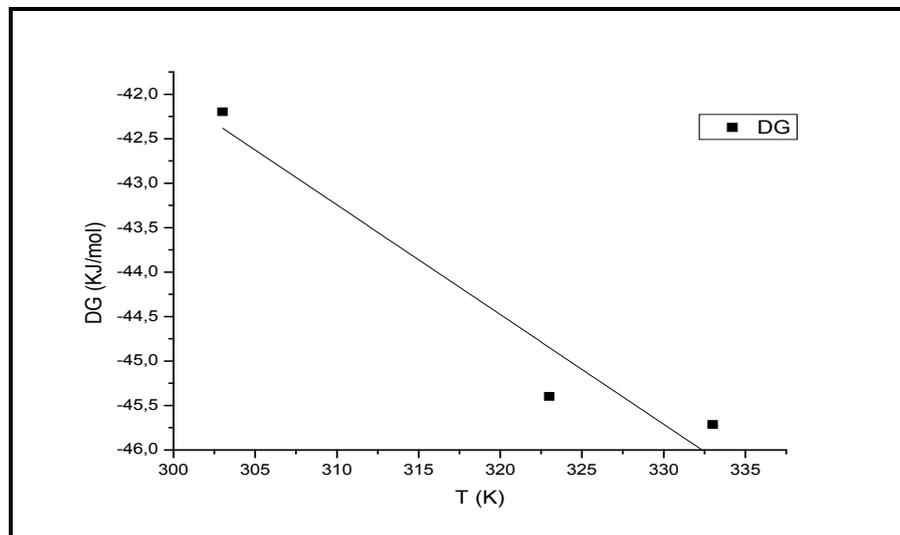


Fig II.5 : l'enthalpie libre d'adsorption à différentes températures.

■ Calcul de ΔH et ΔS :

les valeurs trouvées sont

$$\Delta S_{\text{ads}}^0 = 123 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_{\text{ads}}^0 = -5 \text{ kJ/mol}$$

La valeur négative de ΔH_{ads}^0 montre que le processus d'adsorption est exothermique, et que l'adsorption est accompagnée par une augmentation du désordre ($\Delta S_{\text{ads}}^0 > 0$).

IV. Energie d'activation du processus de dissolution :

L'énergie d'activation est déterminée à partir de l'équation d'Arrhenius suivante :

$$W = k.exp(-Ea/RT) \quad (5)$$

Où :

- Ea : énergie d'activation ;
- R : constante de gaz parfait ;
- T : température en Kelvin ;
- k : constante,

la figure II.6 illustre l'évolution de la variation de la vitesse de corrosion $\ln(W)$ en fonction de l'inverse de la température exprimé en Kelvin. Est ceci pour différentes concentration en inhibiteur.

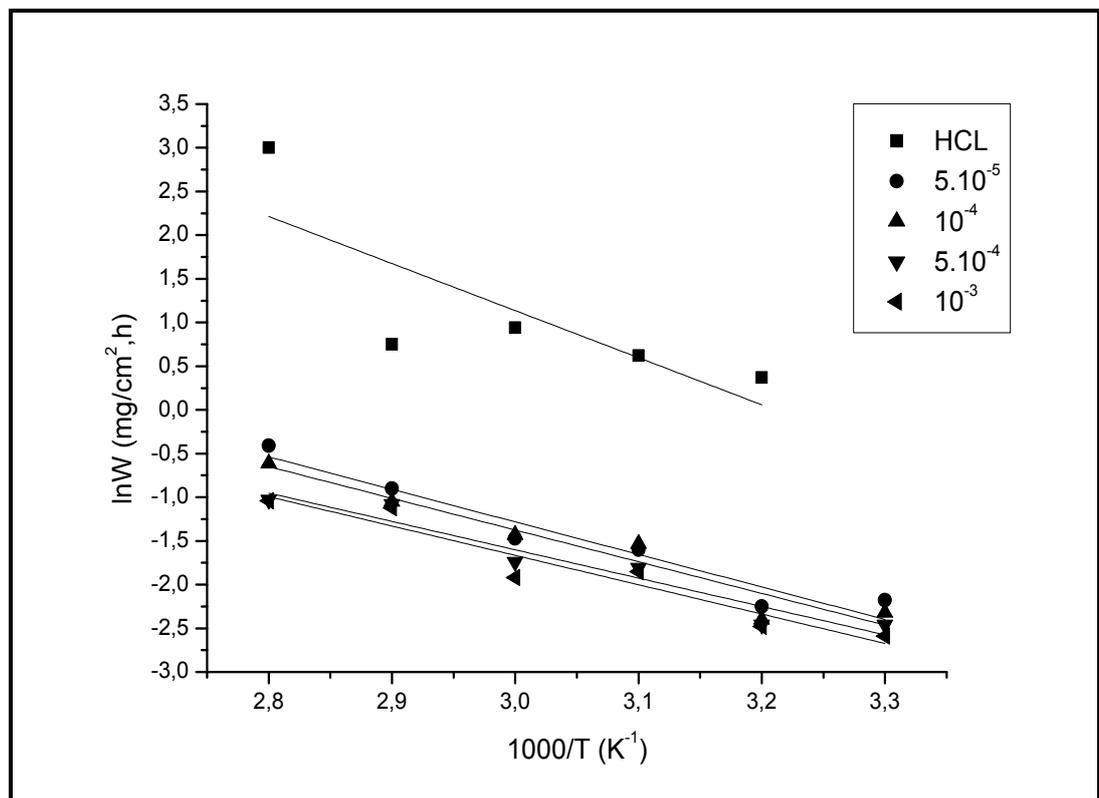


Fig II.6: droites d'Arrhenius sans et avec addition de différentes concentration du base de schiff.

Nous remarquons qu'en présence de l'inhibiteur « base de schiff » à différentes concentrations, les courbes $\ln(W)=f(1000/T)$ sont des droites.

En utilisant l'équation d'Arrhenius nous avons pu déterminer les énergie d'activation correspondant à chaque concentration.

Les énergies d'activation calculées sont données dans le tableau II.12

C(mol/L)	Hcl	5.10^{-5}	10^{-4}	5.10^{-4}	10^{-3}
Ea(kJ/mol)	44.8	31	30.17	27	28

Tab II.12 : L'énergie d'activation pour l'acier doux dans HCl 1m sans et avec ajout de l'inhibiteur à différents concentrations.

D'après ce tableau nous constatant que l'énergie d'activation diminue en présence de l'inhibiteur. Ceci nous amène à suggérer, en partant de la classification proposée par Radovico [25], que l'inhibiteur étudié est de classe 2 ($E_{ai} < E_a$) et agit par chimisorption, ce qui est en bon accord avec les résultats trouvée a partir des isothermes d'adsorptions.

Nous pouvons déterminer l'enthalpie de dissolution en utilisant la relation :

$$\ln(W_{cor}/T) = k - \Delta H / R.T \quad (6)$$

Les variations de $\ln(W_{cor}/T)$ pour différentes concentrations d'inhibiteur en fonction de l'inverse de la température sont des droites (figure II.7)

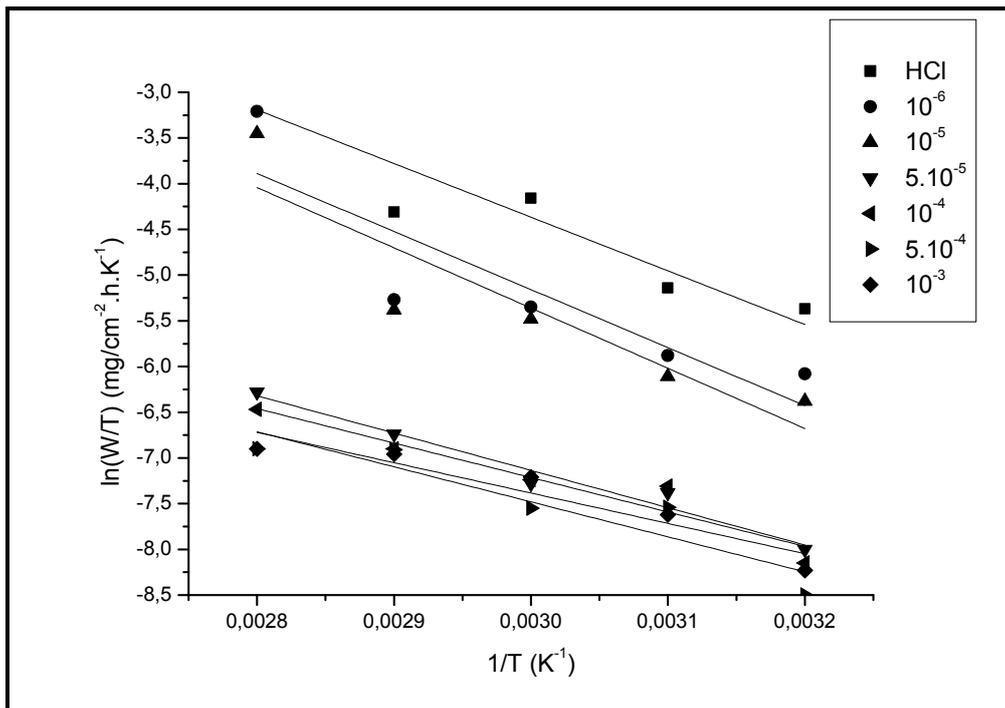


Fig II.7: Variation de $\ln(W/T)$ en fonction de $1/T$ de l'acier doux en milieu HCl 1M sans et avec le base de schiff à différentes concentrations.

Les valeur de ΔH à différentes concentrations sont donnée dans le tableau II.13.

C(mol/L)	HCl	10^{-6} M	10^{-5} M	5.10^{-5} M	10^{-4} M	5.10^{-4} M	10^{-3} M
$\Delta H(\text{kJ/mol})$	48.8	52.8	55.62	33.92	31.34	31.84	27.60

Tab II.13 : l'enthalpie ΔH avec et sans inhibiteur.

les valeurs positive d'enthalpie indique la nature endothermique de processus de dissolution de l'acier doux en absence et en présence de l'inhibiteur .

Vérifiant la relation thermodynamique comme entre E_a et ΔH_0^a :

$$E_a - \Delta H_a^\circ = RT$$

Conclusion

- L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par un composé imine a été effectuée par la technique de gravimétrie. Les résultats obtenus montrent que cette molécule possède un pouvoir inhibiteur remarquable.
- L'étude de l'effet de la température révèle que l'efficacité d'inhibition augmente globalement avec la température et l'énergie d'activation est modifiée par la présence de notre composé base de schiff; cette modification peut être attribuée à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier.
- D'après les données thermodynamiques, nous avons constaté que l'inhibition de la corrosion de l'acier par ce composé base de schiff est le résultat de leur adsorption par le processus de chemisorption sur la surface d'acier. Cette molécule s'adsorbe sur la surface métallique en formant une couche protectrice, obéissante à l'isotherme de Langmuir.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B.Mernari, H.Elattari, M.Traisnel, F.Bentiss, et M.Lagrenée, *Corros.Sci.*40 (1998) 391.
- [2] M.Lebrini, F.Bentiss, H.Vezin, M.Lagrenée, *Corros.Sci.*, 48 (2006) 1279.
- [3] S.A.A.El-Maksound, A.A.El-Shafei, A.S.Fouda, *Mater.Wissen. Werkst. Tech.* 28 (1997) 439.
- [4] L.Elkadi, B.Mernari, M.Traisnel, F.Bentiss, M.Lagrenée, *Corros.Sci.*42 (2000) 703.
- [5] M.Ajmal, J.Rawat, M.A.Quraishi, *Anti-Corr. Meth. Mater.*45 (1998) 419.
- [6] A.Sk.Ali, M.T.Saeed, *Polymer*, 42 (2001) 2785.
- [7] M.A.Ameer, E.Khamis, G.Al-Senani, *J.Appl. Electrochem.*32 (2002) 149.
- [8] E.Lazarova, G.Petkova, R.Raicheff, G.Neykov, *J.Appl. Electrochem.*32 (2002) 1355.
- [9] M.A.Quraishi, R.Sardar, *J.Appl. Electrochem.*33 (2003) 1163.
- [10] A.A.Hermas, M.S.Morad, M.H.Wahdan, *J.Appl. Electrochem.*34 (2004) 95.
- [11] K.F.Khaled, K.B.Samardzija, N.Hackerman, *J.Appl. Electrochem.*34 (2004) 697.
- [12] V.N.Dolinkin, M.A.Korshunov et V.I.Maksimova, *Uch.Zap.Yaroslva. Tekhnol.Inst.* 9.160-8 (1966).CA 71.52680g.
- [13] V.F.Negreev, A.M.Kyazimov et N.N.Kyazimova. *Mater-NauchTekh.Soveshch.ZashchKorroz. OborudovanyiaNeft. Gazov.Skvazhin. Baku.* 1964,23-32. Pub.1967.CA68.62022W.
- [14] N.G.Chen, R.R.Boyarskaya, N.N.Kurando et E.A.Voitkovskaya, *Tekhnol. Organ.Proizvod.*, N°3,77-9 (1969). CA66.107295q.
- [15] V.Vasantasree et T.L.Rama Char. *J.Electrochem. Soc.*, 15, N°3, 71-4(1966). CA66, 5334p.
- [16] F.Mansfeld, M.W.Kending, et S.Tsai, *Corrosion*, 37 (1981) 301.
- [17] M.Fontana, *corrosion engineering*, 3rd edition, McGraw Hill International Edition, New York, (1987)556.
- [18] D. LANDOLT, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux)*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993) 165-205.

[19] Strecker, A; Justus Liebigsann. 1850, chem 75, 27–45.

[20] Bruneton, J ; pharmacognosie, phytochimie et plantes médicinales. La Voisier Tec Et Doc, Paris. 2ème Edition. 1993.

[21] Kheniche, A ; Synthèse et caractérisation de ligands et complexes des manganèse (ii)- bases de schiff pentadentates du type n,n'-bis(3-minopropyle) salicyldiiminato études des propriétés electrocatalytiques de complexes de manganèse en présence d'oxygène moléculaire .mémoire de magister université mohamed boudiaf m'sila .

[22] mémoire de magister univ de setif (youcef bellal et al , de saadounesouhila) Ashassisorkhabi et al (applied surface science) , s chira et al(international journal of electrochemical science)

[23] F.M donahue, K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 112, (1965) 886.

[24] E. Kamis, F. Belluci, R.M. Iatani, El-Ashry, Corrosion, 47, (1991) 677

[25] O. Radovico, Proc. 7th European symposium on corrosion inhibitors, ann. Univ Ferrara, Italy, (1990) 330 .