

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Intitulé :

**Investigation électrochimique d'un complexe d'oxovanadium base
de Schiff : Efficacité inhibitrice**

Présenté par :

AOUKLI Manel & BOUBAKEUR Ourida

Soutenu le : 22/06/2023

Devant le jury:

<u>Président :</u>	Mr Farid TENNAH	MCB	Université de Bordj Bou Arréridj
<u>Encadreur :</u>	M ^{me} Meriem HAMPLA	MCB	Université de Bordj Bou Arréridj
<u>Co-encadreur :</u>	M ^{me} Moufida MERZOUGUI	MCB	Université de Bordj Bou Arreridj
<u>Examineur :</u>	M ^{me} Farida BOUNAB	MAA	Université de Bordj Bou Arréridj

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Le grand remerciement revient à dieu qui m'a donné la force et le courage à réaliser et terminer ce modeste travail.

*Nous voudrions adresser nos sincères remerciements à notre encadreur de mémoire, **Madame HAMLA Meriem**, maitre de conférence à l'université de Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj qui nous a aidé, Conseillé et fortement orienté pour que ce mémoire puisse bien débiter et se terminer convenablement, et notre co-encadreur **Madame MERZOUGUI Moufida** maitre conférence à Université de Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, pour nous avoir conseillé, encourage et soutenu avec patience, ses conseils judicieux apportés tout au long de ce mémoire.*

*Nous adressons également nos sincères remerciements aux les membres de jury de soutenance, **monsieur F.TENNAH** maitre conférence à université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj qui a accepté de présider de ce jury.*

*Et également nos remerciements à **madame F.BOUNAB** maitre assistant à université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury de soutenance.*

*Nous tenons à remercier laboratoire d'électrochimie d'ingénierie moléculaire et de catalyse redox et **Mr Ait Maamar Slimane** ingénieure du laboratoire de chimie analytique et **Mr Mehoubi Fouad** ingénieure du laboratoire de chimie de l'environnement département génie des procédés, pour nous avoir aidé quand nous avions besoin de lui.*

Enfin, Merci également aux tous les enseignants du département SM et nos collègues de chimie des matériaux pour tous les bons moments passés.

Manel et Ourida

Je dédie ce modeste travail

A mes très chers parents ; deux personnes exceptionnelles qui, par leur amour, leur dévouement, leur patience et leur soutien inconditionnel m'ont permis d'arriver là où je suis.

A mon autre moitié et mon soutien, mon mari pour tout ce qu'il a fait pour améliorer ce travail.

A mes yeux, ma ange, ma très cher enfant Salah eddin.

A ma sœur Inas , mes frères Khaled et Ayman et Toufik, et ma deuxième famille.

A ma belle sœur Ibtissam

A mon binôme Boubakeur Ourida

A ceux que j'aime et qui m'aiment.

Manel

Dédicace

Tous d'abord je remercie Dieu qui m'a donné le courage pour arriver
à ce stade de fin d'étude.

Je dédie ce modeste travail A mes très chers parents :

Ma mère : pour ton soutien, tes prières et ton réconfort pendant toutes
ces années d'études. Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité,
de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie.

Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite.

Mon père : pour ta patience sans fin, ta compréhension et ton
encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as
toujours su m'apporter.

Mes chers sœurs Maliya , Samra et mes belles sœurs.

Je dédie spécialement à mes frères : Abd El halim, Eissa, Miloud , À
toute ma famille

à Romaissa et Amira

A mon binôme Aoukli Manel, à ma cousine Chaima belabaci .

Ourida

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Symbole	Signification	Unité
C	Concentration	(mg/l) ou (ppm)
β_a	Coefficient de TAFEL anodique	V/décade
β_c	Coefficient de TAFEL cathodique	V/décade
α	Coefficient de transfert à l'anode	/
n	Nombre d'électrons	
i_{corr}	Densité du courant de corrosion	A/m ²
ΔE	Différence de potentiel	V
ΔI	Différence de densité de courant	A
EI	Efficacité inhibitrice	%
ΔG	Enthalpie libre	/
ΔG^*	Enthalpie libre d'activation	/
K_{ads}	Constante d'équilibre du processus d'adsorption	/
F	Fréquence	Hz
R	Constante des gaz parfait	/
Z	Impédance	Ohm.cm ²
E_{corr}	Potentiel de corrosion	V/ECS
E_0	Potentiel de charge nulle du métal	V/ECS
R_p	Résistance de polarisation	Ω .cm ²
C	Capacité	mF/cm ²
T	Température	K
t	Temps	Sec
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mm/an
S	Surface de l'électrode	cm ²

F	Constante de faraday	/
R	Constante des gaz parfait	/
Δm	Perte de masse	mg
M	Masse molaire du métal	g/mol
Θ	angle	D egré
η_a	surtension anodique	V
η_c	Surtension cathodique	V
Vo	Vanadium	
DMF	diméthylformamide	
HCl	Acide chlorhydrique	
LiCl₂	Chlorure de lithium	
MeOH	Méthanol	
(C₂H₅)₂O	Ether éthylique	
C	Carbone	
S	Sulfure	
P	Phosphore	
Si	silicium	
CE	contre électrode	
ET	électrode de travail	
ER	électrode de référence	
ECS	Electrode au calomel saturé	
mV/ECS	Millivolt / électrode de référence au calomel saturé	
mV/S	Millivolt /seconde	
mF/cm²	millifarad /centimètre carré	
ppm	partie par million.	
XC18	acier au carbone	

Liste des figures

Figure I.1	Exemple de corrosion	03
Figure I.2	Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	06
Figure I.3	Exemples de prévention contre la corrosion	07
Figure I.4	Représentation Ortep de la structure générale du complexe d'oxovanadium, Merzougui	12
Figure II.1	Acier XC18	15
Figure II.2	Machine de polissage mécanique	16
Figure II.3	Papier de polissage	16
Figure II.4	Montage a reflux	17
Figure II.5	Voltalab (PGZ 301)	18
Figure II.6	Montage a trois Électrodes	19
Figure II.7	Montage a trois Électrodes : a) Electrode de référence b) Electrode auxiliaire c) Electrode de travail	19
Figure II.8	Principe de la chromatographie sur couche mince	20
Figure II.9	Appareil de Conductivité Meter Lap CDM-021.	21
Figure II.10	Principe de spectrophotométrie UV-Visible	22
Figure II.11	Principe de spectroscopie infrarouge	24
Figure II.12	Spectre de RMN	25
Figure II.13	Courbes théoriques $E_{OCP} = f(t)$.	27
Figure II.14	Courbe de polarisation	27
Figure II.15	Représentation schématique d'une courbe courant – potentiel.	28
Figure II.16	Grandeurs expérimentales mesurées par voltamétrie cyclique	34
Figure II.17	Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.	35
Figure II.18	Représentation de Nyquist d'une impédance électrochimique dans le cas d'un processus de transfert de charge et le circuit électrique équivalent	36
Figure III.1	Réaction de synthèse du ligand basse de Schiff H ₂ L	37
Figure III.2	Réaction de synthèse du complexe d'oxovanadium VOL	38
Figure III.3	Spectre IR dans KBr du ligand H ₂ L	40
Figure III.4	Spectre IR dans KBr du complexe d'oxovanadium VOL et du ligand H ₂ L	41
Figure III.5	Spectres électroniques du ligand H ₂ L et du complexe VOL dans le DMF	43
Figure III.6	Structure proposée avec numérotation des protons du ligand H ₂ L	44
Figure III.7	Spectre RMN ¹ H (500MHz) de H ₂ L dans le CDCl ₃	45
Figure III.8	Spectre RMN ¹ H (500MHz) des protons aromatiques du ligand H ₂ L dans le CDCl ₃	45
Figure III.9	Spectres RMN - ¹³ C	46
Figure III.10	Perte de masse de complexe et ligand après 10 j	48

Figure III.11	La variation du potentiel en fonction du temps d'une électrode d'acier au carbone X18 dans une solution de HCl et complexe et ligand de différentes concentrations a) b) c)	49- 50
Figure III.12	Courbe de polarisation et tracé de la droite de Tafel dans les solutions de HCl avec le ligand et complexe à différents concentration a) $C=10^{-3}$ M b) $5 \cdot 10^{-4}$ M, c) $5 \cdot 10^{-5}$ M	52
Figure III.13	Voltampérogramme cyclique du $LiClO_4$ ($10^{-1}M$) / DMF, sous N_2 à 100 mV/s	53
Figure III.14	Voltamogramme cyclique du ligand H_2L (10^{-3} M) dans DMF/ $LiClO_4$ ($10^{-1}M$), sous azote	54
Figure III.15	Voltamogramme de complexe VOLTol ($10^{-3}M$) dans DMF/ $LiClO_4$ (10^{-1} M), sous azote	55
Figure III.16	Voltamogrammes cycliques de VO(IV)/VO(V) (10^{-3}) dans le DMF/ $LiClO_4$ (10^{-1}) sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage	56
Figure III.17	Evolution de potentiels E_c , ΔE et $E_{1/2}$ du complexe vanadium en fonction des vitesses de balayages, sous N_2	57
Figure III.18	Evolution des courants cathodiques I_c du complexe de d'oxo Vanadium en fonction des vitesses de balayage, sous N_2	58
Figure III.19	Circuit électrique équivalent de l'interface métal-électrolyte	59
Figure III.20	Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différente concentration de :a) complexe b) ligand	60

Liste des tableaux

Tableau II.1	Les propriétés physico-chimiques de ces solvants organiques	14
Tableau II.2	Composition chimique un acier doux (XC18) en %	15
Tableau III. 1	Paramètres physiques et chimiques du ligand H ₂ L et du complexe VOL	38
Tableau III.2	Principales bandes de vibration en IR du ligand H ₂ L et complexe VOL	42
Tableau III. 3	Longueurs d'onde d'absorption caractéristiques et coefficients d'extinction molaires des composés préparés	44
Tableau III.4	Taux de corrosion de l'acier dans une solution de Complexe concentration 10 ⁻³ , 5.10 ⁻⁴ , 5.10 ⁻⁵ M, durée 10 jours	47
Tableau III.5	Taux de corrosion de l'acier dans une solution de legand concentration 10 ⁻³ , 5.10 ⁻⁴ , 5.10 ⁻⁵ M, durée 10 jours:	48
Tableau III.6	Valeurs de E _{corr} et i _{corr} déterminées par la méthode de Tafel concentration E _{corr} i _{corr}	51
Tableau III. 7	Paramètres électrochimiques du complexe VOL	56
Tableau III.8	Valeurs de R ₁ , R ₂ et C (capacité) enlevées du diagramme d'impédance	61

	Introduction générale	1
	Chapitre I : Approche bibliographique	
	Introduction	2
I.1	Inhibiteurs de corrosion	2
I.1	Historique	3
I.2	Définition des inhibiteurs de corrosion	3
I.3	Nature des inhibiteurs	4
a)	Inhibiteurs organiques	4
b)	Inhibiteurs minéraux	4
I.4	Classification des inhibiteurs	4
a)	Inhibiteurs anodiques	4
b)	Inhibiteurs cathodiques	5
c)	Inhibiteurs mixtes	5
I.5	Lutte anticorrosion via les inhibiteurs	6
I.5.1	Généralités sur la corrosion	6
I.5.2	Prévention contre la corrosion	6
I.5.3	Inhibiteurs de corrosion	7
a)	Propriétés des inhibiteurs	7
b)	Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	8
c)	Mécanismes de protection de la surface métallique	8
d)	Comportements des inhibiteurs dans des milieux acides	8
I.6	Application des bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion	9
I.6.1	Bases de Schiff : Généralités et classifications	9
a)	Les bases de Schiff synthétiques	9
b)	Les bases de Schiff naturelles	10
I.6.2	Potentiel inhibiteur des ligands bases de Schiff	10
I.7	Complexes d'oxovanadium base de Schiff	11

Chapitre II. Méthodes d'analyse et conditions expérimentales

	Introduction	13
II. 1	Réactifs, solvants et Electrolyte	13
II.1.1	Réactifs	13
II.1.2	Solvants	13
II.1.3	Matériels et électrolyte	15
a)	Préparation de la surface	15
b)	Solution agressive	16
II. 2	Dispositifs expérimentaux	17
II.2.1	Dispositif de synthèse du ligand et du complexe	17
❖	Montage à reflux	17
II.2.2	Cellule électrochimique et électrode	18
a)	Électrode	19
II.3	Technique de caractérisation	20
II.3.1	Méthodes d'Analyse des structures des bases de Schiff	20
a)	Chromatographie sur couche mince (ccm)	20
b)	Conductivité molaire	20
II.3.2	Techniques spectroscopiques	21
a)	Ultraviolet Visible	21
b)	Infrarouge	24
c)	Résonance magnétique nucléaire (RMN)	25
II.4	Techniques Electrochimiques	26
II.4.1	Techniques stationnaires	26
a)	Suivi du potentiel en circuit ouvert	26
b)	Tracés des courbes de polarisation	27
c)	Voltampérométrie cyclique	33
II.4.2	Techniques transitoires	34
a)	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	34

Chapitre III : Résultats et discussions

	Introduction	37
III.1	Synthèse du ligand H ₂ L et du complexe d'oxovanadium VOL base de schiff	37
III.1.1	Synthèse du ligand base de Schiff H ₂ L	37
III.1.2	Synthèse du complexe d'oxovanadium VOL base de schiff	38
III.1.3	Chromatographie sur couche mince	39
III.1.4	Conductivité molaire	39
III.2	Caractérisation des produits préparés	39
III.2.1	Spectroscopie infrarouge (IR)	39
III.2.2	Spectroscopie d'absorption UV-VIS	42
III.2.3	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	44
III.2.4	Analyse par RMN ¹³ C	46
III.3	La technique de masse perdue	47
III.4	Méthodes stationnaires Electrochimique	49
III.4.1	Suivi du potentiel en circuit ouvert	49
III.4.2	Les courbes de polarisation de Tafel	51
III.4.3	Voltampérométrie cyclique	53
a)	Comportement électrochimique de l'électrolyte support	53
b)	Comportement électrochimique du ligand base de Schiff	54
c)	Comportement électrochimique du complexe d'oxovanadium base de Schiff	54
d)	Paramètres électrochimiques du complexe VOL	56
e)	Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels du complexe	57
f)	Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant du complexe	57

III.4.2	méthodes transitoires	58
a)	la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	58
	Conclusion général	63

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

La corrosion est un phénomène naturel qui peut causer des dommages considérables aux structures métalliques et aux équipements industriels, ce qui entraîne des coûts élevés pour les entreprises et les industries. C'est pourquoi, la lutte contre la corrosion est un enjeu majeur pour les entreprises et les chercheurs en science des matériaux. Parmi les méthodes utilisées pour prévenir la corrosion, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est une des plus courantes. Les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui, lorsqu'ils sont ajoutés à un milieu corrosif, réduisent la vitesse de corrosion de la surface métallique en formant une couche protectrice sur celle-ci [1].

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous intéressons à l'utilisation d'un complexe d'oxovanadium à base de Schiff comme inhibiteur de corrosion. Les ligands à base de Schiff sont des composés organiques qui contiennent un groupe fonctionnel azométhine ($-C=N-$) et qui peuvent être utilisés comme inhibiteurs de corrosion grâce à leur potentiel électrochimique et à leur capacité à former des complexes métalliques.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'efficacité inhibitrice du complexe d'oxovanadium à base de Schiff dans un milieu corrosif d'acide chlorhydrique. Cette étude permettra de mieux comprendre les mécanismes de protection de la surface métallique par ce complexe et d'évaluer son potentiel en tant qu'inhibiteur de corrosion.

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est réservé à une synthèse bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion, les applications des bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion, et le potentiel inhibitrice des ligands bases de Schiff.
- Dans le deuxième chapitre, nous parlons sur les principales techniques d'étude, les conditions expérimentales et les dispositifs expérimentales.
- Le troisième chapitre, discute les principaux résultats obtenus sur l'efficacité inhibitrice de complexe d'oxovanadium base de Schiff

En fin une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, parachève cette étude.

CHAPITRE I : APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons un aperçu bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion, leur classification, propriétés, mode d'action. Ensuite en parlerons sur les applications des bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion. Nous précisons à la fin le potentiel inhibitrice des ligands bases de Schiff.

I. Inhibiteurs de corrosion**I.1 Historique**

La corrosion est un phénomène naturel qui affecte les métaux et leurs alliages dans leur environnement. Elle est caractérisée par une réaction électrochimique entre le métal et l'environnement, conduisant à la détérioration de la structure métallique. Les premières formes de lutte contre la corrosion remontent à l'Antiquité, où les civilisations utilisaient des moyens simples tels que la peinture ou l'enduit pour protéger les métaux. Au fil des siècles, la lutte contre la corrosion s'est développée pour devenir une science à part entière, connue sous le nom de « science de la corrosion ». Au début du 20e siècle, les premiers inhibiteurs de corrosion ont été développés et utilisés dans l'industrie. Les premiers inhibiteurs étaient des substances organiques telles que les graisses et les huiles, qui étaient appliquées sur la surface métallique pour former une barrière physique contre l'environnement corrosif.

Au fil du temps, les inhibiteurs de corrosion sont développés pour inclure des composés inorganiques, tels que les chromates et les phosphates, qui agissent en formant une couche de protection sur la surface métallique. Actuellement, les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés dans l'industrie pour protéger les équipements métalliques contre la corrosion et prolonger leur durée de vie [2].



Figure I.1 : Exemple de corrosion

I.2 Définition des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques ajoutés en petites quantités aux milieux corrosifs afin de ralentir ou d'arrêter les réactions de corrosion. Ils agissent en se fixant sur la surface du métal pour former une couche protectrice qui empêche l'attaque du métal par les agents corrosifs présents dans le milieu. Cette couche protectrice peut être physique ou chimique selon le type d'inhibiteur utilisé.

Les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés dans l'industrie pour protéger les structures métalliques contre la corrosion. Ils sont particulièrement utiles dans les environnements agressifs où les structures sont exposées à des conditions extrêmes telles que la température, la pression, l'humidité et les produits chimiques [2].

I.3 Nature des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent exister en deux grandes catégories : les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux. La classification des inhibiteurs est généralement basée sur leur mode d'action et leur interaction avec la surface métallique [3].

a) Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont des composés organiques contenant des atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre dans leur structure moléculaire. Ils agissent en se fixant sur la surface du métal pour former une couche protectrice qui empêche l'attaque du métal par les agents corrosifs présents dans le milieu. Les inhibiteurs organiques sont largement utilisés dans l'industrie pour protéger les structures métalliques contre la corrosion [3].

b) Inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont des sels inorganiques qui agissent en se dissolvant dans le milieu corrosif pour former une couche protectrice sur la surface du métal. Ils peuvent également agir en modifiant le pH du milieu corrosif pour rendre la surface du métal moins susceptible à la corrosion. Les inhibiteurs minéraux sont moins utilisés dans l'industrie que les inhibiteurs organiques, mais ils sont néanmoins utiles dans certaines applications où les inhibiteurs organiques ne sont pas efficaces ou ne sont pas compatibles avec les conditions d'utilisation.

En conclusion, les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés dans l'industrie pour protéger les structures métalliques contre la corrosion. Les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux sont deux grandes catégories d'inhibiteurs de corrosion, qui sont utilisés en fonction des propriétés du milieu corrosif. La prochaine section examinera de plus près les différents types d'inhibiteurs de corrosion [3].

I.4 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en fonction de leur interaction avec la surface métallique, en trois types principaux : les inhibiteurs anodiques, les inhibiteurs cathodiques et les inhibiteurs mixtes.

a) Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité du courant de dissolution du métal avec déplacement le potentiel de corrosion dans le sens positif .Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé

en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées [4].

b) Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques en revanche, diminuent la densité du courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée [4].

c) Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes sont des composés qui agissent simultanément sur la dissolution anodique et la réduction cathodique. Ils fonctionnent en se fixant sur la surface métallique, en formant une couche de protection qui diminue la vitesse de la réaction d'oxydation et de réduction.

Les inhibiteurs mixtes comprennent des composés tels que les sels de molybdène, les sels de tungstène, les sels de vanadium et les sels de zinc [5].

Il est important de noter que la performance des inhibiteurs de corrosion dépend de nombreux facteurs, tels que le type de métal, le milieu corrosif, la concentration de l'inhibiteur, la température et le temps de contact avec le métal. Par conséquent, le choix de l'inhibiteur de corrosion approprié doit être basé sur une évaluation complète des conditions d'utilisation et des performances de l'inhibiteur dans des conditions similaires [6].

Dans la partie suivante, nous allons examiner de plus près la lutte anticorrosion via les inhibiteurs, en présentant les généralités sur la corrosion, la prévention contre la corrosion, les propriétés des inhibiteurs, le mode d'action des inhibiteurs de corrosion, les mécanismes de

protection de la surface métallique, ainsi que les comportements des inhibiteurs dans des milieux

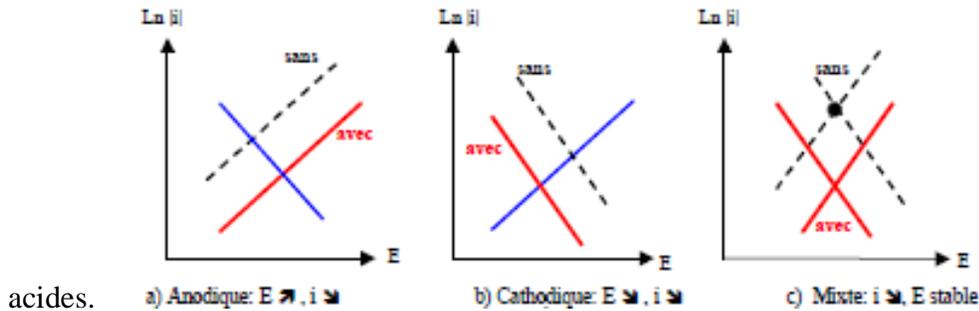


Figure I.2 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

I.5 Lutte anticorrosion via les inhibiteurs

La lutte contre la corrosion des métaux est une préoccupation majeure dans de nombreux secteurs industriels tels que le transport, la construction, la production d'énergie et l'industrie chimique. La corrosion peut entraîner une dégradation progressive des matériaux métalliques, conduisant à des coûts élevés de réparation ou de remplacement des équipements. Les inhibiteurs de corrosion sont l'une des principales méthodes utilisées pour prévenir la corrosion des métaux.

I.5.1 Généralités sur la corrosion

La corrosion est un processus électrochimique qui implique la réaction d'un métal avec son environnement. Elle est souvent accélérée par l'exposition du métal à des agents corrosifs tels que l'eau, les acides et les bases. Le processus de corrosion peut être décrit en termes de réactions anodiques et cathodiques qui ont lieu sur la surface du métal.

I.5.2 Prévention contre la corrosion

La prévention contre la corrosion peut être réalisée en utilisant plusieurs méthodes telles que la protection cathodique, la modification de l'environnement, l'utilisation de revêtements et l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion. La protection cathodique implique la connexion du métal à protéger à une anode sacrificielle qui sera corrodée à la place du métal. La modification de l'environnement implique le contrôle des conditions environnementales pour minimiser la

corrosion. L'utilisation de revêtements implique l'application d'un revêtement protecteur sur la surface du métal pour empêcher l'exposition à l'environnement corrosif. Les inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques qui peuvent être ajoutés à l'environnement corrosif pour prévenir la corrosion [7].



Figure I.3 : Exemples de prévention contre la corrosion.

I.5.3 Inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui sont ajoutées à un milieu corrosif pour ralentir ou arrêter la corrosion. Ils agissent en formant une couche protectrice sur la surface métallique, en interférant avec les réactions électrochimiques qui conduisent à la corrosion. Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés depuis longtemps pour protéger les structures métalliques contre la corrosion. Ils sont couramment utilisés dans l'industrie pétrolière, chimique, alimentaire et pharmaceutique.

a) Propriétés des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion doivent avoir plusieurs propriétés pour être efficaces. Tout d'abord, ils doivent être solubles dans le milieu corrosif, afin de pouvoir diffuser à travers le milieu et atteindre la surface métallique. De plus, ils doivent être stables chimiquement, pour résister aux réactions corrosives. Ils doivent également être compatibles avec les autres produits chimiques

présents dans le milieu, afin de ne pas provoquer de réactions indésirables. Enfin, ils doivent être économiques et faciles à utiliser [8].

b) Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion agissent en formant une couche protectrice sur la surface métallique. Cette couche peut être une couche physique, formée par adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface métallique, ou une couche chimique, formée par réaction des molécules d'inhibiteur avec la surface métallique. Dans les deux cas, la couche protectrice empêche les réactions électrochimiques qui conduisent à la corrosion [8].

c) Mécanismes de protection de la surface métallique

Les inhibiteurs de corrosion protègent la surface métallique de plusieurs manières. Tout d'abord, ils peuvent bloquer les sites réactifs de la surface métallique, en se liant aux atomes de métal exposés. De plus, ils peuvent inhiber les réactions électrochimiques en se liant aux ions métalliques en solution, en modifiant la concentration des ions métalliques en solution ou en modifiant le potentiel de corrosion de la surface métallique. Enfin, ils peuvent former une couche protectrice sur la surface métallique, ce qui empêche les réactions électrochimiques [8].

d) Comportements des inhibiteurs dans des milieux acides

Les milieux acides constituent des conditions très défavorables pour les métaux car ils entraînent des réactions de corrosion intenses. Les mécanismes de corrosion dans des milieux acides sont principalement liés à la présence des ions H^+ qui peuvent se réduire sur les sites anodiques des métaux. Pour cette raison, les inhibiteurs de corrosion doivent être capables de résister aux milieux acides et de protéger efficacement la surface métallique.

Les inhibiteurs organiques sont souvent efficaces dans les milieux acides, car ils sont capables de former des couches protectrices adsorbées sur la surface métallique. Cependant, leur efficacité dépend de leur capacité à adsorber sur la surface métallique dans des conditions acides. Les inhibiteurs minéraux peuvent également être utilisés dans des milieux acides, mais leur efficacité dépend fortement du pH et de la nature de l'électrolyte.

Il est important de souligner que la performance des inhibiteurs dans des milieux acides peut être améliorée par la présence de certains additifs tels que des amines ou des sels organiques. Ces additifs peuvent modifier les propriétés des inhibiteurs et améliorer leur capacité à adsorber sur la surface métallique [9].

I.6 Application des bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion

Les bases de Schiff sont des composés organiques dérivés d'une réaction de condensation entre une amine primaire et un aldéhyde ou une cétone. Ces composés possèdent une structure de coordination très intéressante qui leur permet de se lier aux métaux et de former des complexes stables.

I.6.1 Bases de Schiff : Généralités et classifications

Les bases de Schiff sont des composés organiques qui contiennent un groupe azométhine ($-N=CH-$), résultant de la réaction entre un composé avec une fonction amine et un composé avec une fonction aldéhyde ou cétone. Les bases de Schiff ont été découvertes pour la première fois par le chimiste allemand Hugo Schiff en 1864. Depuis lors, de nombreuses études ont été menées pour comprendre leurs propriétés et leurs applications [10].

Les bases de Schiff peuvent être classées en deux grandes catégories en fonction de leur origine : les bases de Schiff synthétiques et les bases de Schiff naturelles.

- a) **Les bases de Schiff synthétiques :** sont préparées par réaction chimique entre un composé avec une fonction amine et un composé avec une fonction aldéhyde ou cétone. Ces composés synthétiques offrent une grande variété de structures et de propriétés qui les rendent précieux dans de nombreux domaines de la chimie.

Les bases de Schiff synthétiques ont trouvé des applications importantes en chimie organique et en chimie des matériaux. Leurs propriétés de coordination et de chélation leur confèrent des capacités de liaison sélective avec certains métaux, ce qui en fait des ligands précieux pour la préparation de complexes métalliques. Ces complexes peuvent

être utilisés dans des catalyseurs, des colorants, des matériaux magnétiques et d'autres applications technologiques [11].

En outre, les bases de Schiff synthétiques présentent des propriétés optiques intéressantes, telles que la fluorescence et la phosphorescence. Ces propriétés les rendent utiles dans la conception de capteurs optiques, de sondes et de matériaux d'imagerie biomédicale. Ils peuvent également servir de matériaux pour la fabrication de dispositifs électroniques, tels que des diodes électroluminescentes organiques (OLED) et des cellules solaires [12].

- b) **Les bases de Schiff naturelles** : sont produites dans les organismes vivants, tels que les plantes et les animaux [13]. Ces composés naturels jouent un rôle essentiel dans divers processus biologiques et ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés biologiques et de leurs applications potentielles.

Les bases de Schiff naturelles se trouvent dans de nombreux systèmes biologiques, tels que les enzymes, les pigments, les protéines et les récepteurs. Elles peuvent agir en tant que groupes prosthétiques, jouant un rôle dans l'activité catalytique des enzymes. De plus, certaines bases de Schiff naturelles ont montré des propriétés pharmacologiques intéressantes, telles que des activités antimicrobiennes, antioxydantes, antitumorales et anti-inflammatoires [14].

Les bases de Schiff naturelles peuvent être isolées à partir de sources naturelles ou synthétisées en laboratoire en imitant les voies biologiques. Les techniques d'extraction, de purification et de caractérisation sont utilisées pour identifier et étudier ces composés dans le but de comprendre leur structure, leur biosynthèse et leurs mécanismes d'action biologiques [15].

I.6.2 Potentiel inhibiteur des ligands bases de Schiff

Les bases de Schiff ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leur potentiel inhibiteur de corrosion élevé. Plusieurs études ont montré que les ligands à base de Schiff peuvent être utilisés avec succès comme inhibiteurs de corrosion pour les métaux. Les résultats de ces études

indiquent que les ligands à base de Schiff peuvent fournir une protection efficace contre la corrosion.

Les ligands à base de Schiff sont efficaces comme inhibiteurs de corrosion pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ils peuvent former des complexes stables avec les métaux. Ces complexes réduisent la vitesse de corrosion en formant une couche protectrice sur la surface métallique.

De plus, les ligands à base de Schiff peuvent agir comme des piègeurs de radicaux libres. Les radicaux libres sont des espèces très réactives qui peuvent accélérer le processus de corrosion en dégradant la couche protectrice sur la surface métallique.

Les ligands à base de Schiff peuvent également réduire l'acidité du milieu environnant, ce qui ralentit la corrosion. En outre, ils peuvent inhiber la croissance des bactéries et des algues, qui peuvent accélérer le processus de corrosion. Enfin, les ligands à base de Schiff sont relativement peu coûteux et faciles à préparer, ce qui les rend attractifs pour une utilisation comme inhibiteurs de corrosion [16].

En somme, les bases de Schiff sont des composés organiques qui contiennent un groupe azométhine et qui peuvent être synthétiques ou naturelles. Les ligands à base de Schiff ont un grand potentiel inhibiteur de corrosion et peuvent agir comme des piègeurs de radicaux libres, réduire l'acidité du milieu environnant, inhiber la croissance des bactéries et des algues, et former des complexes stables avec les métaux. Ces propriétés font des ligands à base de Schiff des candidats prometteurs pour une utilisation comme inhibiteurs de corrosion

I.7 Complexes d'oxovanadium base de Schiff

Les complexes de base de Schiff contenant un cœur oxovanadium, ont été largement développés au cours de dernières décennies. Il est connu que la chimie redox de ces complexes impliquants des bases de Schiff tétradentates est centrée sur le métal qui peut se présenter sous deux degrés d'oxydation stables (+IV) et (+V). Le potentiel du couple redox V^{IV}/V^V est souvent positif comme il est reporté par plusieurs auteurs [17,18].

Dans ce type de complexe de V^V le métal adopte une géométrie pyramide à base carrée avec l'oxocoordiné en axiale et le métal sortant significativement du plan équatorial.

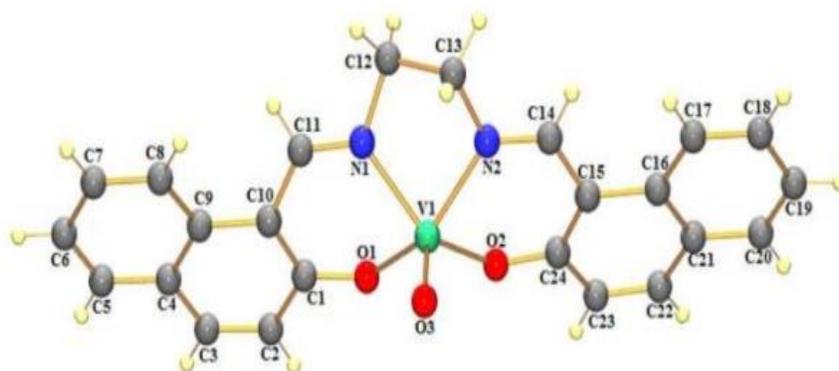


Figure I.4: Représentation Ortep de la structure générale du complexe d'oxovanadium.

**CHAPITRE II. MÉTHODES
D'ANALYSE ET CONDITIONS
EXPÉRIMENTALES**

Introduction

Dans ce deuxième chapitre nous décrivons d'abord les conditions expérimentales de synthèse du ligand et du complexe d'oxovanadium, et les différentes méthodes de caractérisation spectrales comme, Infrarouge (IR), Ultraviolet visible (UV-Vis) et Résonance magnétique Nucléaire (RMN). Ensuite nous présenterons les différentes techniques des mesures électrochimique stationnaires telle que le suivi du potentiel en circuit ouvert, les courbes de polarisation et la voltampérométrie cyclique, ainsi les techniques transitoires (Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)).

II.1 Réactifs, solvants et Electrolyte**II.1.1 Réactifs**

Les produits utilisés pour la synthèse de ligand base de Schiff sont :

- éthylène diamine + 2-hydroxy1-naphtaldhide
- Vanadium (Vo)

II.1.2 Solvants

Les solvants organiques utilisés sont :

- diméthylformamide (DMF 99%)
- Acide chlorhydrique (HCl)
- Acétone (CH₃COCH₃)
- Chlorure de lithium LiCl₂
- Méthanol (MeOH)
- Ether éthylique (C₂H₅)₂O

Les propriétés physico-chimiques de ces solvants sont regroupées dans le tableau suivant (II-1)

Tableau II.1 Les propriétés physico-chimiques des solvants organiques utilisés

	Les solvants organiques		
	diméthylformamide	Acide chlorhydrique	Méthanol
	Propriétés physiques		
T° fusion	-61 °C	-30 °C, solution à 37 %	-98 °C
T° ébullition	153 °	48 °C, 38 % HCl	65 °C
Paramètre de solubilité δ	24,8 MPa ^{1/2} (25 °C) ; 11,5 cal ^{1/2} ·cm ^{-3/25}	700 g l ⁻¹ (eau)	29,7 MPa ^{1/2} (25 °C) 12,9 cal ^{1/2} cm ^{-3/2}
Miscibilité	dans l'eau : miscible	dans l'eau : miscible	miscible dans l'eau et dans l'acétone en toute proportion
T° d'auto-inflammation	445 °C	N/A	464 °C
Pression de vapeur saturante	3,77 mbar à 20 °C 6,5 mbar à 30 °C 23 mbar à 50 °C 45 mbar à 65 °C		à 20 °C : 12,3 kPa, 410 mmHg à 50 °C
Viscosité dynamique	0,92 mPa s à 20 °C	1,53 mPa s à 25 °C	0,551 3 mPa s à 25 °C (liquide)
	Propriétés chimiques		
Formule	C ₃ H ₇ NO	HCl	CH ₄ O
Masse molaire	73,093 8 ± 0,003 4 g/mol C 49,3 %, H 9,65 %, N 19,16 %, O 21,89 %	36,461 ± 0,002 g/mol H 2,76 %, Cl 97,23 %,	32,041 9 ± 0,001 4 g/mol C 37,48 %, H 12,58 %, O 49,93 %,
Moment dipolaire	3,86 D ² (25 °C)		1,70 ± 0,02 D ²
Diamètre moléculaire	0,595 nm ³		0,408 nm ³

II.1.3 Matériels et électrolyte

Le matériau utilisé dans notre étude des inhibiteurs, est un acier doux (XC18) dont la composition chimique est la suivante :

Tableau II.2 composition chimique un acier doux (XC18) en %

C	S	Mn	P	Si
0,16-0,22	≤ 0,035	0,40-0,70	≤ 0,035	0,15-0,35

L'une des faces des échantillons (utilisés dans les tests de la méthode potentiostatique) a été soudée à un conducteur électrique pour permettre sa connexion au potentiostat.



Figure II.1 : L'acier XC18

a) Préparation de la surface

Puisque la corrosion est un phénomène interraccial 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.

l'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries : 180, 400 ,600 et 1000 afin d'obtenir un état de surface adéquat (de manière à se débarrasser

des rayures et des défauts dus à l'usinage des pièces.), puis rincée avec de l'eau distillée. Une fois séchés, ils ont été de nouveau rincés avec de l'acétone.



Figure II.2 : machine de polissage mécanique

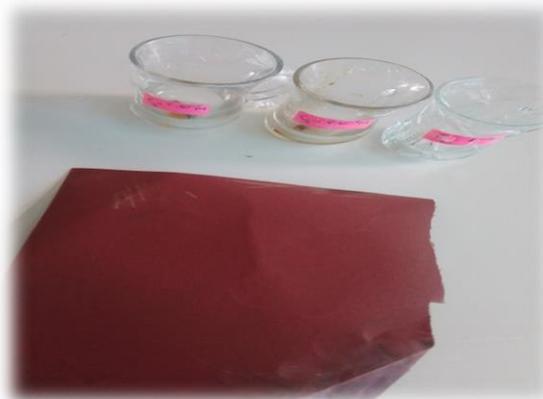


Figure II.3 : Papier de polissage

b) Solution agressive

Les solutions agressives utilisées au cours de cette étude, sont constituées principalement de l'acide chlorhydrique HCl 37%, préparée dans l'eau distillée.

II. 2 Dispositifs expérimentaux

II.2.1 Dispositifs de synthèse du ligand et du complexe

❖ Montage à reflux

Le chauffage à reflux est un montage courant en chimie organique. Le chauffage à reflux est une technique expérimentale ayant pour but de permettre la conduite d'une réaction à température constante, et ce sans perte de matière. Un ballon contenant un milieu réactionnel constitué par plusieurs réactifs et un ou plusieurs solvants est chauffé avec un chauffe-ballon ou un bain-marie, et les vapeurs issues du chauffage sont condensées grâce à un réfrigérant à boules placé en position verticale au-dessus du ballon. La température reste constante car l'ébullition d'un composé se produisant à température constante, en général, le milieu réactionnel conserve la température d'ébullition du solvant le plus volatil dont il est constitué [19].

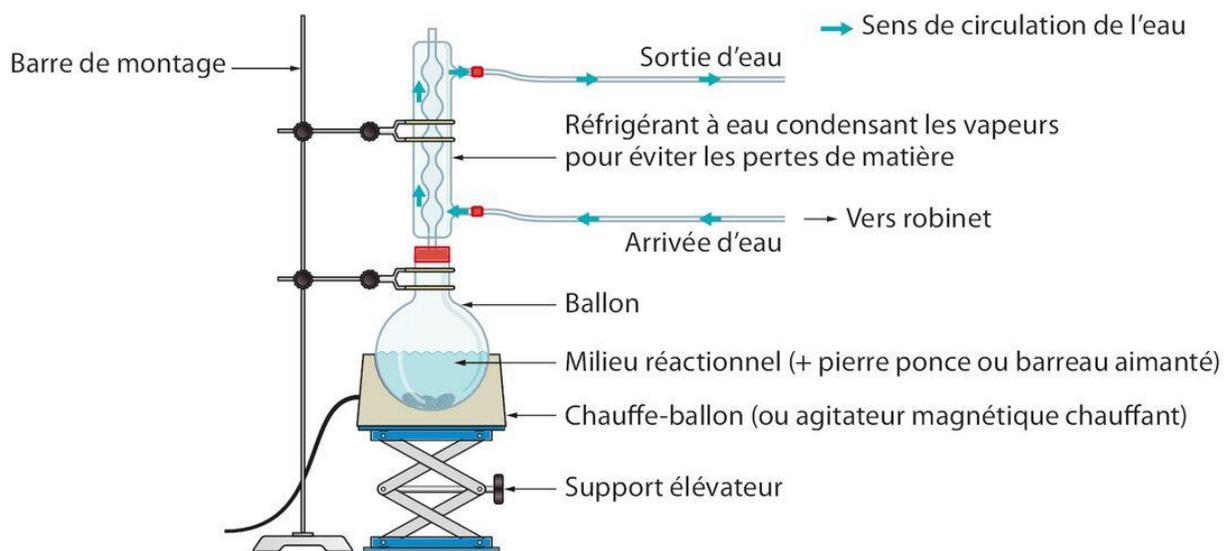


Figure II.4 : montage a reflux

II.2.2. Cellule électrochimique et électrodes

a) Cellule électrochimique

Le montage expérimental que nous avons utilisés (Figure II.5) est constitué d'une cellule Electrochimique à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (PGZ301, Radiometer Analytical) piloté par un ordinateur qui enregistre les données..

L'étude électrochimique a été réalisée au Laboratoire d'Electrochimie du département Sciences de la Matière (L06) à l'aide d'un Voltalab (PGZ 301) piloté par un micro-ordinateur grâce au logiciel Voltmaster 4.



Figure II.5 : Voltalab (PGZ 301).

b) Électrodes

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en trois électrodes :

- ❖ **Electrode de référence (ER) :** L'électrode au calomel saturée en chlorure de Potassium (ECS) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel lui-même en équilibre avec une solution de KCl saturée. C'est une électrode qui permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée.

- ❖ **Electrode auxiliaire ou contre électrode (CE) :** Appelée aussi contre-électrode qui permet de boucler le circuit électrique dans la cellule électrochimique. C'est une électrode en platine, dont le rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule de mesure

- ❖ **Electrode de travail (ET)** : C'est l'électrode dont le potentiel et le courant sont mesurés. Elle représente la surface d'étude dont on veut connaître les caractéristiques, dans notre étude l'électrode de travail est l'acier (XC18).



Figure II.6 : montage a trois Electrodes

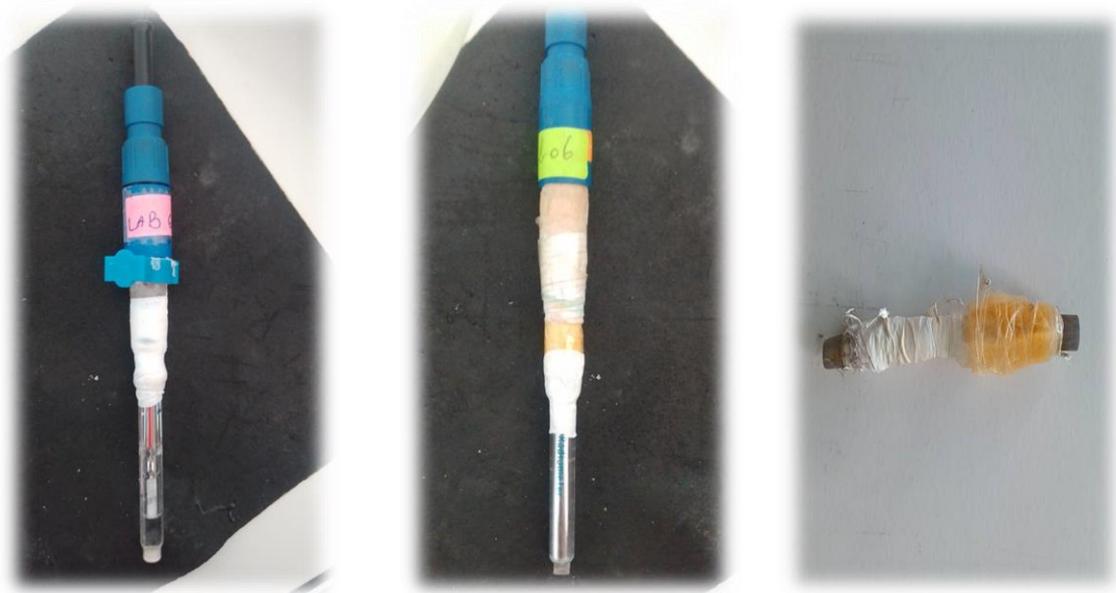


Figure II.7 : Les électrodes : Electrode de référence, Electrode auxiliair, Electrode de travail

II.3 Technique de caractérisation

II.3.1 Méthodes d'Analyse des structures des bases de shiff

a) Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince, CCM, est une technique de chromatographie planaire [2] dont la phase mobile est liquide. Méthode sensible, de faible coût, pouvant être automatisée, elle est devenue désormais indispensable sachant aussi qu'il est possible de mener plusieurs séparations en parallèle. L'appareillage actuel permet de maîtriser les trois étapes essentielles : le dépôt de l'échantillon, la migration sur la plaque et la mesure de concentration. On commence par déposer un petit volume de l'échantillon en solution diluée, à proximité du bord inférieur de la sous forme d'une tache de 1 à 3 mm de diamètre. Ce dépôt est réalisé avec un capillaire à extrémité plane. La plaque ainsi préparée est introduite dans une cuve spéciale munie d'un couvercle, au fond de laquelle se trouve un peu de la phase mobile servant d'éluant, **Figure II.8** L'endroit où l'échantillon se trouve doit être situé au-dessus du niveau d'immersion [20].

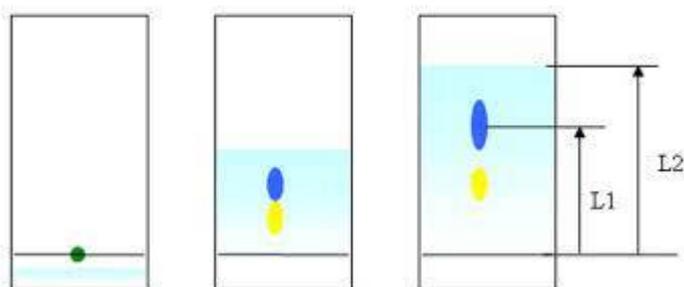


Figure II.8 : Principe de la chromatographie sur couche mince

b) Conductivité molaire

La conductimétrie permet de mesurer les propriétés conductrices d'une substance en solution. En pratique, on détermine la conductance G d'un volume d'une solution à l'aide d'une cellule de mesure constituée de deux plaques parallèles de surface immergée S et séparées d'une distance I , la conductance a été mesurée avec un appareil Conductivité Meter Lap CDM-021.



Figure II.9 : Appareil de Conductivité Meter Lap CDM-021.

II.3.2 Techniques spectroscopies

a) Spectroscopie Ultraviolet-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [21]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [22], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{\max}) [23].

❖ Principe de fonctionnement

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure II.10). Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [24].

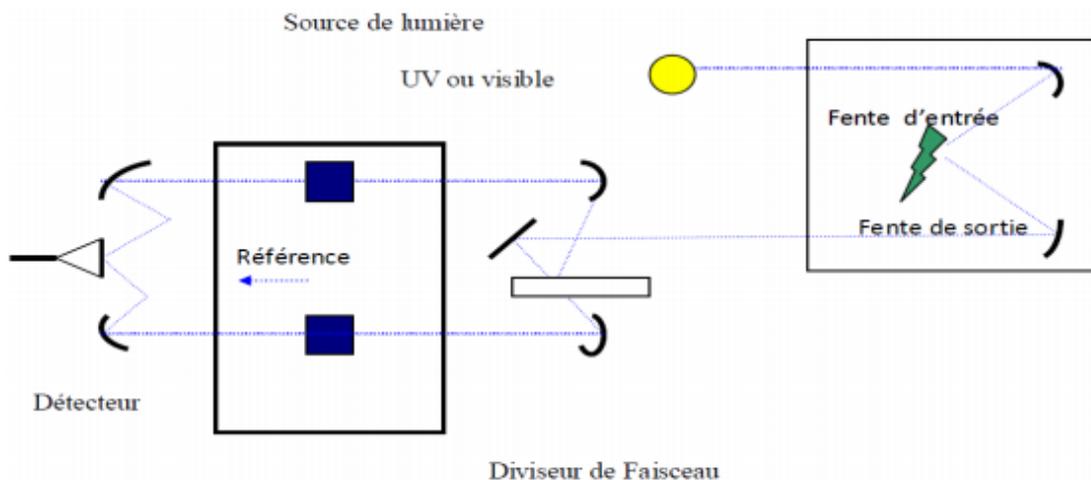


Figure II. 10 : Principe de spectrophotométrie UV-Visible.

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm – 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [25].

❖ La loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer- Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [21]. La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit :

$$\text{Log } (I_0/I) = \epsilon.C.l \quad (\text{II.1})$$

Ou bien sous sa forme actuelle est :

$$A = \epsilon.C.l \quad (\text{II.2})$$

Avec:

- A : absorbance
- ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} .\text{cm}^{-1} .\text{L}$).

- C : Concentration (mol/L)
- l : Epaisseur de la cuve (cm).
- I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)
- I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : (une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.) [24].

b) Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser, cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide, elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière [26].

❖ Principe de fonctionnement

Nous avons utilisé un spectromètre **IRTF** de type **Schimadzu FTIR IR-Affinity-1**, sa gamme spectrale s'étend de **4000 à 400** cm^{-1} . Cet appareil est connecté aux deux extrémités du réacteur avec d'une part le spectromètre et d'autre part le détecteur, le spectromètre est constitué d'une source infrarouge et d'un interféromètre pour minimiser l'influence de l'eau et de dioxyde de carbone sur les spectres **IRTF** [26].

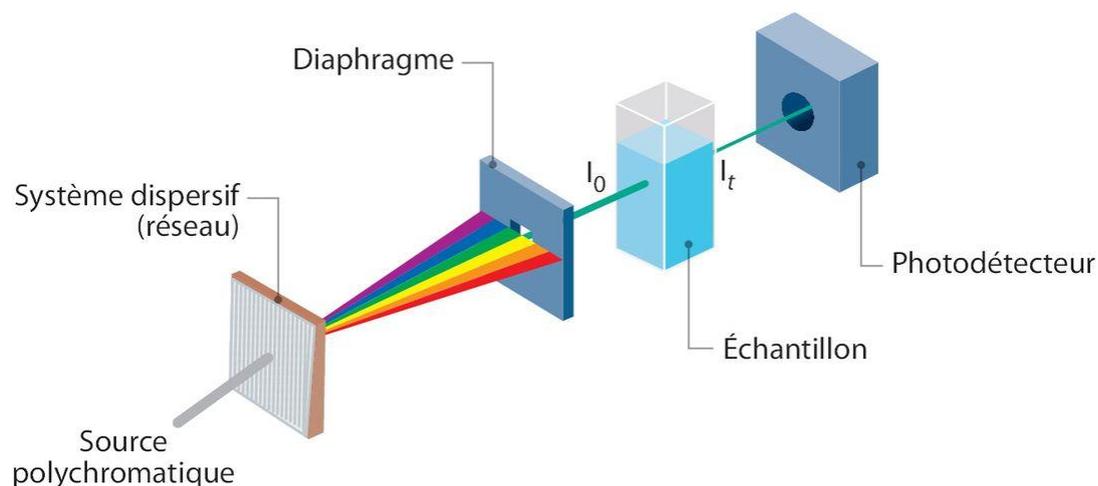


Figure II.11 : Principe de spectroscopie infrarouge

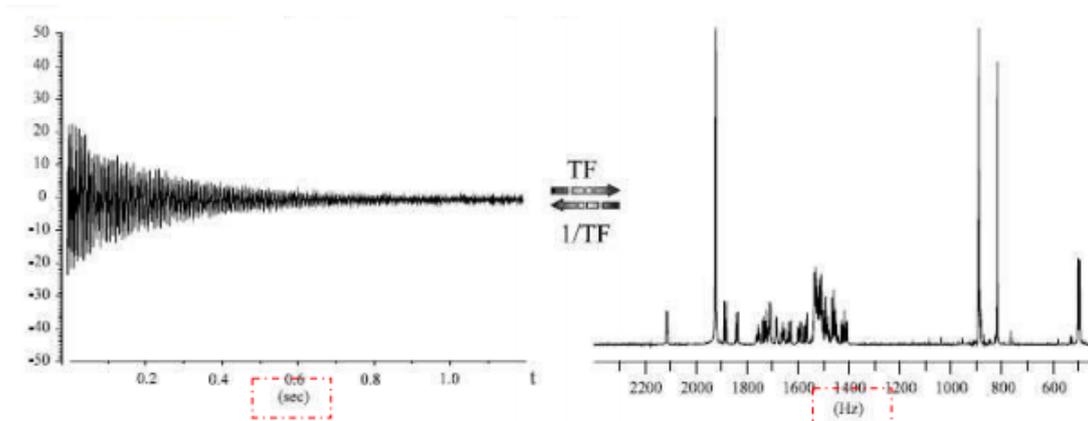
c) Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui nous permet de détecter les noyaux atomiques, et qui nous dit dans quel type d'environnement ces noyaux se trouvent à l'intérieur d'une molécule [27].

L'un des avantages de cette technique est de pouvoir caractériser à la fois la structure et la dynamique de ces molécules dans des conditions proches du milieu réactionnel ou des conditions physiologiques. Le spectre RMN du proton du ligand a été enregistré à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance **500 MHz**, à **297 K** dans le solvant chloroforme, **CDCl₃**. Les déplacements chimiques sont donnés en **ppm** en se rapportant au tétraméthylsilane (**TMS**) [28].

❖ Principe de fonctionnement

Avec ces spectromètres, on maintient le champ B_0 à une valeur constante, et on effectue un balayage en fréquence ν : c'est la méthode des pulses. Pour cela, on envoie une impulsion courte ($10 \mu\text{s}$) d'énergie électromagnétique qui contient toutes les fréquences de vibration des noyaux, à B_0 constant. La relaxation qui suit (retour à l'équilibre de Boltzmann) permet au noyau d'émettre de l'énergie qui décroît avec le temps. Ce signal porte le nom de Free Induction Decay (F.I.D). Le traitement de cette F.I.D par un analyseur mathématique, par transformée de Fourier, permet l'obtention d'un spectre de R.M.N.



Le signal est un **interférogramme** :

→ **Décroissance libre d'induction ou FID**

Figure II.12 : spectre de RMN

Cette méthode des pulses possède 3 avantages :

1. grande sensibilité (rapport signal/bruit) : typiquement, la mmol.L^{-1}
2. homogénéité du champ obtenu par un aimant supraconducteur
3. temps d'acquisition et de traitement des données court L'échantillon est placé en solution dans un tube en verre ou en nylon de très faible diamètre.

L'ensemble est placé perpendiculairement au champ B_0 et animé d'un mouvement de rotation rapide (30 à 50 tours/minute) afin d'améliorer l'homogénéité apparente du champ magnétique. Le signal est détecté et amplifié, et l'on obtient un spectre RMN [27].

II. 4 Techniques Electrochimiques

II.4.1 Techniques stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution

a) Suivi du potentiel en circuit ouvert

Le potentiel de corrosion ou de dissolution, appelé aussi potentiel d'abondant ou potentiel à circuit ouvert noté E_{OCP} (Open Circuit Potential) est le potentiel d'un métal plongé dans une solution corrosive quelconque. Il est appelé encore potentiel mixte, puisque sa valeur dépend des réactions d'électrodes :



Il s'agit de mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et de référence convenablement choisie, au moyen d'un millivoltmètre. La valeur de ce potentiel dépend de plusieurs facteurs, notamment la composition de l'électrolyte, la température et l'état de surface processus effectué à l'interface métal/électrolyte de déterminer le temps nécessaire pour l'obtention d'un régime stationnaire [29.30].

D'après la **figure II.13** indiquant les allures des courbes $E_{OCP} = f(t)$, nous pouvons résumer les types de courbes les plus rencontrées [29.30].

- a) l'interface métal/électrolyte ne se modifie pas au cours du temps.
- b) une décroissance du potentiel dûe à une attaque continue du métal.
- c) une augmentation du potentiel indiquant l'anoblissement du matériau en se passivant.
- d) une décroissance du potentiel indiquant l'attaque du métal suivie d'un anoblissement.
- e) une stabilité du potentiel en fonction du temps suivie d'une décroissance brutale.

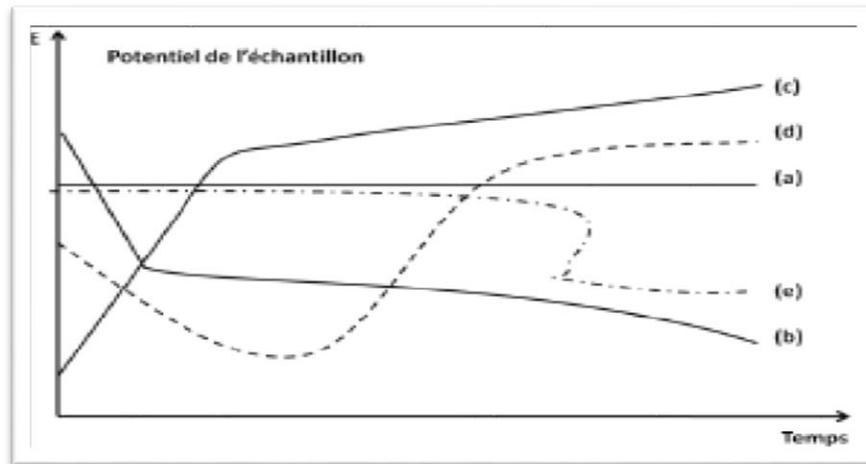


Figure II.13 : Courbes théoriques $E_{OCP} = f(t)$.

b) Tracés des courbes de polarisation

Les courbes de polarisation permettent de caractériser le comportement électrochimique de l'échantillon dans l'électrolyte, déterminer les paramètres électrochimiques tels que la densité de courant (i_{corr}), la vitesse de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel anodiques et cathodiques (b_a et b_c) et la résistance de polarisation (R_p).

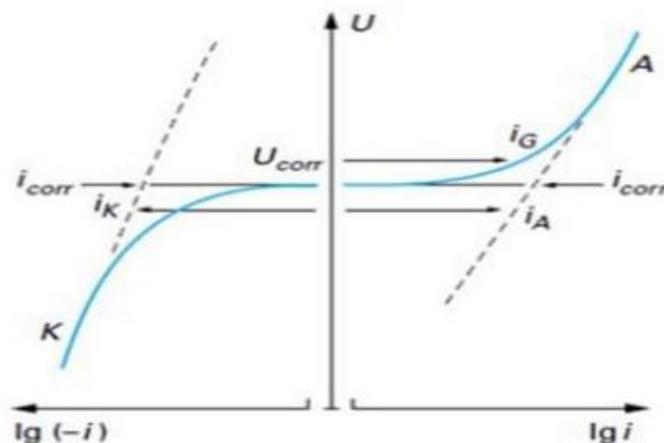


Figure II.14 : Courbe de polarisation

En traçant la courbe de polarisation dans une échelle semi logarithmique ($\log i$ en fonction de E), On obtient la relation de Tafel qui montre la linéarité entre le potentiel et le logarithme de l'intensité. La densité du courant de corrosion i_{corr} est obtenue par extrapolation de la droite de Tafel vers $\eta = 0$ soit $E = E_{corr}$. Le coefficient b est appelé la pente de Tafel .

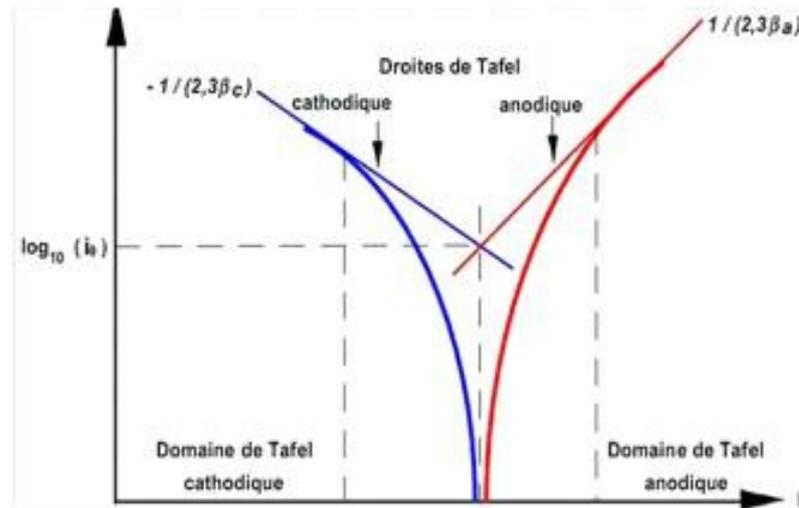
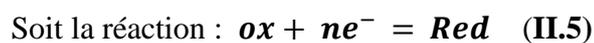


Figure II.15 : Représentation schématique d'une courbe courant – potentiel.

Lorsque les processus anodique et cathodique, sont tous les deux régis par une cinétique d'activation pure, la loi de variation du courant avec le potentiel est assimilée à l'équation fondamentale de Butler- Volmer. Dans le cas de transfert d'électrons (étapes électrochimique) qui règle seul la vitesse de processus global, un tel régime cinétique est dit régime pur de transfert électronique ou régime d'activation [31.32].



supposée du premier ordre dans les deux sens

$$i_{total} = i_{ox} + i_{red} \quad (II.6)$$

- Le courant total est la somme algébrique de deux courant (un de la oxydation, l'autre de la réduction).

Avec:

$$i_{ox} = nFK |red| \quad (\text{II.7})$$

$$i_{red} = -nFk |ox| \quad (\text{II.8})$$

- K et k représentent les constantes de vitesse. D'après la théorie du complexe activé on a :

$$K = \frac{kT}{h} \frac{|ox|^*}{|ox|}, \quad k = \frac{R}{N}, \quad h = \text{cte de PLANCK} \quad (\text{II.9})$$

$$K = \frac{kT}{h} \frac{|red|^*}{|red|}, \quad k = \text{cte de BOLTZMANN} \quad (\text{II.10})$$

$$\ln k = \frac{\sum_i V_i U_i}{RT} = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (\text{II.11})$$

Donc :

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad (\text{II.12})$$

- ΔG : l'enthalpie libre.
- ΔG^* : l'enthalpie libre d'activation.

Dans notre cas les quotients :

$$-\frac{|red|^*}{|red|} \text{ Correspond à l'équilibre } Red = Red^*$$

$$-\frac{|ox|^*}{|ox|} \text{ Correspond à l'équilibre } OX = OX^*$$

$$\ln \frac{|red|^*}{|red|} = \frac{-\Delta G^*_{ox}}{RT} \quad \text{et} \quad \ln \frac{|ox|^*}{|ox|} = \frac{-\Delta G^*_{red}}{RT} \quad (\text{II.13})$$

On aura :

$$i_{ox} = nF \frac{KT}{h} |red| \exp\left(\frac{-\Delta G_{ox}^*}{RT}\right) \quad (\text{II.14})$$

$$i_{red} = -nF \frac{KT}{h} |ox| \exp\left(\frac{-\Delta G_{red}^*}{RT}\right) \quad (\text{II.15})$$

- α et β les coefficients de transfert respectifs de la réaction anodique et cathodique.

- (ΔG_{ox}^*) et (ΔG_{red}^*) représentent l'enthalpie libre d'activation des réactions pour une tension absolue nulle ($\Delta\phi=0$).

$$i = nF [K_{ox} |red| \exp\left(\frac{\alpha nF e}{RT}\right) - K_{red} |ox| \exp\left(\frac{\beta nF e}{RT}\right)] \quad (\text{II.16})$$

Cette expression que α et β doivent vérifier la relation $\alpha + \beta=1$ pour $e = e_{th}$.

On transforme généralement cette expression en Y introduisant la valeur absolue commune i_0 des densités de courant d'oxydation et de réduction à l'équilibre (appelée densité de courant d'échange).

$$i_0 = nFK_{ox} |red| \exp\left(\frac{nF}{RT} \alpha_{th} e_{th}\right) = nFK_{red} |ox| \exp\left(-\frac{nF}{RT} \beta_{th} e_{th}\right) \quad (\text{II.17})$$

- i_0 est proportionnelle aux constantes de vitesse K_{ox} et K_{red} et mesure la vitesse du processus électrochimique de transfert. On déduit l'expression :

$$i = i_0 \left[\exp\left[\frac{nF}{RT} (\alpha e - \alpha_{th} e_{th})\right] - \exp\left[-\frac{nF}{RT} (\beta e - \beta_{th} e_{th})\right] \right] \quad (\text{II.18})$$

Si on suppose que α et β sont indépendants de la tension et si on tient compte de la définition de la surtension $\eta = e - e_{th}$, on obtient :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{II.19})$$

C'est la formule de **BUTLER VOLMER**. Elle exprime la loi fondamentale de surtension en régime de transfert.

n : nombre d'électrons mis en jeu dans les réactions, anodique et cathodique respectivement,

i : densité de courant globale correspondant à la surtension η (A.cm-2),

α : coefficient de transfert à l'anode,

β : coefficient de transfert à la cathode,

η : la surtension, avec $\eta = E - E_{\text{corr}}$ (V),

i_0 : densité du courant de corrosion (A.cm-2),

R : constante des gaz parfaits (J.mol-1.K-1),

T : température (K),

F : constante de Coulomb (96500 C.mol-1).

➤ **Loi limites de surtension**

1-cas de la forte surtension .Approximation de TAFEL : $\eta = a + b \log i$

Si η est très différent de zéro, un des termes de formule de BUTLER – VOLMER est négligeable par rapport à l'autre. Par exemple, pour η positif on écrit :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (\text{II.20})$$

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i = -2,3 \frac{RT}{\alpha n F} \log i_0 + 2,3 \frac{RT}{\alpha n F} \log i \quad (\text{II.21})$$

Avec :

$$b = \beta_a = +2,3 \frac{RT}{\alpha n F} \quad (\text{II.22})$$

Pour η négatif, assez grand en valeur absolue, on aura alors :

$$\eta = \frac{RT}{\beta n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\beta n F} \ln i \quad (\text{II.23})$$

$$b_c = \beta_c = -2,3 \frac{RT}{\beta n F} \quad (\text{II.24})$$

2- cas des faibles surtensions : Approximation à l'origine

Si η est faible, on peut développer en série les exponentielles en se limitant au premier ordre.

Il vient alors compte tenu de $\alpha + \beta = 1$ pour $e = e_{th}$.

$$i = i_0 \left[\left(1 + \alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) - \left(1 - \beta \frac{nF}{RT} \eta\right) \right] = i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (\text{II.25})$$

$$i = \frac{i_0 nF}{RT} \eta \quad (\text{II.26})$$

Comme $i = I/S$ ou bien $I = i.S$

$$\eta = \frac{iRT}{i_0 nF} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0 S} I \quad (\text{II.27})$$

Si on pose :

$$R^* = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_0 S} = R_p \quad (\text{II.28})$$

On aura :

$$\eta = R^* I \quad (\text{II.29})$$

Cette relation est identique à la loi d'OHM. La grandeur R^* est analogue à une résistance et constitue en fait la résistance de polarisation de l'électrode. On l'appelle résistance de polarisation de transfert ou d'activation. Dans le cas présent, cette résistance correspond à une cinétique par le transfert électronique seul.

En pratique, la résistance de polarisation consiste à éloigner légèrement le métal de son potentiel de corrosion. Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit pour déterminer la résistance de polarisation d'une électrode. Elle est déterminée à partir de la courbe $E=f(i)$ au voisinage du potentiel de corrosion de $\pm 10\text{mV}$ ou $\pm 20\text{mV}$ en fonction de la linéarité de la courbe, à une vitesse de 0.166 mV/s et nous mesurons la densité de courant résultante [31.32].

La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe de polarisation, peut être aussi exprimée en Ω/cm^2 et définie par la formule de **Stern-Geary** [6] selon l'équation suivante :

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{i_{corr}} \quad (\text{II.30})$$

Cette méthode est rapide, cependant, elle ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mises en jeu lors de l'inhibition de la corrosion. La mesure de la résistance de polarisation R_p est une technique peu perturbatrice de l'interface métal/ milieu. Elle permet donc un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon

c) Voltampérométrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps. Cette méthode permet d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes redox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons, la Figure II.15 suivante montre les différentes grandeurs expérimentales mesurées par cette méthode [33].

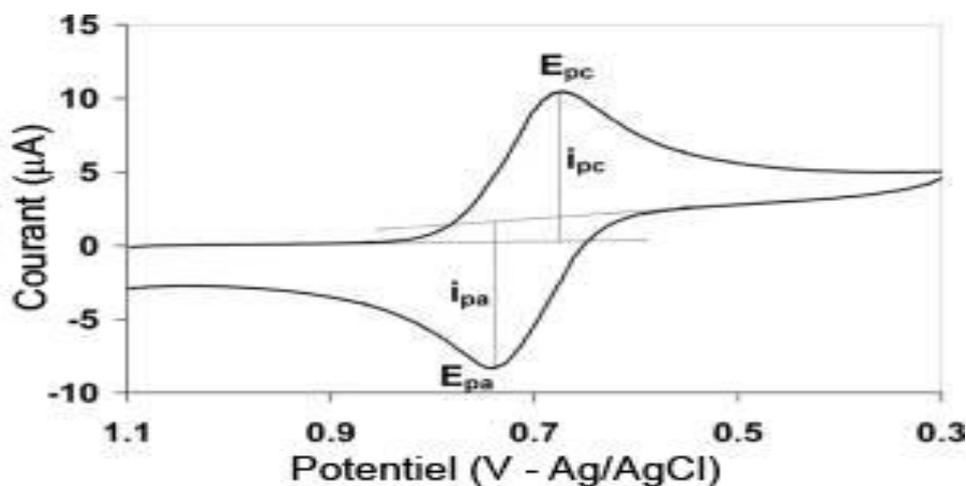


Figure II. 16: Grandeurs expérimentales mesurées par voltamétrie cyclique

Si le transfert électronique à la surface est rapide et que le courant est limité par la diffusion des espèces vers la surface de l'électrode, et si cette électrode est de suffisamment grande surface, l'intensité du pic de courant est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage idéalement, le signal est symétrique et les potentiels des pics d'oxydation et de réduction [33].

II.4.2 Techniques transitoires

a) Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La méthode de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est la technique la plus utilisée pour l'étude des processus de corrosion et de protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements), car elle n'est pas destructive.

Elle permet d'identifier et renseigner sur les différents processus qui se déroulent à l'interface métal/solution (transfert de charge, passivation, diffusion) car chaque type de processus réactionnel peut être identifié par sa constante de temps τ , de mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence et enfin de calculer l'efficacité des inhibiteurs et d'expliquer leur mode d'action.

Le principe de la technique de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) consiste à mesurer la réponse du courant du système électrochimique suite à la perturbation de son

potentiel. En régime sinusoïdale, la réponse de cette perturbation est une variation sinusoïdale du courant déphasé par rapport à ΔE par ϕ .

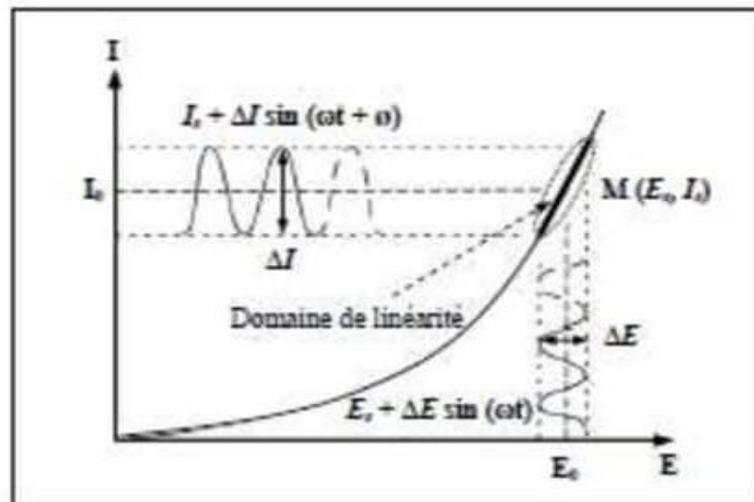


Figure II.17 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

La représentation des diagrammes d'impédance se fait par deux modes :

- le premier mode est une représentation graphique dans le plan complexe de la partie imaginaire de l'impédance ($-\text{Im } Z(2\pi f)$) en fonction de la partie réelle ($\text{Re } Z(2\pi f)$). Il s'agit de la représentation de Nyquist. Il permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme mais masque les résultats aux hautes fréquences.

- le deuxième mode est une représentation de Bode qui consiste à tracer le logarithme décimal du module de la fonction de transfert $\ln [Z(2\pi f)]$ et l'angle de phase (ϕ) en fonction du logarithme décimal de la fréquence $\log(f)$ [34].

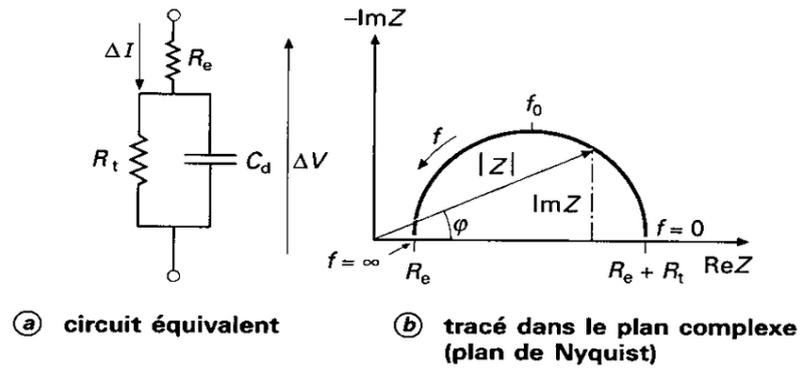


Figure II.18 : Représentation de Nyquist d'une impédance électrochimique dans le cas d'un processus de transfert de charge et le circuit électrique équivalent

CHAPITRE III: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction :

Ce chapitre a pour objectif de présenter l'essentiel des résultats obtenus, après avoir synthétisé le complexe d'oxovanadium base de Schiff. Par la suite nous avons confirmé la présence de ce dernier par l'utilisation des différentes méthodes spectrales (IR, UV-vis et RMN). On termine par les techniques électrochimiques, qui permettent de suivre l'efficacité inhibitrice de complexe d'oxovanadium base de Schiff dans un milieu acide.

III.1 Synthèse du ligand H₂L et du complexe d'oxovanadium VOL base de schiff

III.1.1 Synthèse du ligand base de Schiff H₂L

La procédure de synthèse du ligand base de Schiff est reporté dans la littérature [35]. Dans un ballon de **50 mL** surmonté d'un réfrigérant contenant **0,25 mmol (0,172 g)** de 1,2-éthylène diamine dissous dans **5 mL** de méthanol et de **0,5 mmol (0,03 g)** de 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde dans **5 mL** de méthanol, le mélange est porté au reflux sous agitation et sous atmosphère d'azote , un précipité orange est observé, la réaction est poursuivie pendant trois heures.

Le précipité est récupéré par filtration, lavé 3 fois au méthanol puis 3 fois à l'éther diéthylique. La pureté du produit est contrôlée par CCM en utilisant l'éluant dichlorométhane / méthanol (**9,5 mL + 0,5 mL**) .

Le ligand est ensuite séché dans un dessiccateur pendent une nuit, la température de fusion mesurée est de **270 C°**.

Le schéma réactionnel de la synthèse du ligand base de Schiff est donnée par **la figure III.1** ci-après :

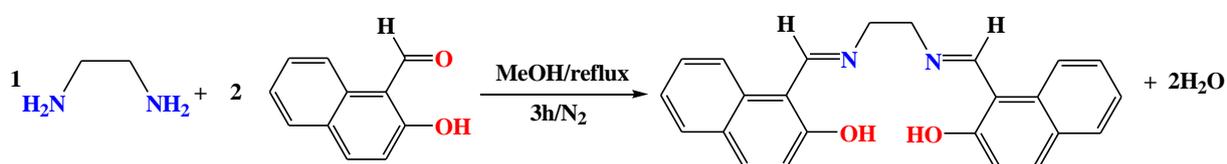


Figure III.1 Réaction de synthèse du ligand basse de Schiff H₂L

III.1.2 Synthèse du complexe d'oxovanadium VOL base de schiff

Le complexe d'oxovanadium est aussi préparé selon la procédure reporté en [35]. Dans les mêmes conditions que précédemment **0,25 mmol (0,030 g)** de 1,2- éthylènediamine sont dissouts dans **5ml** de méthanol, **0,5 mmol (0,172 g)** de 2-hydroxy naphthaldéhyde, dissout dans le même solvant. Le mélange est agité pendent 30 min sous atmosphère d'azote. Ensuite, **0,25 mmol (0,128 g)** de **VO (acac)₂** sont ajoutés, le mélange est agité au reflux pendant une heure. Un précipité de couleur nettement différente du ligand (couleur verte) est observé. Le précipité est récupéré par filtration, lavé **3** fois avec méthanol puis **3** fois à l'éther di-éthylique, la pureté du complexe est contrôlée par **CCM**. Le séchage des complexes est effectué dans un dessiccateur pendant une nuit. Le point de fusion de ce complexe est de **270 C°**.

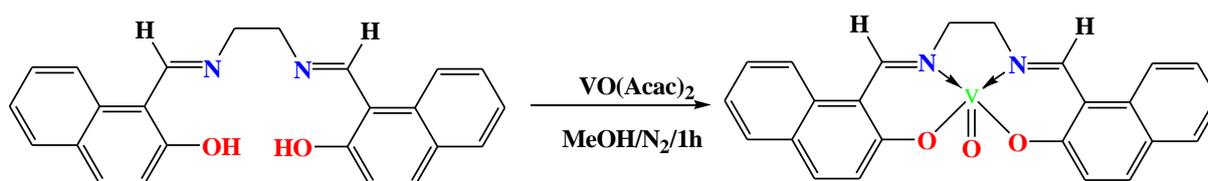


Figure III.2 Réaction de synthèse du complexe d'oxovanadium VOL

Tableau III. 1 : Paramètres physiques et chimiques du ligand H₂L et du complexe VOL

Composé	couleur	m _r (g)	M(g/mol)	ρ (%)	Λ (Ω ⁻¹ cm ² mol ¹)	Formule brute	T _f (°C)
H ₂ L	Orange	0,30	410	92%	2,72	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂	>270
VOL	Verte	0,128	433	77%	8,74	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₃ V	>270

Nous remarquons que la couleur du complexe est différente de celle du ligand base de Schiff, ce qui consolide dans un premier temps la coordination du ligand avec le sel métallique **VO (acac)₂**.

Le rendement de la réaction du complexe est appréciable (supérieur à 70%). La température de fusion est supérieure de **270°C** ce qui confère une certaine stabilité. Les valeurs de

conductivité molaires du ligand et du complexe d'oxovanadium correspondant sont comprises entre **2 et 9 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$** ce qui montre que ces complexes ne sont pas conducteur [36].

III.1.3 Chromatographie sur couche mince

Les chromatographies sur couches minces **CCM**, ont été effectuées sur des plaques en aluminium recouvertes de gel de silice : Silice Merck **60 F254 (0.2mm d'épaisseur)**, les taches ont été révélées par une lampe **UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$)**

III.1.4 Conductivité molaire

Les valeurs des conductivités molaires des solutions récemment préparées sont comprises entre **2,72 et 8,74 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$** Ces valeurs sont faibles indiquant que la solution des bases de Schiff et leur complexe correspondant ne sont pas de électrolytes [37.38]. Les solutions sont relativement neutres et les complexes sont stables en solution.

❖ Le rendement

$$\% \text{rdmt} = M_{\text{exp}} / M_{\text{theo}} * 100 \quad \text{(III.1)}$$

III.2 Caractérisation des produits préparés

III.2.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

Les produits synthétisés ont été étudiés par spectroscopie infrarouge afin de repérer les bandes de vibration caractéristiques. Les principales bandes de vibration des différents chromophores au sein des structures sont présentées dans les tableaux III.2.

Le spectre infrarouge du ligand présente une large bande intense vers **3400 cm^{-1}** attribuée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles **O—H** [39].

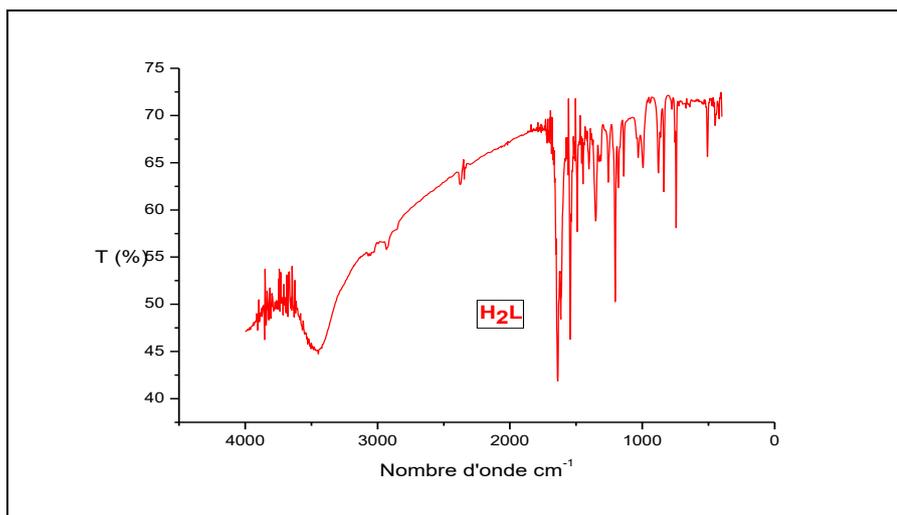


Figure III.3 Spectre IR dans **KBr** du ligand **H₂L**

Quant à la fine bande à **1620 cm⁻¹** , elle est attribuée à l'élongation des liaisons **C=N**, cette bande de vibration justifie bien la réaction de condensation entre l'aldéhyde et l'amine [40]. La bande située à **1321 cm⁻¹** correspond à la vibration du groupement **C-O** des deux naphtholates [41].

Les bandes entre **1560 cm⁻¹** et **1540 cm⁻¹** d'une part et les bandes entre **1490 cm⁻¹** et **1460 cm⁻¹** d'autre part sont attribuées aux vibrations de la liaison **C=C** des noyaux aromatiques du naphthalène et du pont toluène [42]

Les bandes moyennes, observées dans le spectre électromagnétique du ligand **H₂L** , dans la région **2920 et 2890 cm⁻¹** correspondent aux modes d'élongation symétriques et asymétriques des liaisons **C-H** aliphatiques du groupement méthyl du pont toluène [43]. Les bandes moyennes dans le domaine **3050-3020 cm⁻¹** , sont caractéristiques des groupements **C-H** aromatique qui dérive de la 2-hydroxy-1-naphthaldéhyde et du noyau aromatique du pont [43].

Dans le cas du complexe d'oxovanadium, la fonction imine (**C = N**) subi un déplacement hypsochrome, par rapport au ligand base de Schiff de **1620 à 1670 cm⁻¹** , dû à la coordination du doublet d'électrons libres de l'atome d'azote à l'ion métallique [43]. Cette coordination est confirmée également par la présence de nouvelle bande **V-N** dans la région de **475 à 490 cm⁻¹** [44].

Un déplacement bathochrome de la bande de vibration de valence de **C–O** (**1300 cm^{-1}**) par rapport au ligand est aussi observé. Ceci est attribuable à l'apport en électrons à la liaison C-O à partir du centre métallique (**O–V**). Ceci confirme la présence de liaisons covalentes entre le centre métallique et l'ion naphtholate dans la région de **543 à 686 cm^{-1}** [44].

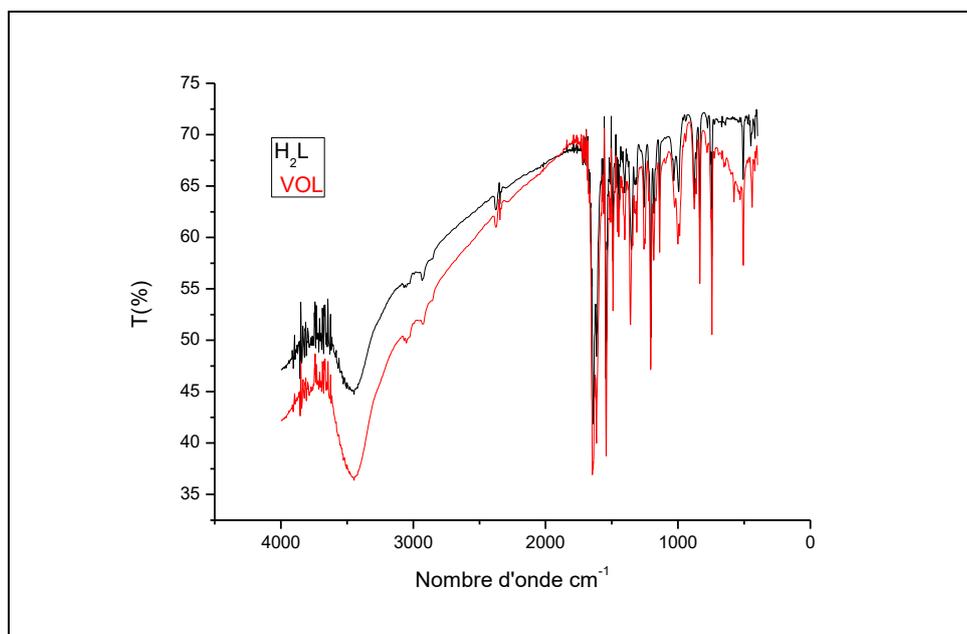


Figure III.4 Spectre IR dans KBr du complexe d'oxovanadium VOL et du ligand H_2L

La fréquence de vibration de la liaison **V=O** a été tout particulièrement étudiée dans la littérature, notamment pour discerner sa nature mononucléaire ($\nu\text{V}=\text{O} \approx 980 \text{ cm}^{-1}$), de celle polynucléaire ($\nu\text{V}=\text{O} \approx 860 \text{ cm}^{-1}$) dans les complexes d'oxovanadium avec des ligands bases de Schiff.

La fréquence de vibration de la liaison **V=O** observée pour le complexe d'oxovanadium est de **980 cm^{-1}** , qui est en accord avec l'aspect ou l'état mononucléaire des complexes [36, 41].

Tableau III. 2. Principales bandes de vibration en IR du ligand H₂L et complexe VOL

Composé	Infrarouge ν (cm ⁻¹)						
	ν O—H	ν C=N	ν C=C	ν C—O	M—N	M—O	ν V=O
H ₂ L	3450	1620	1538- 1562	1321	-	-	-
VOL	/	1542	1618	1340			983

III.2.2 Spectroscopie d'absorption UV-VIS

Le ligand base de Schiff **H₂L** et le complexe d'oxovanadium **VOL** correspondant ont été caractérisés par spectrophotométrie d'adsorption **UV-Vis**, les bandes d'adsorption sont regroupées dans le **tableau III.2** suivant, Nous remarquons tout de même une concordance claire entre les résultats **UV-Vis** avec ceux de l'**IR**.

Le spectre électronique donne une confirmation supplémentaire quant aux modes de coordination du sel d'oxovanadium avec les atomes **N₂O₂** et cela pour le complexe. Les spectres électroniques du ligand **H₂L** et du complexe d'oxovanadium correspondant (**VOL**) dans le solvant **DMF** sont reportés dans **la Figure III.5**

Pour le ligand, les bandes, se situant au voisinage de **260** et **380 nm** sont attribuables aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des noyaux aromatiques de naphthalènes. La bande d'absorption à **402 nm** correspond aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des chromophores azométhine (**CH=N**), et la dernière bande qui apparait dans le visible à **424 nm** est due aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ de l'azométhine [45].

Le spectre d'absorption **UV-Vis** du complexe d'oxovanadium mesurés dans les mêmes conditions que précédemment, présente une allure différente. Un épaulement est observé et des bandes sont déplacées.

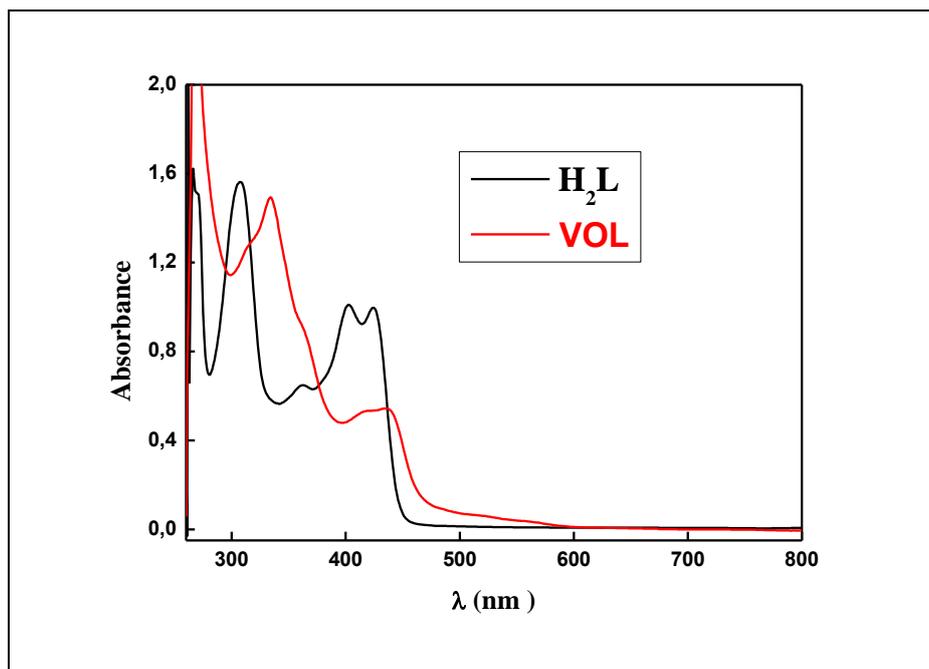


Figure III.5 Spectres électroniques du ligand H_2L et du complexe VOL dans le DMF

Nous avons constaté que l'introduction d'un ion métallique au sein du ligand tétradentate entraîne un effet bathochrome, d'environ **20-50 nm** par rapport au ligand. Ce qui renforce de manière significative la formation de liaisons de coordination entre le métal et le ligand dans le complexe.

Le spectre électronique du complexe d'oxovanadium présente des bandes sous forme d'épaulements, observés entre **450-500 nm**. Ces bandes sont associées aux phénomènes de transfert de charge entre le ligand et le métal (LMCT). Elles sont dues aux transitions $\pi(\text{imine}) \rightarrow \text{métal et } d \rightarrow \pi^*$ respectivement [46].

Les spectres UV-Vis sont bien caractéristiques du ligand base de Schiff et du complexe étudiés, mais ils ne renseignent pas sur la structure des composés préparés.

Les valeurs des maxima d'absorption caractéristiques et des coefficients d'extinction molaires associés au ligand et au complexe d'oxovanadium sont reportées dans le tableau III.3 ci-après :

Tableau III. 3. Longueurs d'onde d'absorption caractéristiques et coefficients d'extinction molaires des composés préparés

	λ_{max} (nm) [ϵ] ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)			
H₂L	270 [27414]	305 [12036]	402 [16280]	424 [20682]
VOL	318 [8275]	347 [11700]	423 [18075]	445-475

III.2.3 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie **RMN** du proton permet de caractériser les composés diamagnétiques. Dans l'ion vanadyle VO^{2+} , le vanadium, de configuration $[\text{Ar}] 3d^1$, possède un électron célibataire dans l'orbitale $3d$. Le complexe d'oxovanadium étudié est donc paramagnétique, ce qui rend son caractérisation par RMN difficile. Le ligand H_2L a été caractérisé par spectroscopie **RMN** ^1H et **RMN** ^{13}C afin d'établir sa structure. La structure globale du ligand est donnée par la **Figure III.6** ci-après.

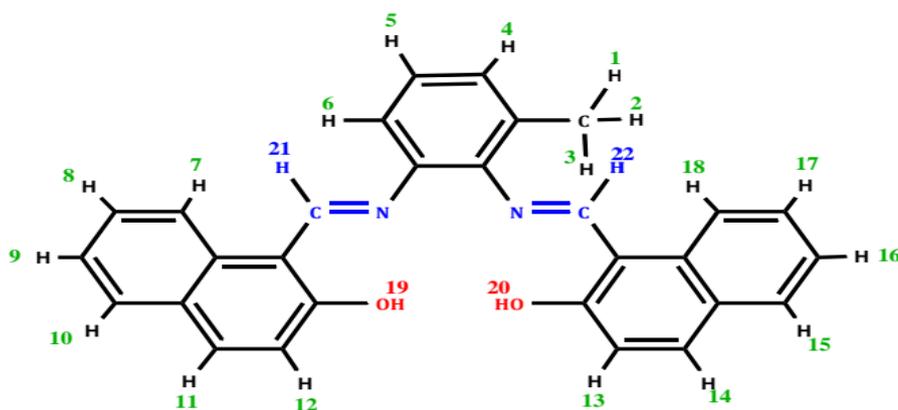


Figure III.6 Structure proposée avec numérotation des protons du ligand H_2L

La **figure III.7** représente le spectre **RMN** ^1H du ligand H_2L dans le CDCl_3 , lequel est tracé dans une plage de **15 ppm** en utilisant le tétra méthyl silane **TMS** comme référence interne.

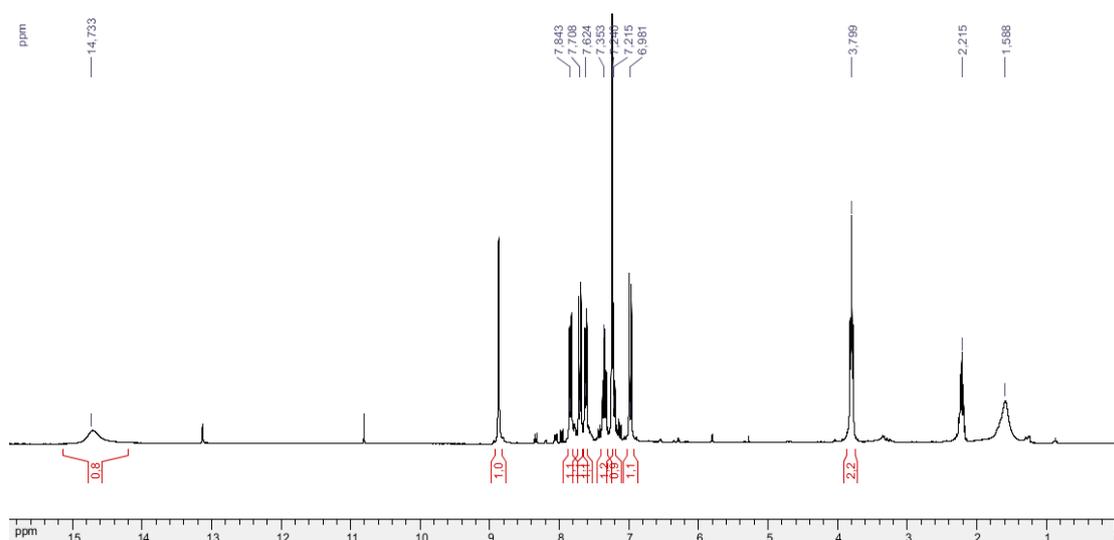


Figure III.7 Spectre RMN ^1H (500MHz) de H_2L dans le CDCl_3

Le spectre RMN ^1H du ligand H_2L montre un signal à **2.37 ppm** correspond aux trois protons aliphatiques (**H1-H3**) du groupement méthyl du pont toluène [47]. L'hydrogène du groupement hydroxyle **O-H** des demi-unités de naphthalène (**H19- H20**) apparaît sous la forme d'un singulet à **15.04 ppm** [48]. Les hydrogènes des groupements imines **H-C=N** (**H1**) du ligand H_2L apparaissent à **9.29** et **δ 9.31 ppm** [49]. Tous les protons aromatiques, (**H4-H18**) du ligand H_2L , résonnent sous forme de massif complexe entre **6.90** et **8.10 ppm** [50], ces protons sont montrés par la Figure III.8 suivante :

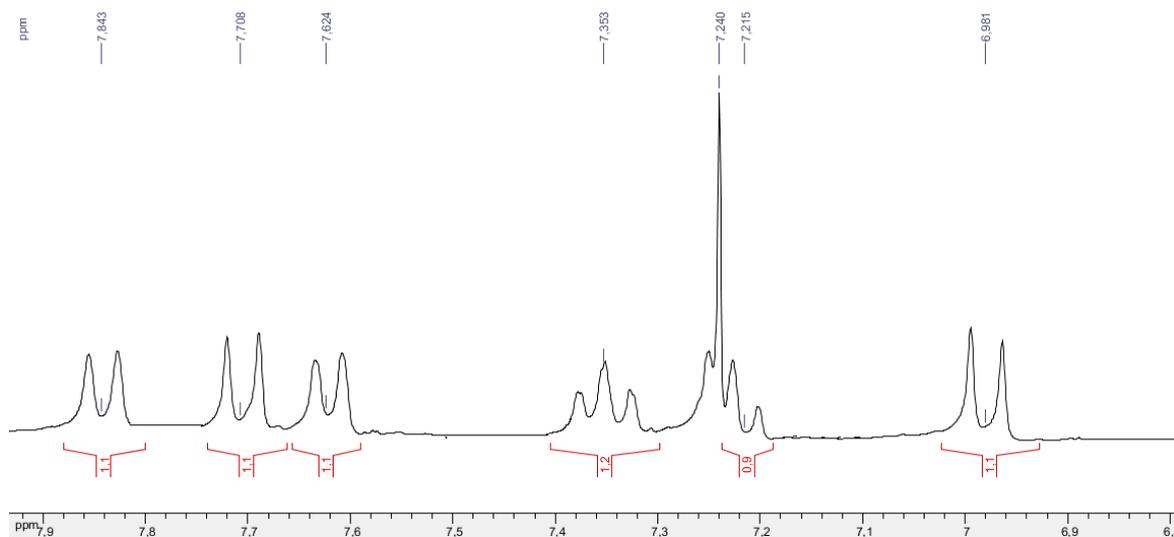


Figure III.8 Spectre RMN ^1H (500MHz) des protons aromatiques du ligand H_2L dans le CDCl_3

III.2.4 Analyse par RMN ¹³C

L'élucidation structurale des bases de Schiff a été également réalisée par RMN ¹³C. Les déplacements chimiques, δ en **ppm**, ainsi que les signaux correspondants aux différents carbones sont résumés dans le même tableau III.7, les valeurs y figurant sont extraites des spectres représentés dans la figure III.9.

Le spectre RMN ¹³C du ligand H₂L montre un signal à **51.87 ppm** correspond carbone (C3) C-aliphatiques. Le carbone lié du groupement hydroxyle (C-OH) des demi-unités de naphthalène (C5) montre un signal **159.32 ppm**. les carbones des groupements imines C1(C=N) du ligand H₂L apparaissent à **173.10 ppm**. Tous les carbones aromatiques, (C7-C24) du ligand H₂L, résonnent sous forme de massif complexe entre **107.24 ppm** et **136.72 ppm**. Le signal à **77 ppm** correspond au résidu du solvant CDCl₃. Le spectre est montré par **Figure III.9**

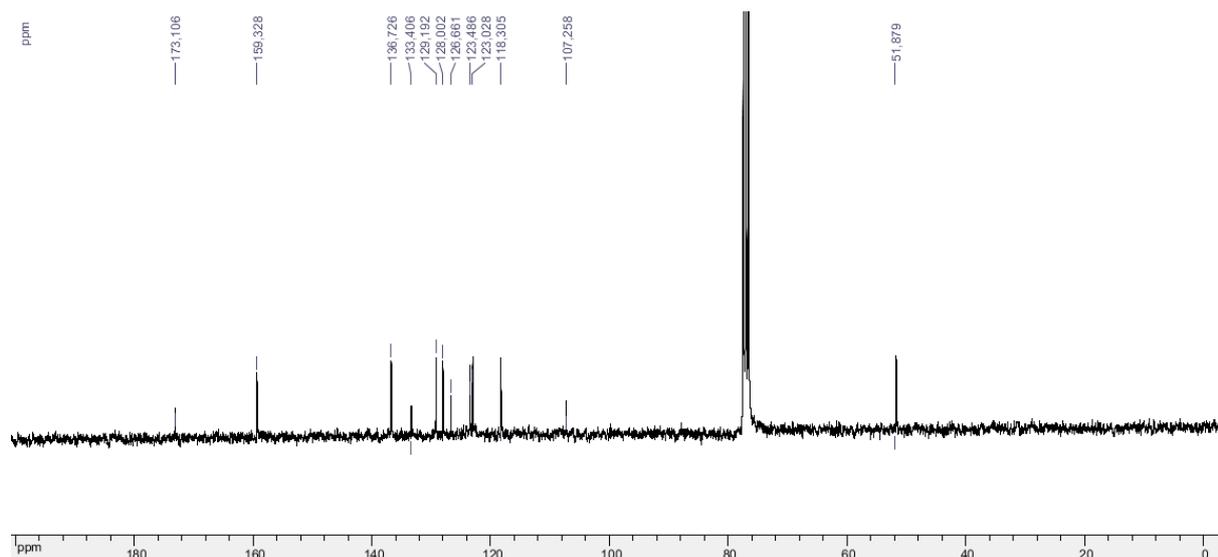


Figure III.9. Spectres RMN ¹³C

III.3 La technique de masse perdue

Le but est de déterminer quantitativement la dégradation d'un matériau au cours du temps. L'utilité de mesurer la masse perdue consiste en l'évaluation du taux de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps et est exprimé en (g/cm²/an). Le taux de corrosion est calculé à partir de la formule suivante :

$$\tau = 365 \frac{\Delta m}{st} \quad \text{avec } \Delta m = m_i - m_f$$

- m_i : masse de l'échantillon avant l'essai en (g),
- m_f : masse de l'échantillon après l'essai en (g),
- S : surface de l'échantillon en (cm²),
- t : temps de l'expérience en jours.

❖ Manipulation

Chaque échantillon fini, a été pesé. Sa masse, sa surface totale ainsi que les propriétés de la solution (pH, concentration, etc.) et la durée du test ont été mentionnées dans des tableaux. Influence de la concentration d'inhibiteur en milieu HCl(1M)

Tableau III.4 Taux de corrosion de l'acier dans une solution de complexe concentration

10^{-3} , 5.10^{-4} , 5.10^{-5} M, durée 10 jours,

	10^{-3} M	5.10^{-4} M	5.10^{-5} M
m_i (g)	4.20	4.458	4.168
m_f(g)	4.179	4.425	4.153
Δm (g)	0.021	0.033	0.015
S (cm²)	1.57	1.88	1.57
T(jours)	10 j	10 j	10 j
Taux de corrosion (g/cm²/an)	0.488	0.640	0.348

Tableau III.5 Taux de corrosion de l'acier dans une solution de ligand concentration 10^{-3} , 5.10^{-4} , 5.10^{-5} M, durée 10 jours:

	10^{-3} M	5.10^{-4} M	5.10^{-5} M
mi (g)	4.895	5.313	5.179
mf(g)	4.837	5.214	5.153
Δm (g)	0.058	0.099	0.026
S (cm²)	1,57	1,57	1,57
T(jours)	10 j	10 j	10 j
Taux de corrosion	1.348	2.301	0.604

L'échantillon a été suspendu dans un bêcher contenant 50 ml de solution. Les concentrations, des inhibiteurs utilisés, varient de 10^{-3} , 5.10^{-4} , 5.10^{-5} M. La durée de l'immersion a été fixée à dix jours pour tous les tests. Après chaque période de test choisie, l'échantillon est retiré de la solution puis nettoyé à l'eau. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dent souple. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage l'échantillon a été repesé, sa nouvelle masse a été également reportée dans des tableaux.

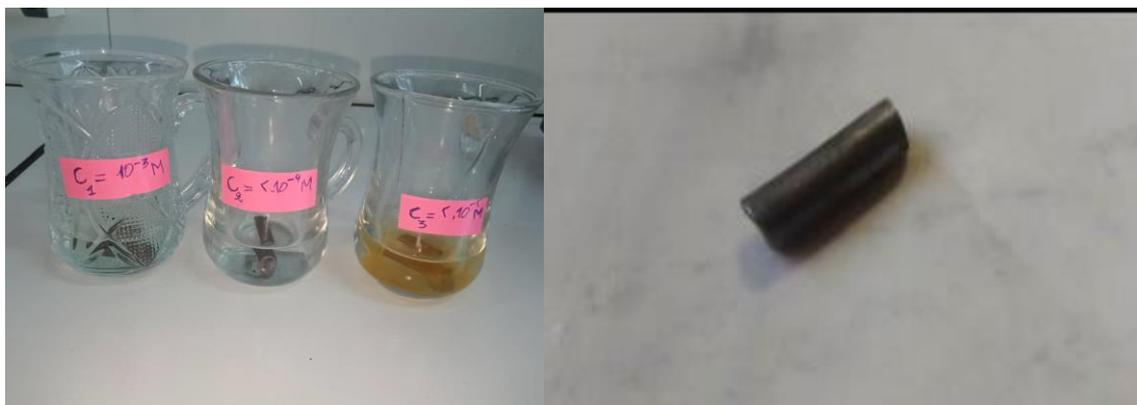


Figure III.10 perte de masse de complexe et ligand après 10 j

Les résultats présentés dans les tableaux (III.4, III.5), montrent une forte diminution du taux de corrosion de l'acier pour la concentration la plus basse C3 pour l'inhibiteur utilisé. Cette diminution peut être attribuée à la formation d'une couche mince fournie par l'inhibiteur.

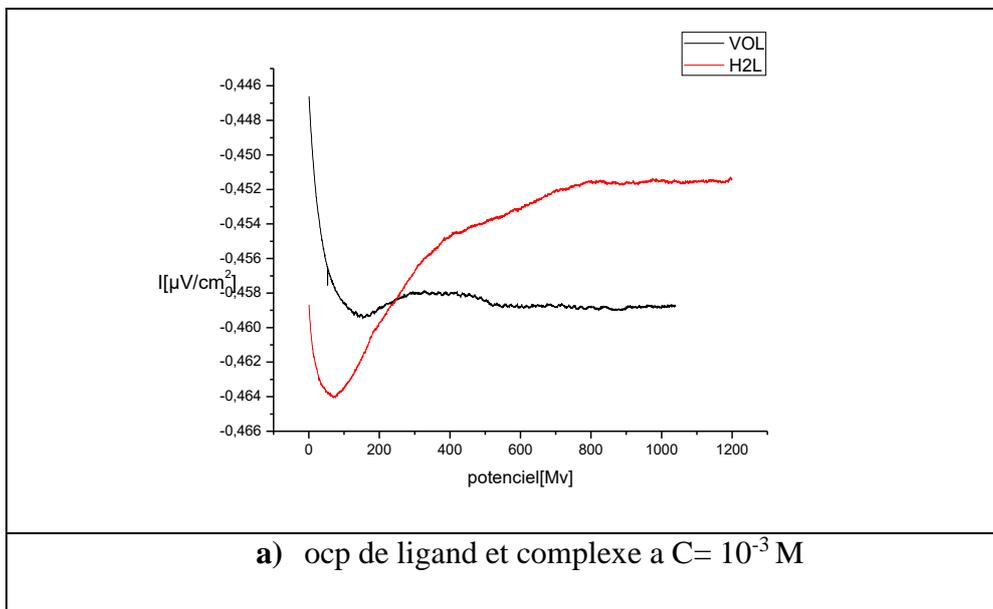
III.4 Méthodes stationnaires Electrochimique

L'utilisation de la méthode gravimétrique n'est pas suffisante pour identifier et comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la corrosion et d'inhibition, par conséquent la nécessité d'autres méthodes électrochimiques sera indispensables pour l'approche et la bonne compréhension et interprétation de ce phénomène.

III.4.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Avant d'étudier le comportement de l'acier au carbone X18, il est important d'évaluer son potentiel en circuit ouvert en fonction du temps dans une solution HCl + DMF avec complexe et autre solution avec le ligand (H₂L) à différentes concentrations (10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$ M) pendant une durée de 30 min. L'évolution de ce potentiel caractérise la corrosion de l'échantillon, cette évolution est un premier indice pour estimer l'évolution de la sévérité de la dégradation [51] et permet d'obtenir un potentiel relativement stable qui sera utilisé comme une donnée essentielle pour les tracés des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédances électrochimiques (Figure III.11).

L'évolution des courbes chronopotentiométriques suggère une décroissance du potentiel indiquant l'attaque du métal suivie d'un anoblissement.



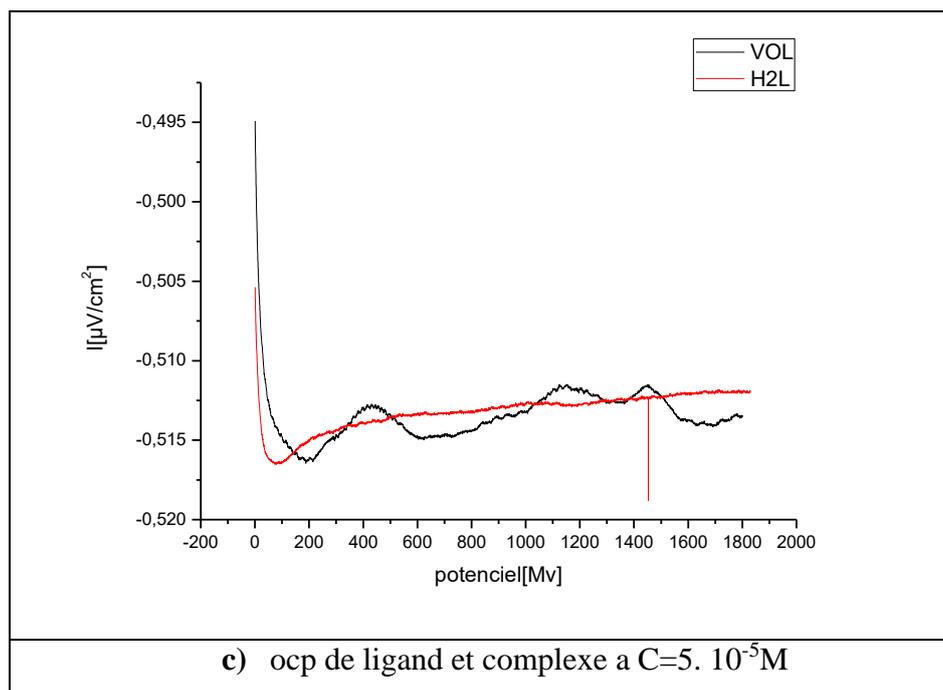
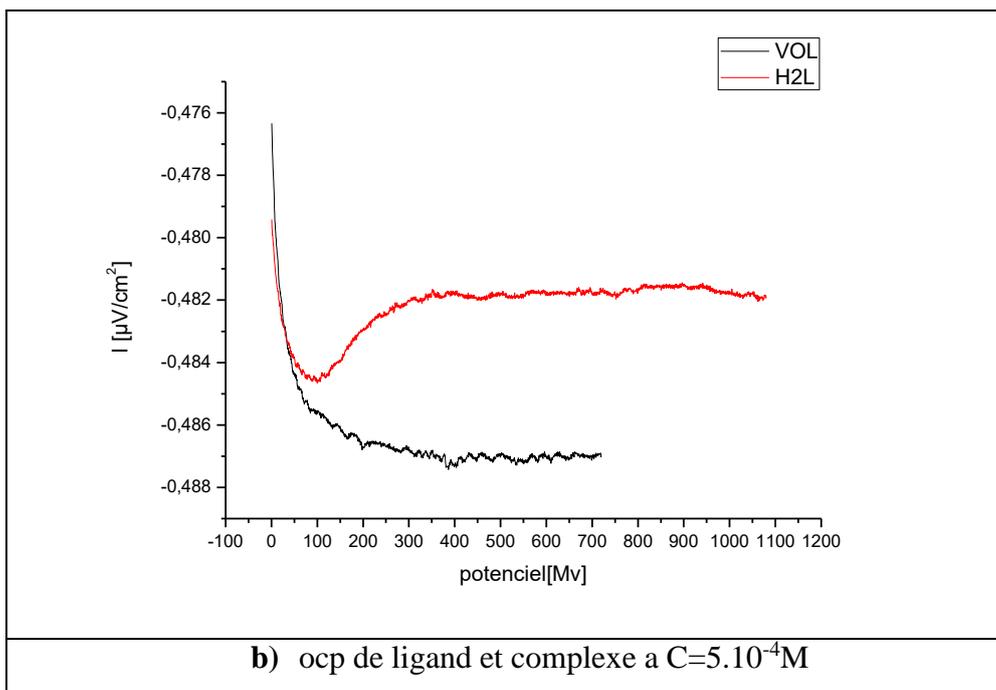


Figure III.11 La variation du potentiel en fonction du temps d'une électrode d'acier au carbone X18 dans une solution de HCl et complexe et ligand de différentes concentrations a), b) et c).

III.4.2 Les courbes de polarisation de Tafel

La figure III.12 a), b), c), présente l'étude de la stabilité des concentrations de ligand et complexe de d'oxovanadium dans une solution HCl. Cela nous a permis de retirer les paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel, tel que le courant, le potentiel de corrosion et la résistance. Les résistances de polarisations (R_p), les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}) et de potentiel de corrosion (E_{corr}) sont présentés dans le tableau III.6.

Dans le domaine cathodique, l'ajout de ligand base de Schiff induit une diminution du courant partiel cathodique figure (III,12). Néanmoins, la diminution du courant n'est pas proportionnelle à la teneur en inhibiteur introduite. Dans le domaine anodique, l'ajout des inhibiteurs provoquent une diminution des densités de courant d'oxydation figure (III,12). Ce résultat indique clairement que les inhibiteurs ont un effet cathodique et anodique.

Donc, le ligand et le complexe peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes en milieu chlorhydrique 1 M.

Tableau III.6 Valeurs de E_{corr} et i_{corr} déterminées par la méthode de Tafel concentration E_{corr}

i_{corr}

	Concentration (M)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (Ma/cm ²)	R_p (oh.cm ²)	β_a (mV)	$-\beta_c$ (mV)
Ligand H₂L	10^{-3}	-419.5	0.4559	85.47	135.2	247.1
	5.10^{-4}	-492.4	1.0931	31.08	153.2	161.8
	5.10^{-5}	-547.0	0.2740	112.24	132.3	199.0
complexe VOL	10^{-3}	-466.6	0.1947	109.6	79.9	161.8
	5.10^{-4}	-484.5	0.2425	89.87	86.6	179.2
	5.10^{-5}	-541.9	0.1325	166.02	94.5	218.2

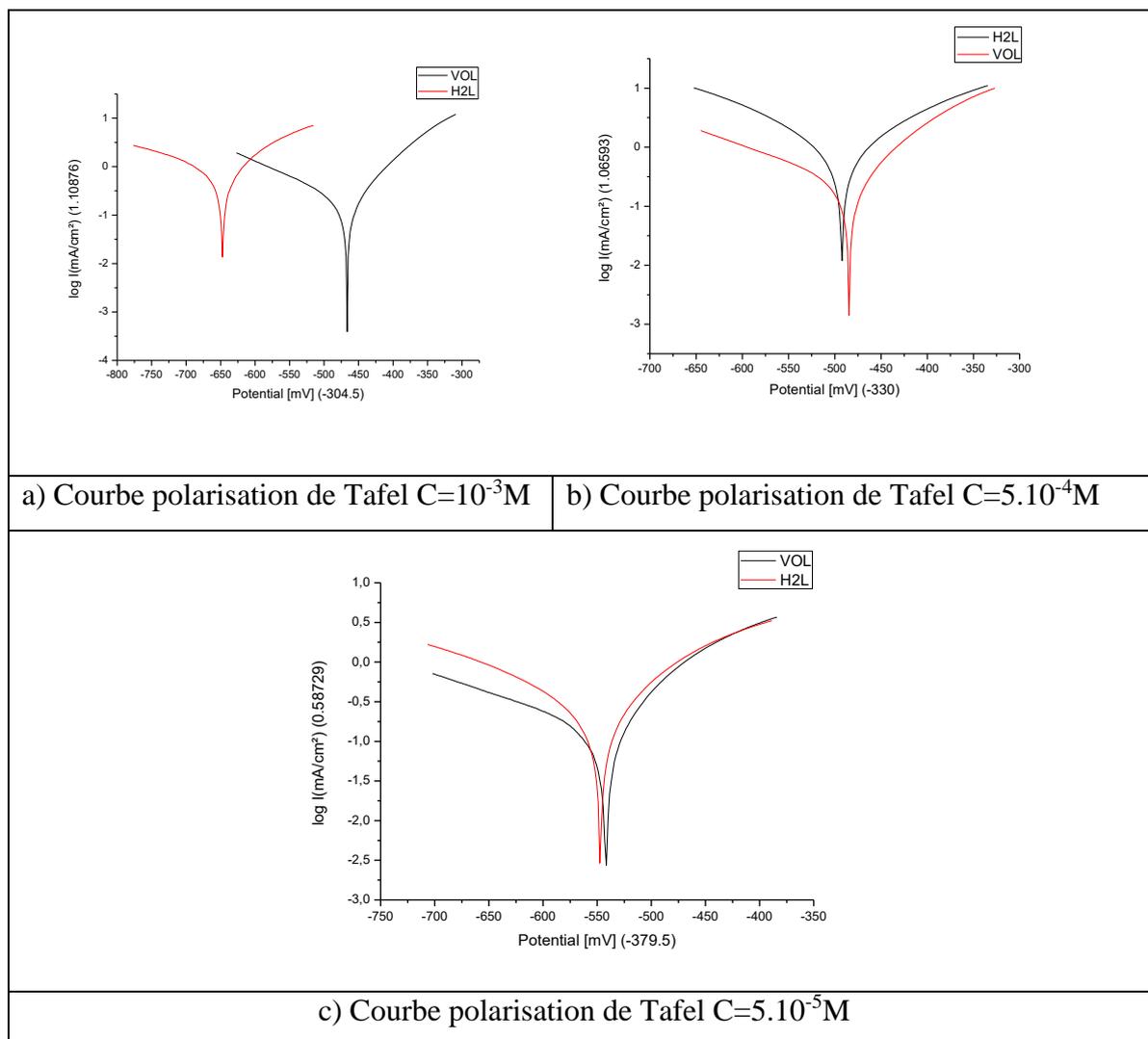


Figure III.12 : Courbe de polarisation et tracé de la droite de Tafel dans les solutions de HCl avec le ligand et complexe à différents concentration a) $C=10^{-3} M$ b) $5.10^{-4}M$, c) $5.10^{-5} M$

D'après la courbe de polarisation obtenue (Figure III.12) et le tableau on remarque que :

- La densité du courant de corrosion (I_{corr}) diminue petit à petit avec l'augmentation de la concentration du composé inhibiteur et cette diminution est due à l'adsorption de l'inhibiteurs sur l'interface métal / acide [52].
- L'addition de l'inhibiteurs modifie légèrement les valeurs de E_{corr} .
- Le changement irrégulier de β_a et β_c indique que la nature de l'inhibiteur est mixte [53].

- Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation confirme aussi l'effet inhibitrice positif du composé synthétisé sur l'acier ce qui prouve la bonne concordance avec les résultats gravimétriques obtenus précédemment.

III.4.3 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps. Cette méthode permet d'apprécier le degré de réversibilité des systèmes redox étudiés, de déterminer dans certains cas le mécanisme à l'électrode, notamment lorsque des réactions chimiques sont associées au transfert d'électrons.

a) Comportement électrochimique de l'électrolyte support

Parmi les sels d'ammonium quaternaire très solubles dans les solvants organiques, les perchlorates sont ceux dont le domaine électroactif est le plus large dans le domaine cathodique. Le perchlorate de lithium (LiClO_4) a été choisi comme sel conducteur dans ce travail en raison de sa conductivité plus élevée.

Nous avons enregistré le voltampérogramme cyclique de l'électrolyte support (LiClO_4) entre **-2000 à +1600mV**. Aucune réaction électrochimique n'a été observée. Le voltammogramme suivant représente la variation du potentiel en fonction du courant, de l'électrolyte support (LiClO_4) dans **DMF** sur l'électrode de carbone vitreux (**CV**).

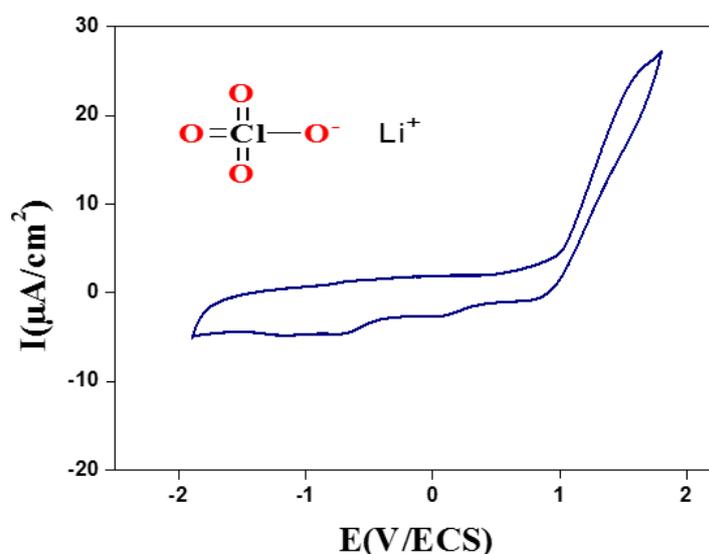


Figure III.13 Voltampérogramme cyclique du LiClO_4 (10^{-1}M) / DMF, sous N_2 à 100 mV/s .

b) Comportement électrochimique du ligand base de Schiff

L'enregistrement du voltampérogramme du ligand H₂L a été réalisé entre -2,2 à +1,6 V/ECS avec la vitesse de balayage de 100 mV/s. La figure III.14, ci-dessous, illustre le comportement électrochimique de ce composé

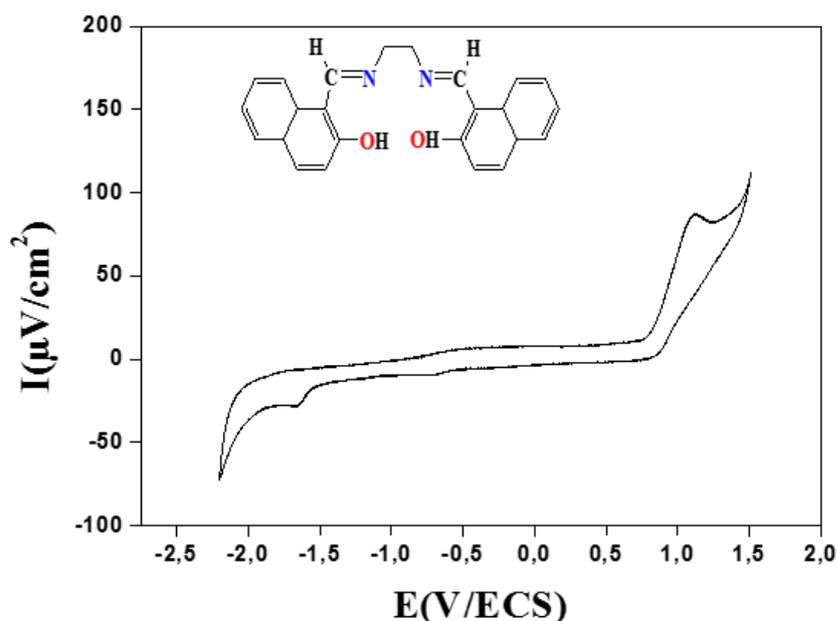


Figure III.14 Voltamogramme cyclique du ligand H₂L (10⁻³ M) dans DMF/ LiClO₄ (10⁻¹M), sous azote.

Selon le voltampérogramme du ligand H₂L, on observe, au cours du balayage allé, une vague cathodique est observée à $E_c = -1,66\text{V/ECS}$. Elle est due à la réduction des groupements imines [54]. Quant au balayage retour, la vague anodique localisée à $E_a = +1,134\text{ V/ECS}$ est attribuée à l'oxydation des groupements hydroxyles [55].

c) Comportement électrochimique du complexe d'oxovanadium base de Schiff

L'étude du complexe d'oxovanadium est suivie par voltampérométrie cyclique sur une électrode en carbone vitreux. Cette technique permet l'observation rapide du comportement redox des espèces électroactives sur une large gamme de potentiel, Figure III.16

Dans ce cas on observe du côté anodique lors du balayage aller, trois pics d'oxydation $E_{pa1} = -1,104$, $E_{pa2} = 0,582$ et $E_{pa3} = +1,130\text{ V/ECS}$. La première vague est quasi-réversible elle est due à l'oxydation de VO(III)/VO(IV) [56], quant à la deuxième vague, elle est réversible est attribuée à l'oxydation du VO(IV)/VO(V) [57]. La troisième vague est aussi irréversible et attribuée à l'oxydation de la fonction hydroxyle dans le ligand tétradentates.

Lors du balayage retour, on observe trois pics de réduction **Epc1= 0.513**, **Epc2 = -1,206** et **Epc3 = -1,733 V/ECS**. Les deux premiers pics sont dues à la réduction de **VO(V)/VO(IV)** et **VO(IV)/VI(III)**, respectivement. Alors que le dernier pic irréversible est attribué à la réduction de la fonction imine (**C=N**) [58]

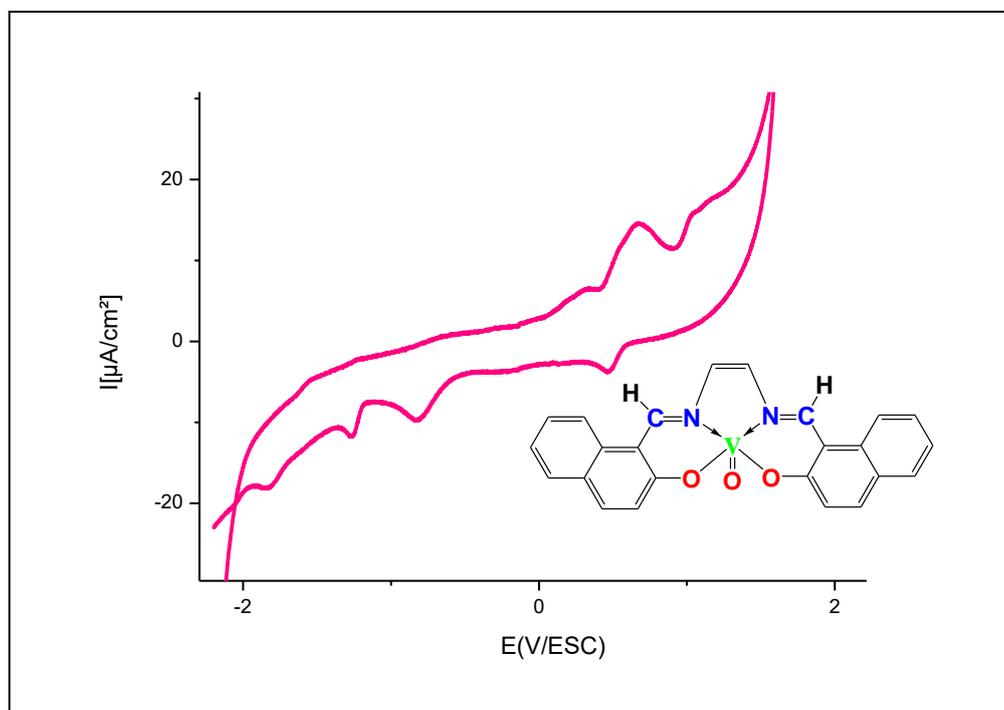


Figure III.15 Voltamogramme de complexe VOL (10^{-3} M) dans DMF/ LiClO₄ (10^{-1} M), sous azote.

Après avoir cerné le système redox du centre d'oxovanadium **VO(IV) / VO(V)** à **E_{1/2} = 547 V** donné dans la figure III.17, nous avons observé l'évolution des potentiels et des rapports des courants anodiques et cathodiques en fonction des vitesses de balayage entre **+200** et **+800 mV/ECS** sous atmosphère d'azote [59].

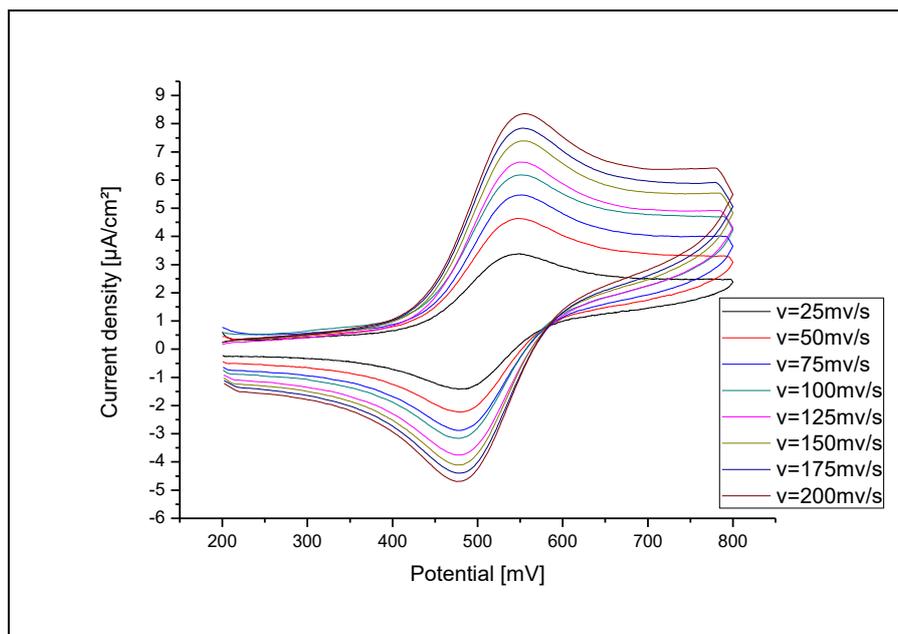


Figure III.16 Voltamogrammes cycliques de VO(IV)/VO(V) (10^{-3}) dans le DMF/LiClO₄ (10^{-1}) sous atmosphère d'azote à différentes vitesses de balayage

d) Paramètres électrochimiques du complexe VOL

Les paramètres électrochimiques du complexe à différentes vitesses de balayage sont regroupés dans le tableau III.7. La différence de potentiel de pic anodique et cathodique $|\Delta E_p|$ est égale à **100 mV** à la vitesse de **10 mV**, cette valeur est supérieure à la valeur idéale de **60 mV** pour un processus mono électronique et réversible. Cette différence peut être attribuée à la résistance non compensée de la solution de DMF [60].

Tableau III. 7 Paramètres électrochimiques du complexe VOL

V (mv/s)	E_a (mV/ECS)	E_c (mV/ECS)	ΔE (mV/ECS)	E_{1/2} (mV/ECS)	I_a (µA/cm ²)	I_c (µA/cm ²)	I_c/I_a (µA/cm ²)
25	548.22	480	68.22	308.22	3.356	-1.369	-0.41
50	550.8	481.4	69.4	310.1	4.588	-2.2	-0.47
75	550.8	478.87	71.93	311.36	5.412	-2.90	-0.53
100	553.37	482.6	70.77	312.07	6.125	-3.172	-0.52
125	552.80	478.8	73.2	313	6.525	-3.72	-0,57
150	553.37	476.3	77.07	315.22	7.348	-4.128	0.56
175	555.80	480.08	75.72	315.76	7.734	-4.392	0.57
200	555.58	478.87	76.71	239.43	8.345	-4.682	0,56

e) Effet de la vitesse de balayage sur les potentiels du complexe

Le tracé des courbes des potentiels E_{pc} , ΔE_p et $E_{1/2}$ en fonction des vitesses de balayages montre que ces potentiels sont indépendants des vitesses de balayages de **25 à 200 mV/s** ce qui fait converger le système à un couple redox réversible, la **figure III.18** suivante montre l'évolution des potentiels :

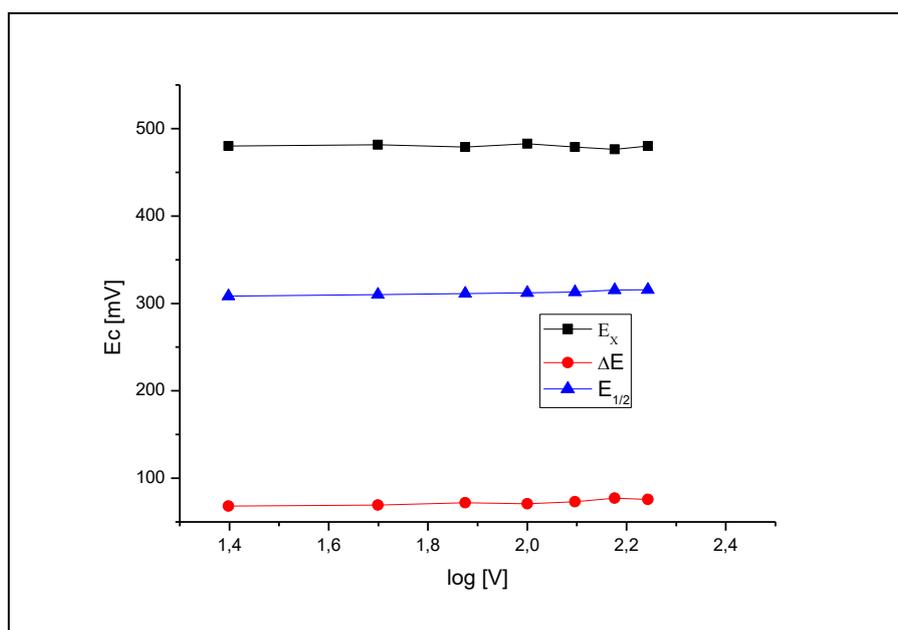


Figure III.17 Evolution des potentiels E_c , ΔE et $E_{1/2}$ du complexe fer en fonction des vitesses de balayages, sous N_2 .

f) Effet de la vitesse de balayage sur les intensités de courant du complexe

Le courant du pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction des vitesses de balayages en passant par l'origine, et montre qu'il est sous régime diffusionnel comme le montre la **figure III.19** ci-dessous

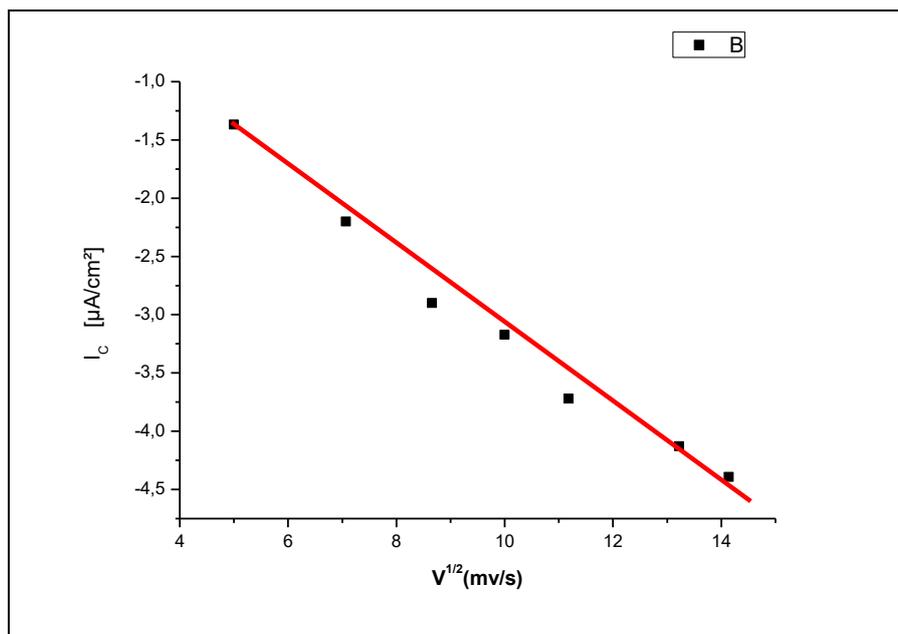


Figure III.18 Evolution des courants cathodiques I_c du complexe de d'oxo vanadium en fonction des vitesses de balayage, sous N_2

III.4.2 méthodes transitoires

a) la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

Pour confirmer les résultats obtenus par la technique des courbes de polarisation et la gravimétrie, et pour mieux définir le mécanisme d'action de l'amine et de ligand base de Schiff examinés comme inhibiteur de corrosion, on a utilisé une autre méthode ; la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagramme, appelés diagramme de Nyquist. L'analyse d'un spectre d'impédance permet d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou Bode des grandeurs physiques représentatives. Le CEE employé pour ce système est décrit [61,62,63] et présenté dans la figure(III,20)

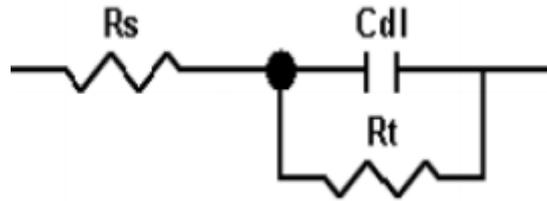


Figure III.19 Circuit électrique équivalent de l'interface métal-électrolyte

A partir des diagrammes d'impédance, nous accédons à la résistance de transfert de charge (R_t) et à la capacité de la double couche (C_{dl}) et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées. Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides en présence des inhibiteurs de corrosion (complexe, ligand) sont présentés sur la figure(III.21).

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-cercles parfaits, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter faciale [64] due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (acier). Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [65].

Nous remarquons que la taille de la boucle capacitive attribuée au processus de transfert de charge augmente lorsque la concentration des inhibiteurs passe de 10^{-3} à $5 \cdot 10^{-5}M$ pour le ligand et de 10^{-3} à $5 \cdot 10^{-4}M$ pour le complexe en présence des inhibiteurs. Ce résultat traduit l'influence des inhibiteurs organiques sur le processus à l'interface acier / milieu acide.

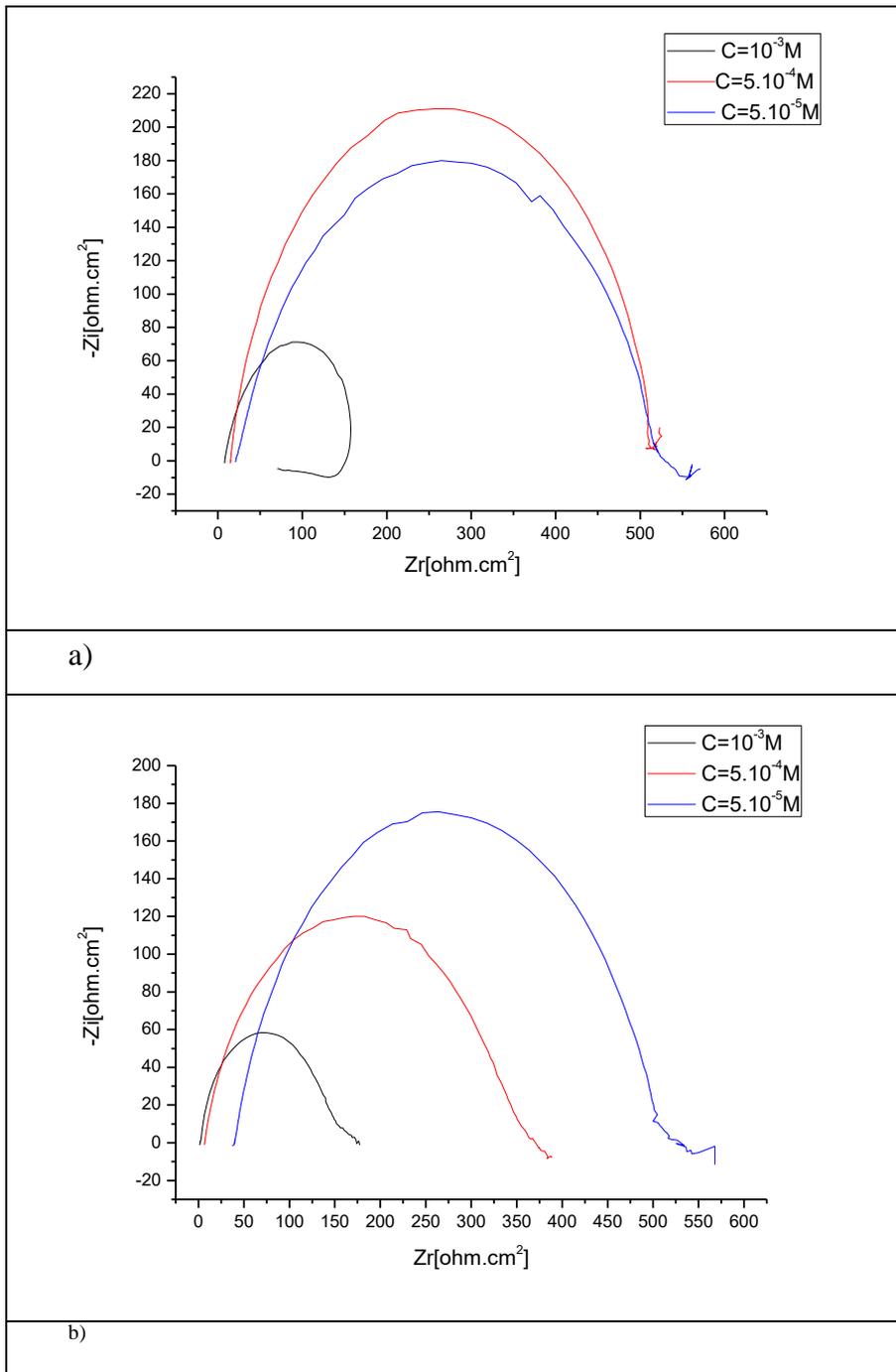


Figure III.20 .Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différente concentration de :a) complexe b) ligand

Les diagrammes de S.I.E nous fournissent le pouvoir à accéder aux valeurs de la résistance R_{tc} et de la capacité de la double couche C_{dl} et par conséquent à l'efficacité inhibitrice d'inhibiteur qui est déterminée par la relation suivant :

$$E_{imp} (\%) = R_{tc\ inh} - R_{tc} / R_{tc\ inh} \times 100 \quad (III.19)$$

où $R_{tc\ inh}$ et $R_{tc\ 0}$ sont respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge de l'acier X18 en présence HCl et VOL ou H₂L en différents concentration .

Les valeurs de R_{tc} ainsi que celles de la capacité de la double couche ont été évaluées à partir de ces diagrammes sont rassemblées dans le tableau III.8

Tableau III.8 R Valeurs de R_1 , R_2 et C (capacité) enlevées du diagramme d'impédance.

	C(M)	$R_1(\text{ohm.cm}^2)$	$R_2(\text{ohm.cm}^2)$	C(capacité) $\mu\text{F/cm}^2$	E_{imp} (%)
Complexe	10^{-3}	15.80	119.9	94.43	86.82
	5.10^{-4}	15.11	501.9	100.2	96.98
	5.10^{-5}	21.13	512.8	39.10	95.87
Ligand	10^{-3}	1.240	160.7	792.1	99.22
	5.10^{-4}	4.753	357.6	62.29	98.67
	5.10^{-5}	38.45	482	104.3	92.02

L'analyse des résultats du Tableau (III,8) nous permet de révéler les remarques suivantes :

- l'addition de ligand et de le complexe, la capacité de la double couche Cdl diminue et passe de $100.2 \mu\text{F.cm}^{-2}$, pour la référence, à $39.10 \mu\text{F.cm}^{-2}$ pour 5×10^{-5} M de Complexe, et passe de $792.1 \mu\text{F.cm}^{-2}$ à $62.29 \mu\text{F.cm}^{-2}$ pour 5×10^{-4} M de ligand. Cette diminution est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [66]. En effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus le taux de recouvrement du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue figure (III,22.A).
- La variation de l'efficacité inhibitrice (E%) de ces composés sur l'acier X18 en milieu HCl 1M avec leurs concentrations est reportée sur la figure (III,22,B). On constate qu'il existe pour les deux inhibiteurs, une concentration minimale efficace pour laquelle l'efficacité inhibitrice atteint sa valeur maximale. En effet, le maximum de l'efficacité inhibitrice en présence, de ligand est de 99.98 %, de complexe 96.22 % .

- Les valeurs de la résistance de transfert de charge augmente jusqu'à la concentration minimale efficace de 5.10^{-5} (mol/l) pour le ligand et le complexe, puis elle diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. La variation de la résistance en fonction de la concentration de inhibiteurs est illustrée sur la figure (III,22,C). Ce phénomène peut être expliqué par la réduction d'hydrogène dissous peut se réduire à la surface du métal
- L'évolution des spectres d'impédance dans le plan Nyquist en fonction des concentrations en inhibiteurs organiques confirme la formation d'une couche protectrice d'inhibiteurs, qui se traduit par l'augmentation de la résistance de transfert de charge conjointement à une diminution de la capacité de la double couche. Les essais électrochimiques ont montré la bonne efficacité inhibitrice pour une concentration optimale de 5.10^{-5} (mol/l) pour le ligand et de 5.10^{-4} (mol/l) pour le complexe.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Ce mémoire a permis d'explorer en profondeur le domaine des inhibiteurs de corrosion, en se focalisant sur l'application de complexe d'oxovanadium base de Schiff. Les inhibiteurs de corrosion jouent un rôle crucial dans la prévention des dommages causés par la corrosion, et le complexe d'oxovanadium base de Schiff ont émergé comme des candidats prometteurs dans ce domaine.

Tout d'abord, nous avons synthétisé et caractérisé un ligand base de Schiff et son complexe d'oxovanadium. Les rendements molaires du ligand est **92%** et du complexe est **77%** sont très bons. Les valeurs de conductivité molaire du ligand et du complexe d'oxovanadium sont comprises entre **2 et 9 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$** qui montre que ces composés ne sont pas conducteur (faible valeurs).

Ces composés ont été identifiés et caractérisés par des méthodes spectroscopiques courantes telles que l'infrarouge (IR), l'ultraviolet visible (UV-Vis) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) conformément aux structures proposées.

Grâce à la spectroscopie IR, les déplacements des vibrations de valence expliquent la stabilité des complexes en raison de leur aplatissement, qui est lié à l'UV-Vis. La RMN par résonance magnétique nucléaire du proton a confirmé la structure et les éléments constitutifs tels que préparés.

Les résultats obtenus grâce aux techniques électrochimiques telles que le Circuit Ouvert Potentiel (OCP), la voltamétrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont fourni des informations approfondies sur le comportement des complexes d'oxovanadium base de Schiff en tant qu'inhibiteurs de corrosion. L'analyse de l'OCP a permis de suivre l'évolution du potentiel électrode/solution au fil du temps, fournissant ainsi des indications sur la stabilité et la réactivité du complexe dans un milieu corrosif.

Ces résultats approfondis ont démontré que le complexe d'oxovanadium base de Schiff possèdent un fort potentiel en tant qu'inhibiteur de corrosion, offrant une protection efficace contre les processus corrosifs. Leur structure et leurs propriétés électroniques spécifiques leur permettent d'interagir avec les surfaces métalliques, formant ainsi une couche protectrice qui prévient la corrosion.

En conclusion, nous avons montré que l'ajout de l'inhibiteur au milieu conduit à une bonne protection de l'acier XC18, pour des concentrations 5.10^{-5} (mol/l) pour le ligand et de 5.10^{-4} (mol/l) pour le complexe.

Références bibliographiques :

- [01] Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [02] Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2008). *Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering*. John Wiley & Sons.
- [03] Ashassi-Sorkhabi, H., Shadizadeh, S. R., & Seifzadeh, D. (2004). Electrochemical study of the corrosion inhibition of mild steel by Schiff base compounds. *Corrosion Science*, 46(12), 3065-3080.
- [04] Mezhoud Bilel, *synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers*, université Mentouri-constantine, Algérie (2011).
- [05] Lai, Y. M., Hsiao, H. Y., & Chen, Y. T. (2017). Electrochemical behavior and inhibition mechanism of a novel Schiff based on mild steel in acid solution. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 251-259.
- [06] Hayat, F., & Muhammad, N. (2017). An overview of corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. *Journal of Materials Research and Technology*, 6(1), 79-87.
- [07] Pourbaix, M. (1974). *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National Association of Corrosion Engineers.
- [08] Leidheiser Jr, H., & McIntosh, D. L. (1977). Mechanisms of corrosion inhibition. *Corrosion*, 33(4), 127-136.
- [09] Arab, S. T., & Jafari, H. (2019). Review on corrosion inhibition mechanisms of organic compounds in acidic media. *Journal of Molecular Liquids*, 288, 111024.
- [10] Ashassi-Sorkhabi, H., Shadizadeh, S. R., & Seifzadeh, D. (2004). Electrochemical study of the corrosion inhibition of mild steel by Schiff base compounds. *Corrosion Science*, 46(12), 3065-3080.
- [11] Wang, H.; Chen, X.; Feng, C.; Li, Y.; Xie, Y.; Liu, J.; Zhao, H. Schiff base-containing polymer materials: synthesis, properties and applications. *Polym. Chem.* 2016, 7, 3111-3125.
- [12] Hosseinzadeh, R.; Jaleh, B.; Safari, N.; Shaterian, H.R. Recent Advances in Schiff Base Metal Complexes: Synthesis, Characterization, and Applications. *Catalysts* 2020, 10, 204.
- [13] Khaled, K. F. (2015). Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution using Schiff base. *Der Pharma Chemica*, 7(8), 265-277.
- [14] da Silva, J.F.M.; Garden, S.J. Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool. *Molecules* 2018, 23, 2590.

- [15] Al-Amiery, A.A.; Kadhum, A.A.H.; Mohamad, A.B. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *J. Chem. Pharm. Res.* 2013, 5, 227-238.
- [16] Khaled, K. F. (2015). Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution using Schiff base. *Der Pharma Chemica*, 7(8), 265-277.
- [17] S. Dekar, K. Ouari, S. Bendia, D. Hannachi, J. Weiss, *Journal of Organometallic Chemistry*, 866(2018) 165-176.
- [18] M. Merzougui, K. Ouari, *Desalination and Water Treatment*, 83 (2017) 306-313.
- [19] https://wiki.scienceamusante.net/index.php?title=Chauffage_à_reflux&oldid=15404
[Révision de 19 avril 2010 à 22 :55 par Alexchimiste](#)
- [20] Francis Rouessac, Annick Rouessac, Daniel Cruche, *Analyse chimique-méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6^{ème} Éd. DUNOD (2004) Paris.
- [21] Yahiaoui N., Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, 2012.
- [22] Ramdani S., Soltana F., mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero- Crossing », Université A. M Bejaia, 2003.
- [23] Meyer et Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », *Bull. Un. Phys.* 784. P (895 – 908), 1996.
- [24] Benaissa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, 2011.
- [25] Lamia Boukemara, mémoire magister « étude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxy-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer, Université Mentouri de Constantine, 2009.
- [26] Francis Rouessac, Annick Rouessac, Daniel Cruche, *Analyse chimique-méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6^{ème} Éd. DUNOD (2004) Paris
- [27] Cours de chimie de première de PCSI, lycée Jean Daitet .
- [28] Mémoire de diplôme de master génie procédé, par Boulaoued Amel et Koriba Ilham , université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi BBA , cinétique de la réaction 29/7/22
- [29] K.Benchekroum, F.dalard, J.rameau, A.elghazali. Inhibition de la Corrosion du fer dans HCl 1M partie II. Etude des propriétés inhibitrice du 2- Aminothiophénol et du 2- aminophényl disulfure, par spectroscopie d'impédance, Maroc. (2002).
- [30] F. Zucchi, G. Brunoro, G.Trabane, The action of some inhibitors against dezincification. *Metall.* vol 69, N°12, pp.493-496. Ital.: (1977).

- [31] G. Bianchi and P. Longhi. Copper in sea-water, Potential-Ph Diagrams. Corrosion Science. (1973).
- [32] Sudheer, M.A.Quraishi. Electrochemical and theoretical investigation of triazole derivatives on corrosion inhibition behaviour of copper in hydrochloric acid medium, Corros.Sci, in English. (2013), 70
- [33] Mémoire de diplôme de master génie procédé, par Boulaoued Amel et Koriba Ilham , université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi BBA , cinétique de la réaction 29/7/22.
- [34] Abderrahim Krifa. Etude du pouvoir filmant et de l'efficacité inhibitrice de L'ASCITEC-FU et de la tetrathiafulvalene sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux .thèse doctorat. Université Badji Mokhtar- Annaba, (2017) ,98
- [35] M. Merzougui, K. Ouari, J. Weiss, J. Mol. Struct., 1120 (2016) 239-244
- [36] S. A. Elsayed, A. M. Noufal, A. M. El-Hendawy, J. Mol. Struct.,1144 (2017) 120-128
- [37] R. Natarajan, P. Narayanaperumal, Spectrochimica Acta Part A, 118 (2014) 867–882.
- [38] B.T. Thaker, R.S. Barvalia, Spectrochim. Acta Part A, 84 (2011) 51-61.
- [39] R. C.R. Bottini, L. G. Fachini, G. B. Baptistella, D. Stinghen, F. S. Santana, M. Briganti, R. R. Ribeiro, J. F. Soares, E. L. S´ a, G. G. Nunes, Inorg. Chim. Acta, 537(2022)120947
- [40]G. Grivani, V. Tahmasebi, A.D. Khalaji, Polyhedron, 68 (2014) 144–150.
- [41] Merzougui, K. Ouari,Desalination and Water Treatment, 83 (2017) 306-313.
- [42] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, M. Dusek, V. Eigner, M.R. Shorkaei, M. Sedaghat, Spectrochimica Acta Part A, 136 (2015) 625-634.
- [43] S. Rayati, A. Ghaemi, N. Sadeghzadeh, Catal. Commun., 11 (2010) 792-796
- [44] X. D. Feng, X. X. Zhang, Z. N. Wang, J. Song, Y. H. Xing, F. Y. Bai, New. J. Chem. 40(2) (2015) 1222-1229
- [45] A. M. Ajlouni, Z. A. Taha, W. Al Momani, A. K. Hijazi, M. Ebqa'ai. Inorg Chim Acta, 388 (2012) 120-126.
- [46] V. T. Kasumov, F. Koksai, M. Aslanoglu, Y. Yerli, Spectro chimica Acta Part A 77 (2010) 630- 637.
- [47] K. N. Kumar, R. Ramesh, Polyhedron, 24 (2005) 1885–1892.
- [48] A. M. Ajlouni, Z. A. Taha, W. Momani, A. K. Hijazi, M. Ebqa'ai, Inorg. Chim. Acta, 388 (2012) 120–126
- [49] J. M. Sibanyoni, G. B. Bagihalli, S. F. Mapolie, J. Organomet. Chem., 700 (2012) 93-102.
- [50] G. Grivani, S. Delkhosh, K. Fejfarová, M. Dušek, A. D. Khalaji, Inorg. Chem. Commun., 27 (2013) 82–87.

- [51] Benahmed, M., et al. "Inhibition of the corrosion of carbon steel in acid solution by the extract of *Limonium thouinii* (Plumbaginaceae)." *Advances in Environmental Biology* (2012): 4052-4057.
- [52] Hussin, M. Hazwan, et al. "The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution." *Arabian Journal of Chemistry* 9 (2016): S616- S624.
- [53] Kumar, KP Vinod, M. Sankara Narayana Pillai, and G. Rexin Thusnavis. "Seed extract of *Psidium guajava* as ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium." *Journal of Materials Science & Technology* 27.12 (2011): 1143-1149.
- [54] H. Temel, S. Pasa, Y.S. Ocak, I. Yilmaz, S. Demir, I. Ozdemir, *Synth. Met.*, **161** (2012) 2765– 27.
- [55] I. Kaya, E. Bora, A. Aydin, *Progress in Organic Coatings*, **77** (2014) 463-472
- [56] V. B. Arion, V. C. Kravtsov, R. Goddard, E. Bill, J. I. Gradinaru, N. V. Gerbeleu, V. Levitschi, H. Vezin, Y. A. Simonov, J. Lipkowski, V. K. Bel'skii, *Inorg. Chim. Acta* .317 (2001) 33–44.
- [57] D. F. Back, G. M. de Oliveira, L. A. Fontana, A. Neves, B. A. Iglesias, T. P. Camargo, P. T. Campos, J. P. Vargas, *Inorg. Chim. Acta*. 428 (2015) 163–169.
- [58] H. Temel, S. Pasa, Y.S. Ocak, I. Yilmaz, S. Demir, I. Ozdemir, *Synth. Met.*, 161 (2012) 2765– 27.
- [59] S. Majumder, S. Dutta, L. M. Carrella, E. Rentschler, S. Mohanta, *J. Mol. Struct.*, 1006 (2011) 216–222.
- [60] I. Kaya, E. Bora, A. Aydin, *Prog. Org. Coat.*, 77 (2014) 463– 472.
- [61] F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vezin, H.F. Hildebrand, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* (2004) 2781.
- [62] F. Bentiss, M. Lagrenée, B. Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, *Corrosion*, (2002) 399.
- [63] F. Mansfeld, *Corrosion*, (1981) 301.
- [64] Z. Stoynov, *Electrochem. Acta*, (1990) 1493.
- [65] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* (2000) 703.
- [66] I.A. Ammar, F.M. El Khorafi, *Werkst. Korros*, (1973) 702.

Abstract

The objective of this work is to study the inhibitory efficiency of the Schiff-based oxovanadium complex in a corrosive medium of hydrochloric acid. This study will allow to better understand the mechanisms of protection of the metallic surface by this complex and to evaluate its potential as a corrosion inhibitor.

A symmetrical tetradentate Schiff base ligand and its corresponding oxovanadium complex have been synthesized and characterized cause: the yields of the ligand is 92% and of the complex is 77% are very good, the molar conductivity values of the ligand and the complex of oxovanadium are between 2 and 9 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ which shows that these compounds are not conductive (low values). They have been identified and characterized by different spectral methods such as IR, UV- Vis and NMR. The electrochemical properties of the prepared compounds were conducted by cyclic voltammetry in DMF on a glassy carbon (CV) electrode under a nitrogen atmosphere. Thus were carried out by monitoring the open circuit potential, cyclic voltammetry, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at different concentrations (10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$ and $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$).

Key words: corrosion inhibitors, Schiff base, oxovanadium complex, inhibitory efficiency

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'efficacité inhibitrice du complexe d'oxovanadium à base de Schiff dans un milieu corrosif d'acide chlorhydrique. Cette étude permettra de mieux comprendre les mécanismes de protection de la surface métallique par ce complexe et d'évaluer son potentiel en tant qu'inhibiteur de corrosion.

Un ligand base de Schiff tétradentate symétrique et son complexe d'oxovanadium correspondant ont été synthétisés et caractérisés cause : les rendements du ligand est 92% et du complexe est 77% sont très bons , les valeurs de conductivité molaire du ligand et du complexe d'oxovanadium sont comprises entre 2 et 9 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ qui montre que ces composés ne sont pas conducteur (faibles valeurs) .Ils ont été identifiés et caractérisés par différentes méthodes spectrales telles que l'IR, l'UV-Vis et la RMN. Les propriétés électrochimiques des composés préparés ont été menées par voltamétrie cyclique dans le DMF sur une électrode de carbone vitreux (CV) sous atmosphère d'azote. Ainsi ont été menées par le suivi du potentiel en circuit ouvert, la voltamétrie cyclique, les courbes de polarisation et la Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à différents concentration (10^{-3} , $5 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$).

Mots clés : inhibiteurs de corrosion, base de Schiff, complexe d'oxovanadium, efficacité inhibitrice,

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الكفاءة المثبطة لمركب أوكسوفاناديوم القائم على شيف في وسط تآكل لحمض الهيدروكلوريك. ستسمح هذه الدراسة بفهم أفضل لآليات حماية السطح المعدني بواسطة هذا المركب وتقييم إمكاناته كمنشط للتآكل.

تم تصنيع الترابط الرباعي المتماثل لقاعدة شيف ومركب أوكسوفاناديوم المقابل له وتمييز السبب: عائدات اللجند هي 92 % والمجمع 77 % جيدة جداً ، وقيم التوصيل المولي للليغند ومركب أوكسوفاناديوم ما بين 2 و 9 سم¹-سم² مول¹-مما يدل على أن هذه المركبات ليست موصلة (قيم منخفضة) وقد تم تحديدها وتميزت بطرق طيفية مختلفة مثل الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية والرنين المغناطيسي النووي. أجريت الخواص الكهروكيميائية للمركبات المحضرة عن طريق قياس الجهد الدوري في DMF على قطب كربون زجاجي (CV) تحت جو من النيتروجين. تم تنفيذ ذلك من خلال مراقبة جهد الدائرة المفتوحة ، قياس الجهد الدوري ، منحنيات الاستقطاب ، مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية (EIS) بتركيزات مختلفة (10^{-3} , 5.10^{-4} , 5.10^{-5} م)

الكلمات المفتاحية: مثبطات التآكل ، قاعدة شيف ، مركب أوكسوفاناديوم ، الكفاءة المثبطة