REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGEMENT SUPRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Ferhat Abbas Sétif 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Thèse

Présentée Par:

Mr. Djamel DAOUD

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en sciences

Spécialité: Génie des Procédés

Option: Génie Electrochimique

Étude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff

Soutenu à Sétif le: 10 / 05 / 2016

Devant le Jury composé de:

Président:	Mr. A. KAHOUL	Professeur	Université Ferhat Abbas. Sétif 1
Examinateurs:	Mr. A. MERROUCHE	Professeur	Université Mohamed Boudiaf. M'Sila
	Mr. B. ZOUCHOUNE	Professeur	Université des frères Mentouri. Constantine 1
	Mr. C. MOUATS	Professeur	Université des frères Mentouri. Constantine 1
	Mr. A. ZOUAOUI	Professeur	Université Ferhat Abbas. Sétif 1
Rapporteur:	Mr. T. DOUADI	Professeur	Université Ferhat Abbas. Sétif 1

À mes parents.

À ma femme

À mes frères et mes sœurs.

À toute ma famille et à mes amis

Et à tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été menés au sein de laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes (LEMMC) de l'université Ferhat ABBAS-Setif-1.

Tout d'abord, Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon directeur de thèse, Mr T. DOUADI, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS de Sétif, pour m'avoir accueillie au sein du LEMMC, pour m'avoir fait confiance, pour sa disponibilité, sa grande générosité, son altruisme démesuré, sa maturité scientifique, ses conseils pertinents, et son aide précieux lors de l'accomplissement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour le temps et l'intention qu'il m'accordée tout au long de ces années.

Je voudrais aussi exprimer des remerciements particuliers au Directeur du laboratoire (LEMMC), Monsieur le professeur S. Chafaa pour ses encouragements permanents.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur A. KAHOUL, professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur A. MERROUCHE, professeur à l'université Mohamed Boudiaf M'Sila, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur B. ZOUCHOUNE et Monsieur C. MOUATS, professeurs à l'université des frères mentouri Constantine 1, qui vont mobiliser leur temps et ses compétences pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes plus vifs et sincères remerciements à Monsieur A. ZOUAOUI, professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, d'avoir bien accepté de participer à la commission d'examen.

Je voudrais aussi exprimer des remerciements particuliers au Docteur H. Hamani pour son soutien précieux.

J'adresse mes remerciements à tous mes collègues et tout le personnel du laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes, université de Sétif. Je garderai un très beau souvenir de mon passage dans ce laboratoire.

Je ne saurais que trop remercier Ma famille, toujours à mes côtés, et plus que jamais, en l'occurrence à l'heure de la soutenance.

Finalement, Cette thèse aura été une de mes plus belles expériences. Merci mon Dieu.

Sommaire

Introduction générale…… 01

Chapitre I Généralités et Rappels bibliographiques

I.1. Synthèse des bases de Schiff…….…….... 06

I.1.1. Les amines…….…….. 06

I.1.2.1. Synthèse…….……..… 06

I.2. La corrosion…….…….... 07

I.2.1. Définition…….……... 07

I.2.2. Impact de la corrosion sur l'économie…….……... 08

I.2.3. Types de corrosion…….……. 09

I.2.3.1. La corrosion chimique…….…… 09

I.2.3.2. La corrosion électrochimique…….……. 09

I.2.3.3. La corrosion biochimique…….…….. 09

I.2.4. Formes de corrosion…….……... 10

I.2.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)…….……... 10

I.2.4.2. Corrosion localisée…….…….. 10

I.2.4.2.1. Corrosion galvanique (bimétallique)…….……... 10

I.2.4.2.2. Corrosion par piqûre…….…… 11

I.2.4.2.3. Corrosion caverneuse (par crevasses)…….…….. 11

I.2.4.2.4. Corrosion érosion (abrasion/cavitation)…….…….. 11

I.2.4.2.5. Corrosion sous contrainte…….…… 11

I.2.4.2.6. Corrosion intergranulaire…….……. 12

I.2.4.2.7. Corrosion sélective…….……... 12

I.2.4.2.8. Corrosion fatigue…….…….. 12

I.2.5. Facteurs influençant la corrosion…….……... 12

I.2.6. Protection contre la corrosion…….……..... 14

I.3. Les inhibiteurs de la corrosion…….……. 14

I.3.1. Définitions…….…….. 14

I.3.2. Propriétés et conditions d'utilisation…….……. 15

I.3.3. Applications industrielles courantes…….…….. 15
I.3.4. Classes d'inhibiteurs…….…….. 16
I.3.4.1 Selon le domaine d'application…….……... 17
I.3.4.1.1. Inhibiteurs utilisés en milieux aqueux…….…… 17
I.3.4.1.2. Inhibiteurs utilisés en milieux organique…….…… 17
I.3.4.1.3. Inhibiteurs utilisés en milieux gazeux…….…… 17
I.3.4.2 Selon leur composition chimique…….……..... 17
I.3.4.2.1. Inhibiteurs organiques…….…… 17
I.3.4.2.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)…….……... 18
I.3.4.3 Selon la nature électrochimique du processus…….…… 19
I.3.4.3.1. Inhibiteurs anodiques…….…….. 19
I.3.4.3.2. Inhibiteurs cathodiques…….……... 19
I.3.4.3.3. Inhibiteurs mixtes…….…… 20
I.3.4.4 Selon leur mode d'action…….……..... 20
I.3.4.4.1. Inhibiteurs d'adsorption…….…….. 20
I.3.4.4.2. Inhibiteurs de passivation…….…….... 20
I.3.6. Type d'adsorption…….…….. 20
I.3.6.1. Adsorption physique (Physisorption)…….…….. 21
I.3.6.2. Adsorption chimique (Chimisorption)…….…… 21
I.3.7. Isothermes d'adsorption…….…… 23
I.3.7.1. Isotherme de Langmuir…….……... 23
I.3.7.2. Isotherme de Temkin…….…….. 24
I.3.7.3. Isotherme de Frumkin…….. 24

1.4. Mise au point bibliographique sur les amines et les bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion dans le milieu acide……... 24

I.5. Conclusion…… 40

Références bibliographiques……... 41

Chapitre II Méthodes et Conditions opératoires

II.1. Méthodes physicochimiques d'analyse……..……. 46

II.1.1. Spectroscopie d'absorption ultraviolette visible (UV-vis)……..…….. 46
II.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)……..…… 48

II.1.3. Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H)…….…….. 49
II.1.4. Résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C)……...…….. 50
II.1.5. Analyse élémentaire……..……. 51
II.1.6. Diffraction des rayons X (DRX)……..…….. 52
II.1.7. Le point de fusion……...……... 53
II.2. Techniques électrochimiques……..……. 53
II.2.1. Techniques stationnaires……..…….. 54
II.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert……..……... 55
II.2.1.2. Courbes de polarisation……..……. 55
II.2.2. Techniques non stationnaires (transitoires)……..……. 56
II.2.2.1. La méthode à balayage en potentiels: la voltamétrie cyclique……...…… 56
II.2.2.2. Méthode par modulation: spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)…….... 60
II.2.2.2.1. Principe……... 60
II.2.2.2.2. Représentation des données……. 62
II.2.2.2.3.Utilisation de schémas électriques équivalents……. 63
II.3. Mesures de perte de masse (la gravimétrie)……...……. 65
II.4. Méthode d'analyse de la surface: microscope électronique à balayage (MEB)…….. 66
Références bibliographiques……... 67

Chapitre III Synthèse, caractérisation et étude de efficacité inhibitrice de la diamine (DBTDA) et sa base de Schiff (SB) vis-à-vis de la corrosion du l'acier doux en milieu HCl 1M

III.1. Synthèse, caractérisation et propriétés électrochimiques de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**)…….. 69
III.1.1. Synthèse de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**)…….. 69
III.1.2. Caractérisation de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**)…… 70
III.1.2.1. Caractérisation de la diamine (**DBTDA**)…….. 71
III.1.2.2. Caractérisation de la base de Schiff (SB).…… 79
III.1.3. Etude du comportement électrochimique du la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**)……. 82
III.2. Étude expérimentale et théorique de l'effet inhibiteur de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 en milieu HCl 1M…… 86

III.2.1. Etude expérimentale…… 87
III.2.1.1. Effet de la concentration…….... 87
III.2.1.1.1. Les mesures de la perte de poids (la gravimétrie)…….. 87
III.2.1.1.2. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)……..... 89
III.2.1.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)……... 94
III.2.1.2. Effet de la température……..…… 100
III.2.1.3. Isotherme d'adsorption……... 106
III. 2.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)…… 112
III.2.2. Etude théorique…….. 113
III.2.2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)…… 113
III.2.2.2. Simulations de dynamique moléculaire (MD)…… 122
III.3. Conclusion……...…… 125
Références bibliographiques……..…... 127

Chapitre IV Effet anti corrosif d'une nouvelle série de bases de Schiff de la famille quinoléine sur l'acier doux X38 en milieu HCl 1M.

IV.1. Synthèse et caractérisation des bases de Schiff tétradentâtes **L_1**, **L_2**, et **L_3**…… 133
IV.1.1. Synthèse des bases de Schiff tétradentâtes **L_1**, **L_2** et **L_3**…… 133
IV.1.2. Caractérisation des bases de Schiff tétradentâtes **L_1**, **L_2** et **L_3**…….. 134
IV.1.2.1. La base de Schiff (**L_1**)……..…… 134
IV.1.2.2. La base de Schiff (**L_2**)……..… 136
IV.1.2.3. La base de Schiff (**L_3**)…… 137
IV.1.3. Discutions des résultats …… 139
IV.2. Etude expérimentale et modélisation théorique de l'effet anticorrosif de des bases de Schiff L_1, L_2 et L_3 sur l'acier doux X38 en milieu HCl 1M……..……..…... 139
IV.2.1. Etude expérimentale……... 139
IV.2.1.1. Courbes de polarisation potentiodynamique……... 139
IV.2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)…… 142
IV.2.1.3. Isothermes d'adsorption…… …… 145
IV.2.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)…… 148
IV.2.2. Etude théorique…….. 150
IV.2.2.1. Calculs de la chimie computationnelle…… 150

IV.2.2.2. Simulations de dynamique moléculaire (SDM)…….. 153

IV.3.Conclusion…… 155

Références bibliographiques…….. 157

Conclusion générale et perspectives…… 159

Introduction générale

Introduction générale

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des inhibiteurs organiques est l'un des sujets les plus importants de la recherche actuelle dans différents domaines [1–3]. L'acier est largement utilisé comme matériau de construction dans les installations et les équipements industriels ainsi que dans de nombreuses applications de la vie quotidienne en raison de son coût peu élevé et de ses propriétés mécaniques intéressantes [4,5]. Cependant, il est facilement attaqué et solubilisé dans les solutions acides [6]. L'acide chlorhydrique est largement utilisé dans divers procédés industriels, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits du pétrole et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc.). D'autre part, cet acide est beaucoup utilisé dans différents procédés de synthèse industrielle [7,8]. Du fait de l'agressivité de cette solution acide, l'utilisation d'inhibiteurs organiques est devenue l'une des méthodes les plus pratiques et les plus rentables pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Ces inhibiteurs sont généralement adsorbés sur la surface du métal par la formation d'une liaison covalente (adsorption chimique) ou par interaction électrostatique entre le métal et les molécules organiques (adsorption physique) [9]. Cette adsorption produit un film uniforme qui protège la surface métallique contre le milieu agressif et par conséquent réduit le degré de la corrosion [10]. En général, l'adsorption dépend de la nature et l'état de la surface métallique, le type du milieu corrosif, les propriétés physicochimiques de l'inhibiteur et d'autres conditions [11,12]. Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme l'oxygène (O), l'azote (N), le soufre (S) et le phosphore (P) sont généralement considérés comme étant des inhibiteurs de corrosion efficaces [13–15]. Ainsi les bases de Schiff ont des propriétés inhibitrices importantes en raison de la présence du groupement fonctionnel (–C=N–), leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux [16,17]. En particulier, les thiophènes et les quinoléines présentent un caractère d'inhibition mixte (anodique et cathodique) grâce à la forte densité électronique autour de l'atome de soufre et d'azote, respectivement [16,17]. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons π de la double liaison et les orbitales "d" du métal, qui devrait apporter une influence bénéfique complémentaire, puisque l'efficacité inhibitrice de ces composés est meilleure lorsque le nombre de doubles liaisons augmente dans la structure moléculaire.

La chimie théorique, y compris les calculs chimiques quantiques ont confirmé être un outil très puissant pour étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion [18]. Cette approche théorique a été largement utilisée pour expliquer la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice d'un composé organique [19,20].

De ce fait, notre travail de thèse a pour objectif, dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle série de bases de Schiff de la famille thiophène et quinoléine, et en deuxième lieu, il nous a semblé intéressant d'étudier le pouvoir inhibiteur de ces produits organiques vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X38 en milieu acide chlorhydrique 1M en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB), les simulations de la dynamique moléculaire et les calculs chimiques computationnels par la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT). On peut espérer qu'à partir de plusieurs sites actifs de ces dérivés, il se créera un effet inhibiteur de la corrosion plus important. Si l'efficacité inhibitrice de certaines bases de Schiff a été mise en évidence, en revanche aucune étude n'a été menée avec ces composés pour l'acier en milieu acide chlorhydrique.

Ce travail se divise en quatre chapitres

Le premier est consacré à une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les amines et les bases de Schiff hétérocycliques utilisées comme des inhibiteurs de corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique.

Le second chapitre concerne la présentation des méthodes de caractérisation physico-chimiques et de surface, et les techniques électrochimiques mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées pour la réalisation de ce travail

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les deux chapitres suivants:

Le troisième chapitre est réservé à la synthèse et à l'étude expérimentale et théorique du pouvoir inhibiteur de deux nouveaux dérivés de dibenzothiophene, le [b,d]thiophene-2,8-diamine (DBTDA) et le (E,E)-N,N'-dibenzo [b,d]thiene-2,8-diylbis [1-(thiophen-2-yl)methanimine]

(SB), sur la corrosion de l'acier au carbone X38 en milieu acide chlorhydrique 1M. Pour cela, l'influence de la température et de leurs concentrations dans le milieu agressif a été étudiée.

Enfin, le dernier chapitre est destiné à la synthèse, la caractérisation et l'action inhibitrice d'une nouvelle série de bases de Schiff de la famille quinoléine (de groupements (–O–), (–S–) et (–CH_3–)) vis-à-vis de la corrosion de l'acier au carbone X38 en milieu acide chlorhydrique 1M.

Finalement, à la lumière des résultats obtenus, une conclusion générale clôt ce travail.

Références bibliographiques

[1] P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, Corros. Sci. 85 (2014) 352–363.

[2] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, Corros. Sci. 88 (2014) 234–245.

[3] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Touir, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, Corros. Sci. 80 (2014) 442–452.

[4] K. Mallaiya, R. Subramaniam, S.S. Srikandan, S. Gowri, N. Rajasekaran, A. Selvaraj, Electrochim. Acta 56 (2011) 3857–3863.

[5] N.A. Negma, N.G. Kandile, E.A. Badr, M.A. Mohammed, Corros. Sci. 65 (2012) 94–103.

[6] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrene, Corros. Sci. 51 (2009) 1628–1635.

[7] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Corros. Sci. 52 (2010) 198–204.

[8] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Corros. Sci. 52 (2010) 3033–3041.

[9] C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, Corros. Sci. 67 (2013) 281–291.

[10] G. Avci, Mater. Chem. Phys. 112 (2008) 234–238.

[11] E.S. Meresht, T.S. Farahani, J. Neshati, Corros. Sci. 54 (2012) 36–44.

[12] M. Gopiraman, N. Selvakumaran, D. Kesavan, R. Karvembu, Prog. Org. Coat. 73 (2012) 104–111.

[13] A.M. Al-Sabagh, N.M. Nasser, A.A. Farag, M.A. Migahed, A.M.F. Eissa, T. Mahmoud, Egypt. J. Pet. 22 (2013) 101–116.

[14] S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E.E. Abd El Aal, A. Farouk, Corros. Sci. 68 (2013) 1–13.

[15] A. Doner, E.A, Şahin, G. Kardaş, O. Serindağ, Corros. Sci. 66 (2013) 278–284.

[16] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Corros. Sci. 79 (2014) 50–58.

[17] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, Corros. Sci, 53 (2011) 1484–1488.

[18] G. Gece, Corros. Sci. 50 (2008) 2981–2992.

[19] V.V. Torres, V.A. Rayol, M. Magalhães, G.M. Viana, L.C.S. Aguiar, S.P. Machado, H. Orofino, E. D'Elia, Corros. Sci. 79 (2014) 108–118.

[20] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, Appl. Surf. Sci. 316 (2014) 582–589.

CHAPITRE I

Généralités et rappels bibliographiques

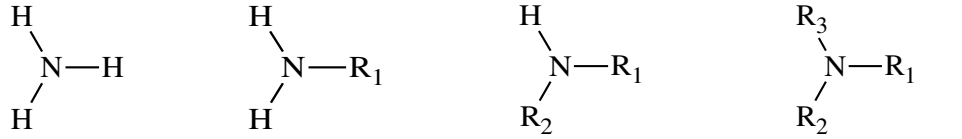
Généralités et Rappels bibliographiques

Dans ce premier chapitre, nous présenterons des notions sur les bases de Schiff, leur utilité en tant qu'inhibiteurs de corrosion et une mise au point bibliographique sur les principaux travaux liés à leur application comme inhibiteurs de corrosion.

I.1. Synthèse des bases de Schiff

I.1.1. Les amines

Les amines sont des composés azotés dérivés de l'ammoniac qui portent des substituants alkyles ou aryles au lieu de substitution hydrogènes. Les amines sont divisées en amines primaires, secondaires et tertiaires selon que l'atome d'azote est lié à un, deux ou trois atomes de carbone:



Ammoniac Amine primaire Amine secondaire Amine tertiaire

R_1, R_2 et R_3 peuvent être identiques ou différents; si l'un d'eux est un groupe aryle, il s'agit d'une amine benzénique « on dit aussi aromatique». Chacune de ces catégories possède ses propres propriétés. Les amines aromatiques sont moins basiques et plus stables que les amines aliphatiques à cause du doublet libre porté par l'atome d'azote qui est engagé dans un effet de délocalisation pour former une liaison entre le noyau aromatique et l'atome d'azote porteur d'une charge positive qui fragilise la liaison hydrogène-azote en renforçant le caractère acide. La présence d'un doublet libre sur l'atome d'azote confère à celui-ci un fort caractère nucléophile, il peut facilement attaquer des centres actifs de faible densité électronique tels que l'atome de carbone, des groupes carbonyles et les ions des métaux de transition (Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Fe, etc.) [1–3].

I.1.2.1. Synthèse

Les imines sont formées par condensation d'un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) et une amine primaire (ou l'ammoniac NH_3). Cette réaction est toujours suivie par la libération d'une molécule d'eau. On note dans cette réaction que l'élimination de l'eau est nécessaire pour pouvoir déplacer l'équilibre vers la formation de la fonction imine (base de Schiff).

L'ammoniac NH_3 ou les amines primaires R—NH_2 donnent avec les aldéhydes ou les cétones des imines, suite d'une addition sur le groupe carbonyle conduisant, dans un premier temps, à un amino-alcool, qui libère ensuite une molécule d'eau selon le mécanisme réactionnel suivant (figure I.1):

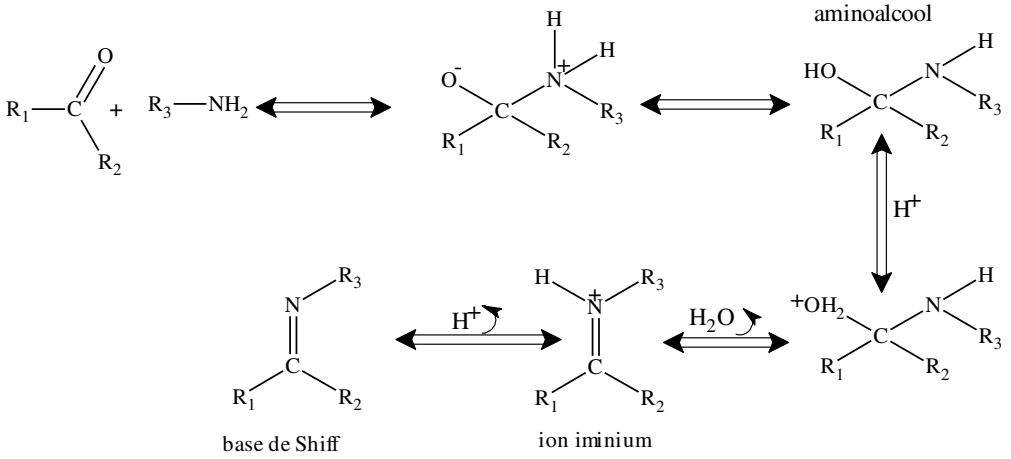


Figure I.1. Procédure générale de la synthèse des ligands bases de Schiff.

Les imines ne sont pas stables en série aliphatique, elles réagissent sur elles mêmes pour donner des produits de polymérisation définis ou indéfinis. Les imines deviennent stables en série aromatique lorsqu'elles se forment entre un aldéhyde aromatique et une arylamine.

I.2. La corrosion

I.2.1. Définition

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau et/ou réduit ses propriétés, ce qui rend inutilisable pour une application prévue [4].

La norme ISO 8044 (1999) définit la corrosion d'un métal comme "une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entrainant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. (Cette interaction est généralement de nature électrochimique) [5].

La plupart des matériaux sont susceptibles de se détériorer dans certaines conditions: par exemple les plastiques gonflent sous l'effet de certains solvants, le bois pourrit, le granite s'érode, les métaux et alliages métalliques s'oxydent, passent en solution par dissolution d'atomes. On voit donc que le terme ‘corrosion’ est beaucoup plus général que celui de ‘rouille’ qui est réservé exclusivement à la corrosion du fer et des aciers peu alliés, corrosion qui se traduit surtout par la formation d'oxyde ferrique [5].

Enfin, la corrosion est un phénomène complexe et il est nécessaire de connaître les grands principes et de se familiariser avec les termes et les concepts de ces théories.

I.2.2. Impact de la corrosion sur l’économie

La corrosion présente un enjeu économique considérable estimé entre 1 et 4 % du produit national brut (PNB) des pays industrialisés. Ainsi par exemple, le Centre Français de l’Anticorrosion, CEFRACOR estime à 28 milliards d’euros les pertes économiques générés par la corrosion en France chaque année. Aux Etats-Unis, un rapport publié par le NACE (National Association of Corrosion Engineers) en 2002, évalue les coûts directs de la corrosion c’est-à-dire les coûts engendrés par les dégâts directs tels que le remplacement de tuyaux, l’utilisation d’inhibiteurs et les services de maintenance des installations, etc. à 276 milliards de dollars américains par an, soit 3,1 % du PNB du pays [6]. Les coûts indirects de la corrosion, comme les pertes occasionnées par l'arrêt des installations et les pertes de production, les délais de livraisons prolongés, les consommations de gazole élevées dues aux déviations ou le temps d'attente dans un bouchon lors de la réparation d'un pont, sont plus difficiles à déterminer, mais avec une estimation optimiste, ils peuvent être considérés comme égaux aux coûts directs. Cela veut dire que les coûts totaux de la corrosion pourraient atteindre les 6 % du PNB des Etats-Unis. Cette analyse réalisée sur une période de deux ans, estime les pertes à 137,9 de milliards d’US dollars par an engendrées dans les cinq principaux secteurs économiques. Le secteur le plus touché est celui des services publics avec des pertes de 47,9 milliards de dollars américains par an, soit

34,7 % du déficit total. Cette étude comprend seulement une partie de l'activité économique des Etats-Unis, l'extrapolation de ces résultats à l'échelle nationale, sur tous les secteurs, donne comme résultat 276 milliards de dollars US par an soit 970 US $ par habitant [6].

Les conséquences de la corrosion ne se limitent pas à des coûts économiques, mais elles concernent également la santé (corrosion des alliages dentaires et des implants métalliques dans le corps), la sécurité (pannes de véhicules, rupture de structures, contamination des canettes de produits alimentaires), l'environnement (pollution des ports par les biocides, utilisation de peintures qui seront interdites par les nouvelles normes), etc. [6].

I.2.3. Types de corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion: chimique, électrochimique et biochimique (bactérienne).

I.2.3.1. La corrosion chimique

Elle peut être causée par les agents atmosphériques (oxygène, humidité anhydride carbonique, anhydride sulfureux et d'autres produits provenant de l'industrie). Elle consiste généralement en la transformation des métaux en oxydes en formant des couches superficielles.

I.2.3.2. La corrosion électrochimique

Elle caractérise plus particulièrement la corrosion des métaux et alliages au contact d'une solution contenant un électrolyte dissous. Elle apparaît chaque fois qu'il y a hétérogénéité dans l'un des constituants du couple formé par le métal et le réactif qui a pour conséquence la formation des piles ou des micro-piles, c'est-à-dire des anodes et des cathodes sur la même partie métallique. La corrosion de la partie anodique est accompagnée du passage d'un courant dans l'électrolyte, courant qui va de l'anode vers la cathode.

I.2.3.3. La corrosion biochimique

Cette forme d'attaque se reconnaît à certaines caractéristiques, selon que les microorganismes agissent sur le procédé de corrosion, d'une ou plusieurs façons:

- Par action directe sur le taux de réaction anodique ou cathodique.

- Par création des milieux corrosifs.
- Par croissance et multiplication des micro-organismes, qui favorisent la création des cellules électrolytiques à la surface.

Dans ce travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux et en particulier de l'acier.

I.2.4. Formes de corrosion

L'acier ne se corrode pas d'une manière spécifique, mais sous diverses formes suivant des facteurs inhérents au métal (éléments d'alliages) et au milieu. En général, on distingue deux formes: la corrosion uniforme et la corrosion localisé.

I.2.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)

C'est la forme la plus classique de corrosion et la moins dangereuse. Dans ce cas la perte de la matière est plus ou moins régulière sur toute la surface du matériau qui joue le rôle d'anode (figure I.2a). On trouve cette attaque notamment sur les matériaux homogènes et que le mélange réactionnel à son contact soit lui aussi parfaitement homogène.

I.2.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre des zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes [7]. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité de matériau ou de l'environnement. La corrosion localisée englobe plusieurs classes. Ainsi les chercheurs [8] ont subdivisé cette forme de corrosion en huit catégories:

I.2.4.2.1. Corrosion galvanique (bimétallique)

Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents. Une différence de potentiel existe généralement entre deux métaux immergés dans une solution corrosive. Si ces deux métaux sont en contact électrique, la différence de potentiel produit un flux d'électrons entre eux (figure I.2b).

I.2.4.2.2. Corrosion par piqûre

C'est la forme la plus dangereuse de corrosion, elle est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince, elle introduit des cavités de quelque dizaines de micromètres de diamètres a l'intérieur du matériau a partir d'une ouverture de faible surface (figure I.2c).

I.2.4.2.3. Corrosion caverneuse (par crevasses)

La corrosion caverneuse est une forme localisée de corrosion, cette attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé (figure I.2d). C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, etc.).

I.2.4.2.4. Corrosion érosion (abrasion/cavitation)

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière (figure I.2e). Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide. La corrosion érosion affecte l'ensemble des métaux et alliages et plus particulièrement les métaux passivables (acier inoxydable, aluminium, etc.) et les métaux de faible dureté (cuivre). Le meilleur moyen de luttes contre ce type d'attaque est de faciliter l'écoulement du flux en jouant sur le profil des tubes.

I.2.4.2.5. Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce, sous l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée) et d'un milieu corrosif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager le matériau ou la structure (figure I. 2f).

I.2.4.2.6. Corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent il s'agit des phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique (figure I.2g).

Il faut trois conditions simultanées pour qu'apparaisse une corrosion intergranulaire:

1. Un milieu riche en chlorures ou autres produits agressifs;
2. Une sensibilisation par un passage dans des températures comprises entre 400 et 800 °C (ex: soudage);
3. Un inox avec un pourcentage de carbone supérieur à 0,03 % et/ou non stabilisé (au Ti, Zr, Nb).

I.2.4.2.7. Corrosion sélective

La corrosion sélective est un type de corrosion qui attaque un seul élément d'un alliage et dissout cet élément de la structure de l'alliage. Par conséquent, la structure de l'alliage est vieillie (figure I.2h).

I.2.4.2.8. Corrosion fatigue

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

La teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité, sa composition ont une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à ce mode de corrosion.

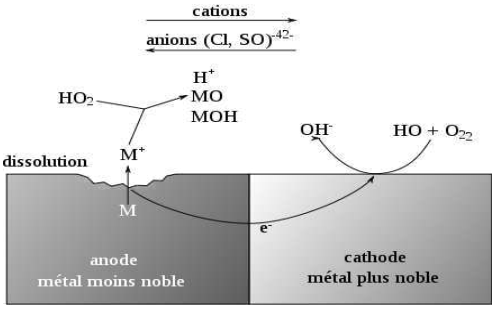
I.2.5. Facteurs influençant la corrosion

Le comportement d'un matériau vis-à-vis la corrosion dépend de plusieurs facteurs:

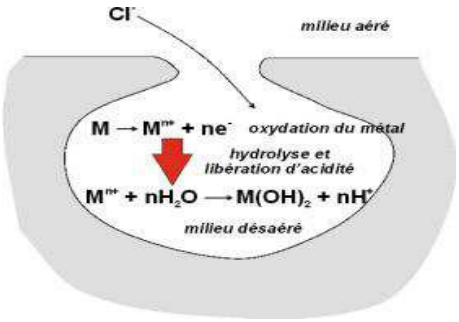
- Facteurs liés au milieu (concentration, teneur en oxygène, température, pression, présence de bactéries, pH du milieu, présence d'écoulement, etc.);
- Facteurs liés au matériau (structure métallurgique, composition, homogénéité, noblesse du métal, tendance à la passivation, traitement thermique et mécanique, etc.);
- Facteurs définissant le mode d'utilisation (l'état de surface, la forme des pièces, l'emploi d'inhibiteurs, contraintes, chocs, frottement, etc.);

- Facteurs dépendants du temps (le vieillissement, les tensions mécaniques et la température, etc.).

(a) Corrosion uniforme

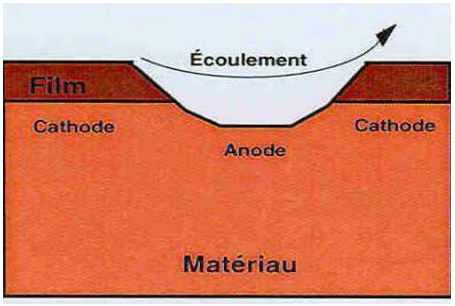


(b) Corrosion galvanique

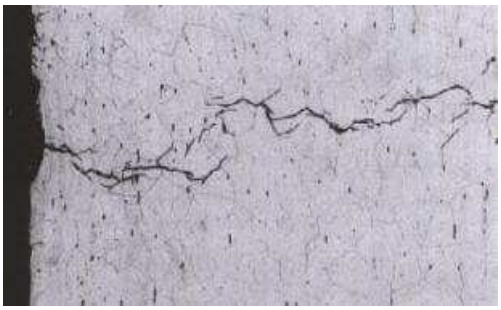


(c) Corrosion par piqûre

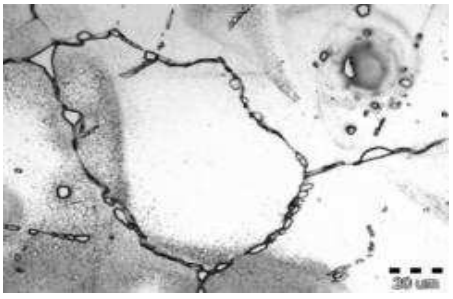
(d) Corrosion caverneuse



(e) Corrosion érosion



(f) Corrosion sous contrainte



(g) Corrosion intergranulaire

(h) Corrosion sélective

Figure I.2. Différentes formes de la corrosion.

I.2.6. Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme suite:

- Prévention par une forme adaptée des pièces;
- Prévention par un choix judicieux des matériaux;
- Protection par revêtements (revêtements métalliques anodiques ou cathodiques, revêtements organiques, oxydes protecteurs, peintures, verni, matière plastique, etc.);
- Protection électrochimique (protection cathodique, protection par courant imposé, protection par anode sacrificielle);
- Protection par modification du milieu corrosif (par les inhibiteurs).

Ce dernier procédé, c'est l'objectif de notre étude dans cette thèse.

I.3. Les inhibiteurs de la corrosion

Dans toute la littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs en ce domaine.

I.3.1. Définitions

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par (NACE) « National Association of Corrosion Engineers» est la suivante: «An inhibitor is a chemical substance which, when added in small concentrations to an environment, effectively checks, decreases, or prevents the reaction of the metal with the environment » (un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion (vitesse de corrosion) d'un métal placé au contact de ce milieu») [9].

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une «substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif» [10]. L'action particulière d'un inhibiteur de corrosion peut s'avérer complexe car elle dépend du couple milieu corrosif-surface métallique et est fonction de la température et des concentrations utilisées.

La protection de la surface du matériau par un inhibiteur de corrosion peut être: une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période: exemple de stockage).

I.3.2. Propriétés et conditions d'utilisation

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de critères fondamentaux:

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les propriétés physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être soluble et dispersible dans le milieu corrosif.
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.
- Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

Cependant en tous les cas le choix des inhibiteurs de corrosion pour des buts pratiques est basé sur la connaissance de leur mode d'action.

I.3.3. Applications industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines classiques d'utilisations:

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux des circuits de refroidissement, etc.);
- L'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport);
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe;
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

A toutes les étapes de ces applications, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est indispensable pour sauvegarder des installations.

I.3.4. Classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs sont classés habituellement en fonction de leur domaine d'application, de leur composition chimique, de leur mode d'action, ou de la nature électrochimique du processus [10,11]. Cependant, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des propriétés propres à chaque groupe de classement. Donc, on distingue:

a) Selon le domaine d'application:
   - Inhibiteurs utilisés en milieux aqueux.
   - Inhibiteurs utilisés en milieux organiques.
   - Inhibiteurs utilisés en milieux gazeux.

b) Selon leur composition chimique:
   - Inhibiteurs organiques.
   - Inhibiteurs inorganiques (minéraux).

c) Selon la nature électrochimique du processus:
   - Inhibiteurs anodiques.
   - Inhibiteurs cathodiques.

- Inhibiteurs mixtes.

d) Selon leur mode d'action:

- Inhibiteurs d'adsorption.
- Inhibiteurs passivants (ils forment des films de passivation).

I.3.4.1 Selon le domaine d'application

I.3.4.1.1. Inhibiteurs utilisés en milieux aqueux

Les inhibiteurs utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH, en milieu acide, ils sont utilisés pour éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont généralement utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

I.3.4.1.2. Inhibiteurs utilisés en milieux organiques

Un grand nombre des inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence et dans les peintures tels que les pigments inorganiques ou les tanins. Ces fluides contiennent généralement des traces d'eau et/ou des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

I.3.4.1.3. Inhibiteurs utilisés en milieux gazeux

Les inhibiteurs en phase gazeuse sont généralement utilisés pour une protection temporaire de plusieurs objets métalliques emballés pendant leur transport et leur stockage (Instruments de précision, composants électroniques, machines, etc.). Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés, particulièrement certaines amines.

I.3.4.2 Selon leur composition chimique

I.3.4.2.1. Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. Leur utilisation est actuellement préférée, en dépit des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Le pouvoir inhibiteur de ces composés organiques est

lié à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée par adsorption dans des conditions bien précisées. Cette couche est plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Il existe une très grande diversité de composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Ils sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent au moins un système conjugué ou un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote (bases de Schiff, amines, amides, imidazolines, triazoles, etc.), l'oxygène (hydroxyles, alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles, etc.), le soufre (thiophène, dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxide, thiazoles, sulfonâtes, etc.) ou le phosphore (phosphorâtes). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition, etc.). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient: la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière [12]. Les inhibiteurs organiques agissent par:

- Adsorption à la surface (cas des composés aminés et soufrés);
- Neutralisation ou alcalinisation du milieu corrosif;
- Formation d'un film protecteur à la surface du métal;
- Hydrophobisation de la surface du métal.

I.3.4.2.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anions ou cations) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Les oxo-anions de type XO_4^{-n} tels les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants anions inhibiteurs minéraux. Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces

présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Sr^{2+}, Al^{2+}, Zr^{2+}, Fe^{2+}, etc.) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [13].

I.3.4.3 Selon la nature électrochimique du processus

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

I.3.4.3.1. Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Leur mode d'action consiste à diminuer la densité de courant de dissolution du métal et à déplacer le potentiel de corrosion dans le sens positif. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux.

I.3.4.3.2. Inhibiteurs cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la densité de courant de réduction du solvant et un déplacement du 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. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Ces inhibiteurs sont plus «sûrs» que les inhibiteurs anodiques, en effet, ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée, même en cas de sous-dosage. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic, etc. D'après leur mode d'action on observe qu'ils sont utiles dans les environnements très acides. On peut distinguer trois catégories d'inhibiteurs:

1. Les poisons cathodiques (ils rendent plus difficile la réduction des ions H^+).

2. Les précipités cathodiques (le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice).
3. Les désoxygénants ou les fixateurs d'oxygène ((Na_2SO_3) sulfité ou l'hydrazine (N_2H_4) ce ne sont pas, à proprement parler, des inhibiteurs.

I.3.4.3.3. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus anodique et cathodique. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [14].

I.3.4.4 Selon leur mode d'action

I.3.4.4.1. Inhibiteurs d'adsorption

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ce type d'inhibiteurs est caractéristique des milieux acides car, dans ce cas, il n'y a pas de couche d'oxydes à la surface de l'acier, l'inhibiteur s'adsorbe donc directement sur la surface métallique par physisorption ou chimisorption, mettant en jeu dans le premier cas des liaisons électrostatiques et dans le deuxième cas des liaisons covalentes. L'inhibiteur forme ainsi une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'acier qui a un effet isolant vis-à-vis des espèces agressives.

I.3.4.4.2. Inhibiteurs de passivation

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation.

I.3.5. Types d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à

combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons électrostatiques) et la chimisorption (formation de liaisons covalentes). Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique d'inhibiteur et le type du milieu [15].

I.3.5.1. Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles. Ce modèle d'adsorption conserve l'identité des molécules adsorbées; trois types de forces sont à distinguer:

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes, ne sont pas assez énergétiques pour assurer à l'intérieur une fixation suffisante à la surface du métal.
- Les forces polaires, résultantes de la présence de champ électrique.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

La physisorption est caractérisée par [10,16]:

- L'absence de contact direct entre l'inhibiteur et la surface métallique.
- Une liaison inhibiteur-métal assurée par l'interaction électrostatique entre les centres actifs de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée.
- Une énergie d'activation du processus faible, le processus est pratiquement indépendant de la température.
- Une adsorption ne dépendant pas de la nature du métal, mais seulement de la charge portée par le métal.

La force électrostatique se produit entre le métal chargé positivement ou négativement et des ions présents en solution qui proviennent de la dissociation des inhibiteurs organiques ou de leur protonation. La charge de surface du métal φ est due au champ électrique qui existe à l'interface métal/solution. Elle est définie par la position du potentiel de corrosion (E_{corr}) par rapport au potentiel de charge nulle du métal (E_{PCN}). Si $\varphi = E_{\mathrm{corr}} - E_{\mathrm{PCN}}$ est positif, le métal est chargé positivement et les anions s'adsorbent et si φ est négatif, le métal est chargé négativement et ce sont alors les cations qui s'adsorbent.

I.3.5.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

La chimisorption est le type d'interaction le plus important entre l'inhibiteur et la surface métallique. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou une mise en commun d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons chimiques covalentes bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes.

La chimisorption est caractérisée par [10,16]:

- Un contact direct inhibiteur-surface du métal.
- Une liaison de coordination (recouvrement des charges ou transfert des charges entre métal et molécule).
- Une énergie d'activation du processus élevée, le processus est en principe favorisé par une élévation de température.
- Une adsorption dépend de la nature du métal. Elle est favorisée par un métal ayant des orbitales électroniques vacantes et de faible énergie (métaux de transition).

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons π associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (anion).

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [12].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant:

$$0 < N < S < Se < P$$

Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques.

I.3.6. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une fonction qui décrite la quantité d'inhibiteur adsorbée (Q) en fonction de la concentration à température constante. L'allure des isothermes d'adsorption à une température donnée dépend de la nature de l'inhibiteur et du milieu corrosif. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont les plus couramment utilisés, isotherme de Langmuir, de Temkin et celle de Frumkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes en explicitant les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas.

I.3.6.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [17]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$:

$$V_{\text{ads}} = b_{\text{ads}}(1-\theta)\, C_{\text{inh}} \qquad \text{(I.1)}$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par l'inhibiteur adsorbé:

$$V_{\text{des}} = b_{\text{des}}\, \theta \qquad \text{(I.2)}$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales:

$$b_{\text{ads}}(1-\theta)C_{\text{inh}} = b_{\text{des}}\theta \qquad \text{(I.3)}$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \frac{b_{\text{ads}}}{b_{\text{des}}} C_{\text{inh}} = K_{\text{ads}}\, C_{\text{inh}} \qquad \text{(I.4)}$$

La fraction de sites occupés θ $(0 < \theta < 1)$, aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule:

$$\theta = \frac{K_{\text{ads}}\, C_{\text{inh}}}{1+K_{\text{ads}}\, C_{\text{inh}}} \qquad \text{(I.5)}$$

Le réarrangement de l'équation (I.5) donne:

$$\frac{C_{\text{inh}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_{\text{inh}} \qquad \text{(I.6)}$$

Dans cette équation, K_{ads} désigne le coefficient d'adsorption.

I.3.6.2. Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ, les constantes de vitesse chimiques sont en fonction de θ. Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est [17]:

$$\exp(-2a\theta) = K_{\text{ads}}\, C_{\text{inh}} \qquad \text{(I.7)}$$

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

I.3.6.3. Isotherme de Frumkin

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation [18]:

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\exp(2a\theta) = K_{\text{ads}}\, \mathrm{C}_{\text{inh}} \qquad \text{(I.8)}$$

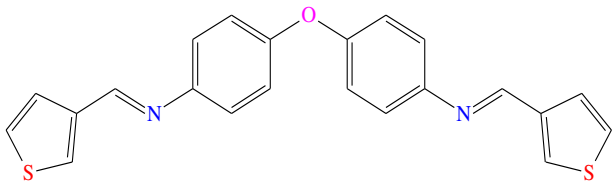
Où « a » est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K_{ads} désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

1.4. Mise au point bibliographique sur les amines et les bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion dans le milieu acide.

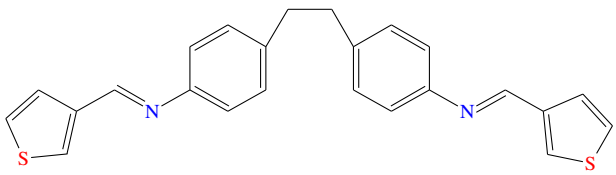
Un nombre important d'articles, de revues et d'ouvrages ont évoqué l'utilisation des composés organiques base de Schiff comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieu acide. Parmi les travaux les plus synthétiques, nous citerons la revue publiée par Schmitt en 1984 (application of inhibitors for acide media) [19]. Nous décrirons d'une façon succincte les travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide en utilisant des bases de Schiff comme des inhibiteurs.

S. Issaadi et collaborateurs [20] ont étudié l'effet inhibiteur de deux bases de Schiff dérivés de thiophène vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M à savoir le 4,4'-bis(3-carboxaldehyde de thiophene)diphenyldiiminoether (**L_1**) et le 4,4'-bis(3-carboxaldehyde thiophene)diphenyldiiminoethane (**L_2**) par polarisation potentiodynamique et par les impédances électrochimiques. Les courbes de polarisation montrent que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes et que le produit (**L_1**) est meilleur inhibiteur que le produit (**L_2**). Leur adsorption à la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir.

(L_1)



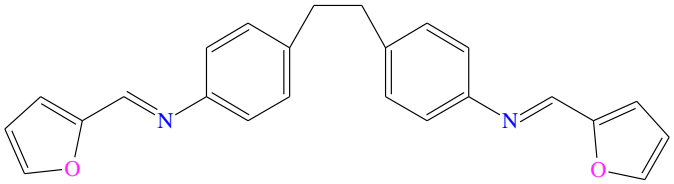
(L_2)



L'effet d'un nouveau composé; le N-(furan-2-ylmethylidene)-4-({4-[E)-(furan-2-ylmethy-lidene)amino]phenyl}ethyl)aniline (**SB**) sur l'inhibition du cuivre en milieu chlorhydrique 1 M a été étudié par S. Issaadi et collaborateurs [21]. Les mesures électrochimiques par la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance indiquent que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu' à une valeur maximale de 94 % à une

concentration 5×10^{-3} mole L^{-1}. Le mode d'adsorption de cet inhibiteur obéit à l'isotherme de Langmuir.

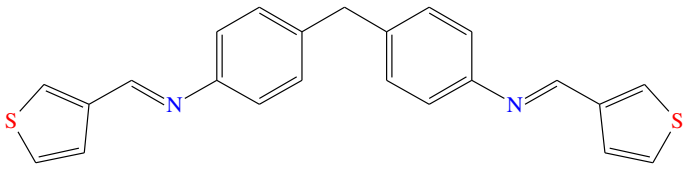
(SB)



L'effet de l'inhibition d'un nouveau composé base de Schiff: N-(thiophen-3-ylmethylidene)-4-({4-[(E)-(thiophen-2-ylmethylidene)amin-o]phenyl}m-ethyl)aniline (**L**) sur la corrosion de l'acier X52 dans HCl 1M et H_2SO_4 1M dans un domaine de température de 25 à 55 °C en utilisant la gravimétrie, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et le calcul des paramètres chimiques quantiques, a été étudié par D. Daoud et collaborateurs [22].

Ils ont montré que l'efficacité inhibitrice croit avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température et que l'adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir dans les deux milieux corrosifs étudiés. Ils ont utilisé l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d, p) et ont trouvé une forte corrélation entre l'efficacité inhibitrice de la molécule étudiée et les paramètres chimiques quantiques de cette molécule à savoir: les énergies des orbitales frontières (FMO), le moment dipolaire (μ), le gap d'énergie ($\Delta E = E_{\mathrm{LUMO}} - E_{\mathrm{HOMO}}$). D'autre part, ils ont calculé les paramètres structuraux de ce ligand à l'état gazeux et à l'état aqueux (en présence de HCl 1M, ils ont constaté que l'effet inhibiteur de la molécule étudiée devient notable après la protonation.

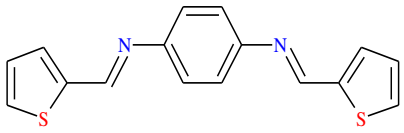
(L)



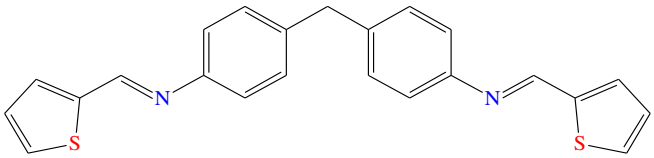
M. Behpour et collaborateurs [23] ont étudié l'effet anticorrosif de quatre bases de Schiff sur l'acier en milieu HCl 1M à savoir: le 4,4'-bis(2-carboxaldehyde thiophene)diphenyl diimino éther (**PPA**), le 4,4'-bis(2-carboxaldehyde thiophène)diphenyl diimino methane (**BPA**), le 4,4'-

bis(2-carboxaldehydethiophène)diphenyl diiminophenyl (**PA**) et le 4,4'-bis(2-carboxaldehyde thiophène)diphenyl diimino sulfonyl (**PSPA**). Les courbes de polarisation indiquent que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes et leur adsorption à la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir. La variation de l'efficacité inhibitrice dépend de la nature de substituant et suit la séquence suivante: **PPA > PA > PSPA > BPA**.

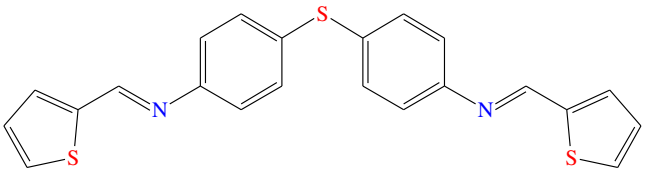
(PA)



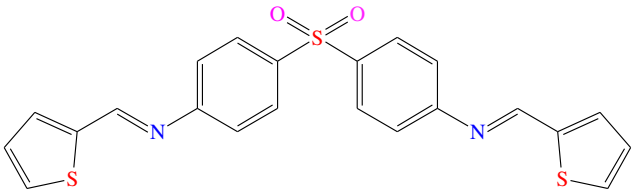
(BPA)



(PPA)



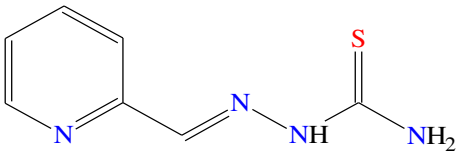
(PSPA)



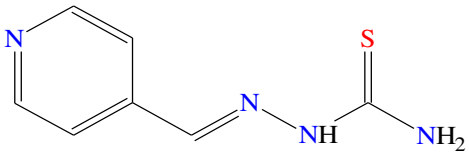
B. Xu et collaborateurs [24] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2-pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone (**2-PCT**) et le 4-pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone (**4-PCT**). Leur pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1 M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et les méthodes théoriques. Les courbes de polarisation ont prouvé que ces bases de Schiff sont des inhibiteurs mixtes. La chimisorption de l'inhibiteur sur la surface métallique a été vérifiée par la diminution de l'énergie libre d'adsorption. Les résultats des simulations de dynamique moléculaire montrent que les deux inhibiteurs sont adsorbés sur la surface du fer de manière presque plane. Les

paramètres de la chimie quantique obtenus à l'aide de l'approche GGA/BLYP/DNP sont conformes avec les résultats expérimentaux.

(2-PCT)

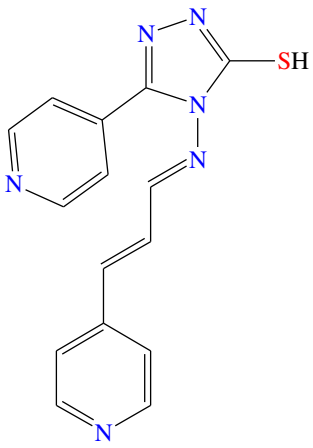


(4-PCT)

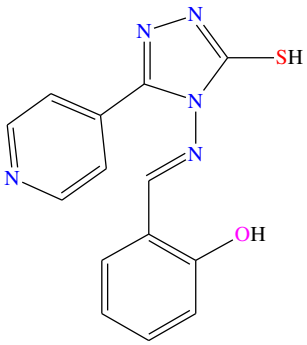


L'effet du (3-phenylallylidene) amino-5-(pyridine-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (**SB-1**), 3-mercapto-5(pyridine-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-4-yl)imino)methyl)phonl (**SB-2**) et (4-nitrobenzy-lidene)amino)-5-(pyridine-4-yl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (**SB-3**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chloridrique HCl 1M a été étudié par K.R. Ansari et collaborateurs [25]. Les résultats ont montré que les inhibiteurs mixtes (**SB-1**, **SB-2** et **SB-3**) ont une excellente efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M. Le composé **SB-1** s'est avéré le plus efficace. L'adsorption de ces composés est décrite par l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

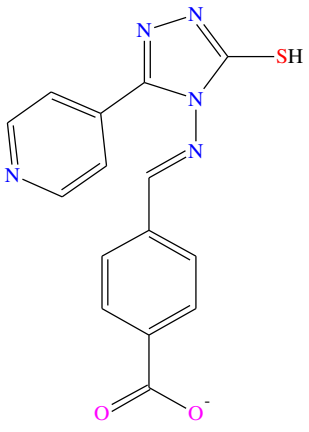
(SB-1)



(SB-2)



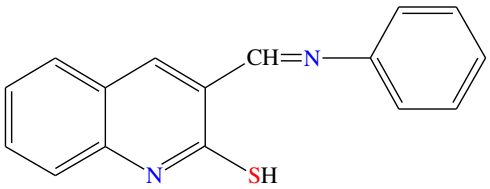
(SB-3)



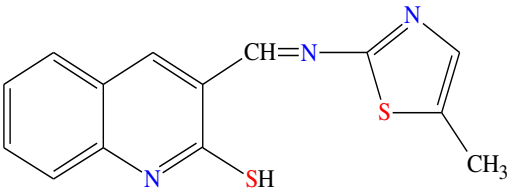
S.Kr. Saha et ses collaborateurs [26] ont étudié le mécanisme d'inhibition de la corrosion du 3-((phenylimino)methyl)quinoline-2-thiol (**PMQ**) et 3-((5-methylthiazol-2-ylimino)methyl) quinoline-2-thiol (**MMQT**) sur la surface de l'acier par les calculs de la chimie quantique et la simulation de la dynamique moléculaire. Les paramètres de chimie quantique tels que: l'énergie

de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}), l'énergie de la première orbitale moléculaire inoccupées (E_{LUMO}), le gap (ΔE), le moment dipolaire (μ), L'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ) et les densités de charges de Mulliken ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal ont prouvé que **PMQ** et **MMOT** sont des inhibiteurs efficaces. Les calculs théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et montrent que l'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant: **MMOT > PMQ**.

(PMQ)

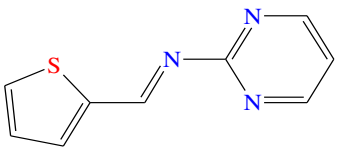


(MMOT)

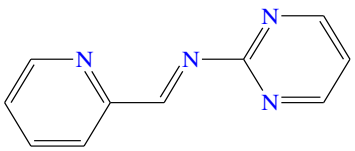


A. Yurt et collaborateurs [27] ont étudié l'efficacité inhibitrice des bases de Schiff substituées le 2-((1E)-2-aza-2-pyrimidine-2-ylvinyl)thiophene (**PT**), 2-((1Z)-1-aza-2-(2-pyridyl)vinyl) pyrimidine (**PP**), 2-((1E)-2-aza-2-(1,3-thiazol-2-yl)vinyl)thiophene (**TT**), et le 2-((1Z)-1-aza-2-(2-thienyl)vinyl) benzothiazole (**TBT**) vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,1 M par la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation indiquent que les bases de Schiff étudiées agissent comme inhibiteurs anodiques, et que la variation de l'efficacité inhibitrice dépend du type et de la nature du substituant. L'adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.

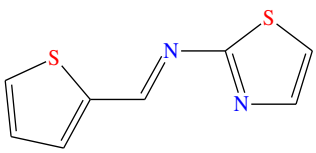
(PT)



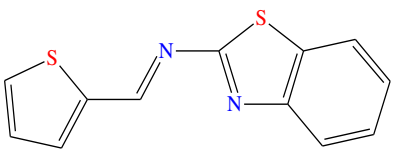
(PP)



(TT)

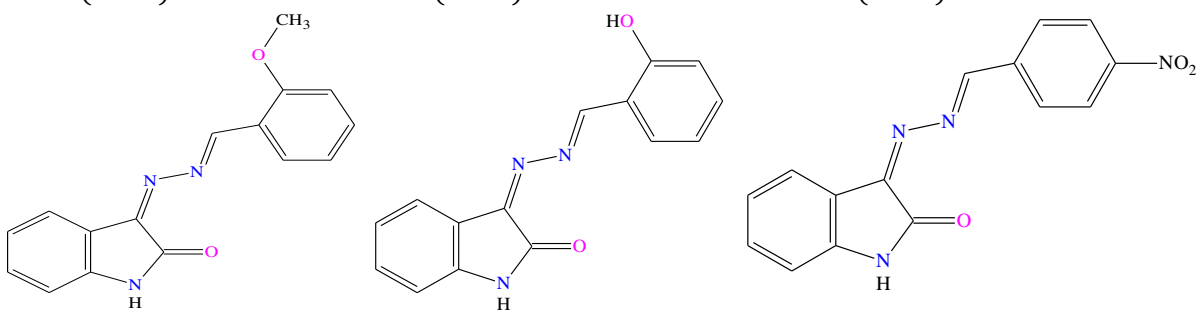


(TBT)



L'effet de trois bases de Schiff de bis-isatine à savoir le (2-methoxybenzylidene) hydrazono)indolin-2-one (**HZ-1**), le (2-hydroxybenzylidene)hydrazono)indolin-2-one (**HZ-2**) et le (4-nitrobenzylidene)hydrazono)indolin-2-one (**HZ-3**) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M a été étudié dans la gamme de température allant de 308 à 338 K par les mesures gravimétriques, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la polarisation potentiodynamique et l'étude de chimie quantique [28]. Les résultats obtenus révèlent que ces bases de Schiff réduisent le taux de corrosion de façon assez significative. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et suit l'ordre: **HZ-1 > HZ-2 > HZ-3**. Les courbes de polarisation montrent que ces composés sont des inhibiteurs mixtes et que leur adsorption à la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir par la formation d'un film protecteur. Pour l'étude théorique, ils ont utilisé l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d, p) et ont trouvé une forte corrélation entre l'efficacité inhibitrice de la molécule employée et les paramètres chimiques quantiques de cette molécule à savoir: les charges des hétéroatomes, les énergies des orbitales frontières (FMO), le moment dipolaire (μ), le gap d'énergie ($\Delta E = E_{\mathrm{LUMO}} - E_{\mathrm{HOMO}}$). Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice des molécules étudiées devient notable après la protonation et qu'elle augmente avec l'augmentation de l'énergie HOMO et le moment dipolaire.

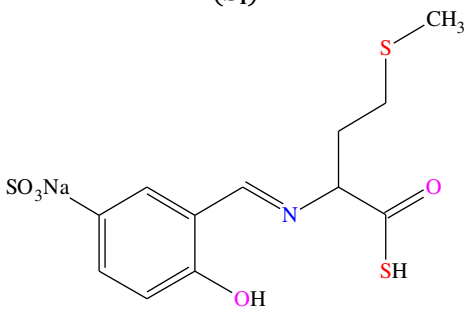
(HZ-1) **(HZ-2)** **(HZ-3)**



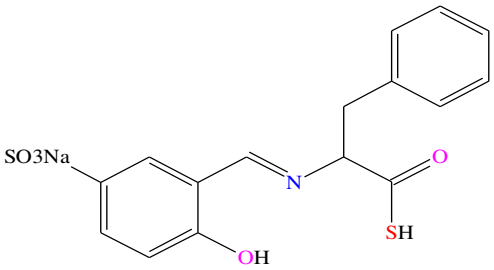
L'influence du 3-[{[1-carboxy-3-(methylthio) propyl]imino}methyl]-4-hydroxybenzene sulfonate (**S_I**) et sodium3-{[(1-carboxy-2-phenylethyl)imino]methyl}-4-hydroxybenzenesulfonate (**S_{II}**) a été étudiée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu hydrochlorique normal par H.M. Abd El-Lateef et collaborateurs à 50 °C [29]. L'évolution de leur pouvoir inhibiteur a montré que ces nouveaux imines inhibent la corrosion et que S_{II} et plus efficace que S_I. Les courbes de polarisation ont montré que ces inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs mixtes et

que leur adsorption sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir. L'effet de la structure de ces imines sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide a été étudié en utilisant la méthode DFT pour le calcul des paramètres chimiques quantiques des molécules inhibitrices. Ils ont trouvé une relation étroite entre l'efficacité inhibitrice de ces bases de Schiff et l'énergie de la dernière orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}), l'énergie de la première orbitale moléculaire vacante (E_{LUMO}), moment dipolaire (μ), le gap d'énergie ($\Delta E = E_{\mathrm{LUMO}} - E_{\mathrm{HOMO}}$) et d'autre paramètres.

(S_I)

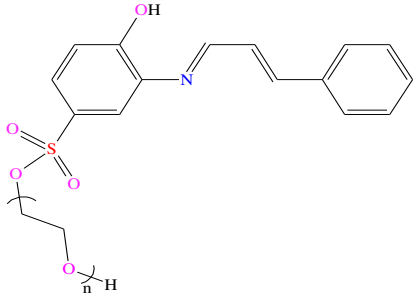


(S_{II})



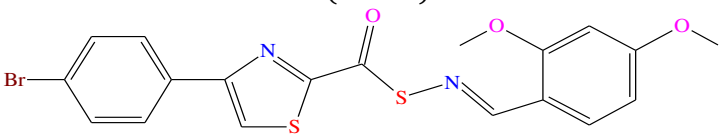
S.A. Soliman et collaborateurs [30] ont étudié l'effet anticorrosif du 4-hydroxy-3-(3-phenyl-allylideneamino)-benzene sulphonic acid2-[2-(2-{2-[2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethoxy)-ethoxy]-ethyl ether (**PAAB**) sur l'acier en milieu HCl 1M à 30, 40 et 50 °C par les mesures de perte de masse et les courbes de polarisation potentiodynamique. Les résultats indiquent que cette base de Schiff inhibe le processus de corrosion et que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration et la température de l'environnement. Les résultats obtenus indiquent que ce composé (**PAAB**) est un inhibiteur mixte et son adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir. L'adsorption chimique est responsable du comportement de l'inhibition observée.

(PAAB)

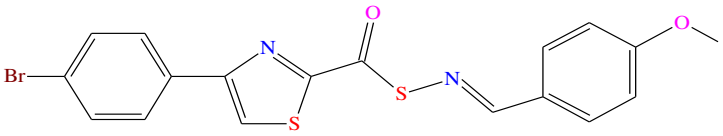


C.B. Pradeep Kumar et K.N. Mohana [31] ont synthétisé et étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 0,5 M par une série de bases de Schiff à savoir le 4-(4-bromophenyl)-N'-(2,4-dimethoxybenzylidene)thiazole-2-carbo-hydrazide (**BDTC**), le 4-(4-bromophenyl)-N'-(4-methoxybenzylidene)thiazole-2-carbohydrazide (**BMTC**), 4-(4-bromophenyl)-N'-(4-hydroxyb-enzylidene)thiazole-2-carbohydrazide (**BHTC**) dans une gamme de température de 303-333 K. Les méthodes utilisées sont les mesures de la perte de masse, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus montrent que ces nouveaux produits réduisent de manière efficace la vitesse de corrosion de l'acier. L'examen des courbes de polarisation révèle que ces inhibiteurs ont une action mixte anodique et cathodique et leur adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de l'efficacité inhibitrice estimées par les trois méthodes sont en bon accord.

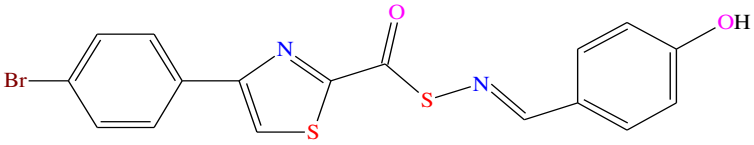
(BDCT)



(BMTC)

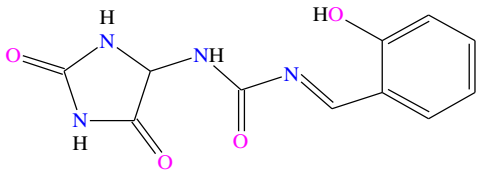


(BHTC)



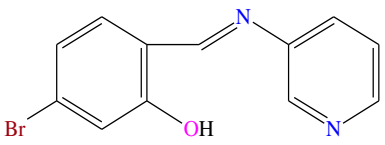
Le composé 1-(2-hydroxybenzylidene)-3-(2,5-dioxoimidazolidin-4-yl)urea (**ALS**) a été synthétisé et étudié comme inhibiteur de corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique une fois molaire dans le domaine de température allant de 293 à 323 K par la spectroscopie d'impédance électrochimique, les courbes de polarisation potentiodynamique, la polarisation linéaire et les calculs de chimie théorique [32]. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur. Les calculs théoriques montrent que les molécules ayant un moment dipolaire élevé et un faible gap d'énergie présentent une bonne efficacité inhibitrice.

(ALS)

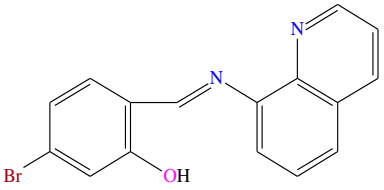


H.M. Abd El-Lateef et collaborateurs [33] ont synthétisé et étudié l'effet inhibiteur de deux bases de Schiff hétérocycliques contenant l'azote à savoir le 5-bromo-2-[(E)-(pyridin-3-ylimino) methyl]phenol (**HBSAP**) et le 5-bromo-2-[(E)-(quinolin-8-ylimino)methyl]phenol (**HBSAQ**) sur la corrosion de l'acier au carbone C1018 dans une solution contenant un mélange de 3,5 % NaCl + 0,1 M HCl à différents temps d'immersion dans le domaine de température variant de 20 à 50 °C. Les données électrochimiques enregistrées ont prouvé que la résistance à la corrosion a été considérablement augmentée en présence des inhibiteurs et dépend de leur concentration. Ces résultats ont été confirmés par les essais d'impédance où ils ont observé que l'effet de l'addition d'inhibiteurs apparaît par une augmentation de la résistance et particulièrement par une forte réduction de la capacité de la double couche. L'efficacité maximale de protection a excédé 92 % à 10^{-3} mole L^{-1} de **HBSAQ**. La protection contre la corrosion a pu être expliquée par l'adsorption des inhibiteurs et la formation d'une couche protectrice à la surface du métal. Cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir par une forte interaction conjointe chimique et physique sur la surface métallique. L'utilisation de la méthode théorique DFT/ B3LYP avec la base 6-31G (d, p) a établi une corrélation entre l'efficacité inhibitrice des produits étudiés et les paramètres réactifs théoriques à savoir: les énergies des orbitales frontières (FMO), moment dipolaire (μ), le gap d'énergie ($E_{\mathrm{LUMO}} - E_{\mathrm{HOMO}}$) la dureté globale ($\sigma$), la mollesse ($\eta$) et d'autre paramètres. Ils ont établi aussi une meilleure corrélation entre les résultats théoriques expérimentaux.

(HBSAP)

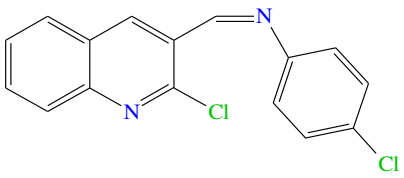


(HBSAQ)



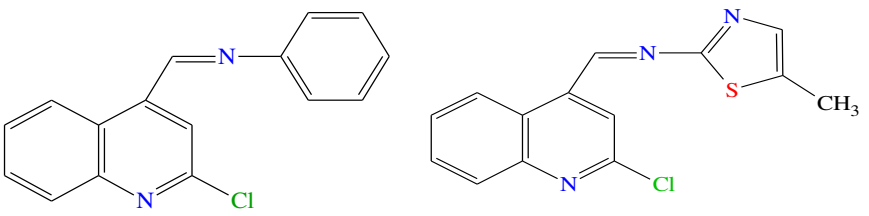
L'efficacité inhibitrice importante de (Z)-4-chloro-N-((2-chloroquinolin-3-yl)methylene) aniline (**4-CCMA**) vis-à-vis de la corrosion de l'acier à différentes concentrations en milieu acide chlorhydrique 1N dans le domaine de température de 298-318 K a été déterminée par B.M. Mistry et collaborateurs [34]. Ils ont trouvé que l'efficacité de l'inhibiteur (**4-CCMA**) atteigne 99 % grâce à la présence du groupement quinoléine et imine dans la molécule synthétisée. L'étude de polarisation potentiodynamique indique que cet inhibiteur est de type mixte, son adsorption sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.

(**4-CCMA**)



Les mêmes auteurs ont synthétisé et étudié l'efficacité inhibitrice de deux bases de Schiff, le N-((2-chloroquinolin-3-yl)methylene)aniline (**CQM**) et N-((2-chloroquinolin-3-yl) methylene) -5-methylthiazol-2-amine (**CQMA**) vis-à-vis de la corrosion d'un acier dans HCl 1N par la méthode gravimétrique, la polarisation potentiodynamique, la polarisation linéaire, la spectroscopie d'impédance électrochimique, La spectroscopie UV-vis et la microscopie électronique à balayage (MEB) [35]. Leurs résultats ont révélé que l'efficacité inhibitrice du **CQM** et **CQMA** augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ces produits présentent un caractère d'inhibition mixte. Leur adsorption suit l'isotherme de Langmuir par chimisorption.

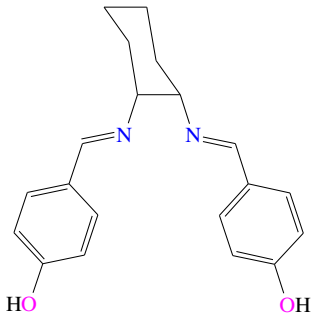
(**CQM**) (**CQMA**)



L'effet du N,N'-bis(4-hydroxybenzaldehyde)-1,2-cyclohexandiimine sur la corrosion de l'acier API 5L dans HCl 1M a été étudié par H. Jafari et collaborateurs [36] en utilisant les

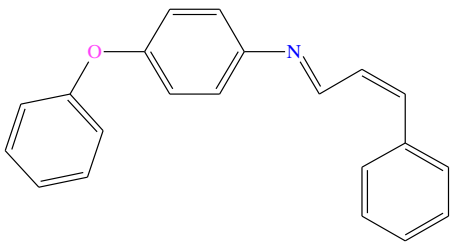
techniques électrochimiques. Cette base de Schiff est fortement adsorbée sur la surface métallique et est considérée comme un inhibiteur mixte.

(N,N'-bis(4-hydroxybenzaldehyde)-1,2-cyclohexandiimine)



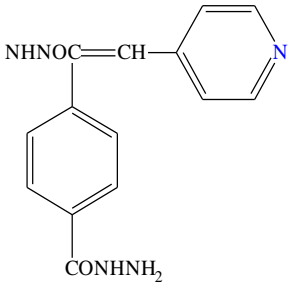
L'effet du (NE)-4-phenoxy-N-(3-phenylallylidene)aniline (**PAC**) sur la corrosion de l'acier dans HCl 1M a été étudié dans le domaine de température de 25-55 °C par H. Keleş et collaborateurs [37]. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés dans le but d'interpréter le mécanisme d'inhibition.

(**PAC**)



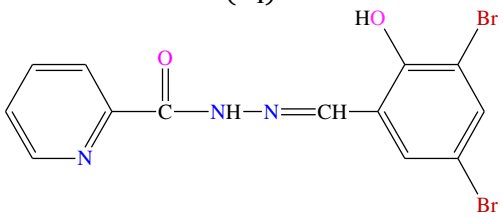
Le 4-(4'-benzoylhydrazine)-pyridinecarboxaldehyde hydrazone (**BPBH**) a été synthétisé et testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier N80 en milieu acide chlorhydrique 1M à l'aide de techniques électrochimiques et de la perte de poids par H. Liu et collaborateurs [38]. Il s'est avéré être un bon inhibiteur avec une efficacité de l'ordre de 85 % à 10^{-3} mole L^{-1}. Les résultats obtenus indiquent que ce composé (**BPBH**) est un inhibiteur de type mixte et que son adsorption sur la surface métallique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir par interaction conjointe physique et chimique, ce dernier étant plus fort.

(BPBH)

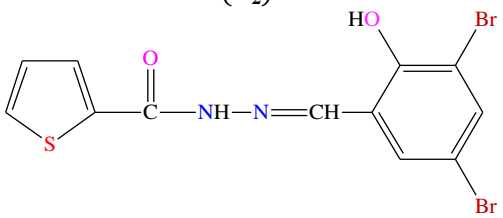


Par ailleurs S.W. Xie et collaborateurs [39] ont été étudié l'inhibition de la corrosion d'un Acier doux dans l'eau des champs pétroliers, par trois composés base de Schiff de la famille 3,5-dibromosalicylaldehyde. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que les composés **L_1** et **L_2** agissent principalement comme des inhibiteurs mixtes, par contre **L_3** est un inhibiteur cathodique. L'influence des groupements substitués sur l'efficacité inhibitrice a été expliquée en se basant sur les valeurs de l'énergie d'interaction, la fonction de distribution radiale et le coefficient d'autodiffusion calculés à l'aide la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ainsi ils ont pu montrer que l'efficacité inhibitrice diminuée avec l'augmentation du coefficient de diffusion.

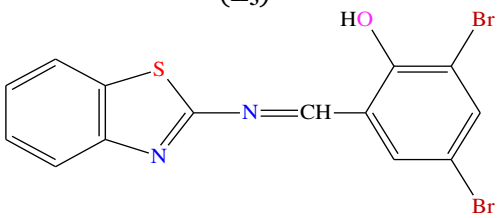
(L_1)



(L_2)

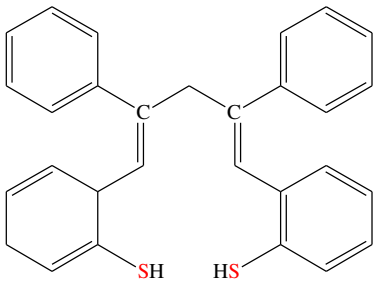


(L_3)

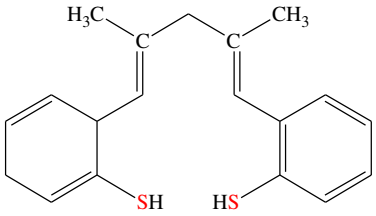


D'autre part, M. Behpour et ses collaborateurs [40] ont été montré l'efficacité inhibitrice importante des bases de Schiff 2-({-1-methyl-3-[(2-sulfanylphenyl) imino]butylidene}-amino)-1-benzenethiol (Composé1) et 2-({-1,2-diphenyl-2-[(2-sulfanylphenyl)imino]ethylidene} amino-1-benzenthiol (Composé 2) vis-à-vis la corrosion de l'acier doux à différentes concentra-tions en milieu HCl 15 %. Ils ont trouvé que l'efficacité des inhibiteurs est plus de 95 %. L'adsorption de ces inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'étude de polarisation potentiody-namique indique que ces inhibiteurs sont de type mixte.

(Composé 1)

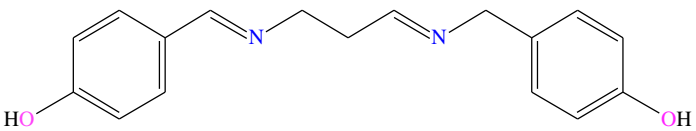


(Composé 2)



Une autre base de Schiff a été testée récemment en inhibition de la corrosion de l'acier à faible teneur en carbone (API 5L grade B) comme N,N'-bis(4-formylphenol) trimethylenedia-mine (**4-FPTMD**). En effet, H. Jafari et ses collaborateurs [41] ont montré que ce composé agit comme inhibiteur mixte en affectant les réactions anodique et cathodique. Son efficacité augmente avec la concentration, et atteint une valeur de 94 % à $2x10^{-3}$ mole L^{-1} et à 25 °C. L'étude théorique par les approches de Hartree-Fock (HF) et de la DFT/B3LYP avec les deux bases: 3-21G, 6-31G (d, p) pour expliquer l'effet des paramètres chimiques théoriques sur l'inhibition de la corrosion de cette base de Schiff montre un bon accord avec l'expérience.

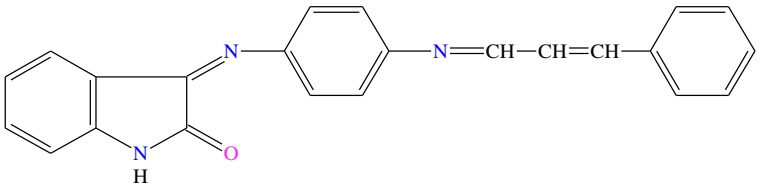
(4-FPTMD)



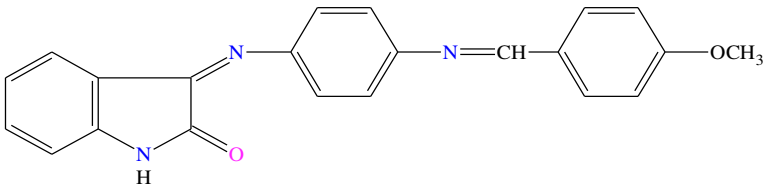
Dans le même contexte K.R. Ansari et M.A. Quraishi [42] ont examiné l'effet inhibiteur des bases de Schiff (**PI**) et (**MI**) sur la corrosion de l'acier doux dans l'acide sulfurique à 20 %. Les résultats indiquent que les bases de Schiff (**PI**) et (**MI**) inhibent le processus de corrosion et que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration. Ces résultats montrent également que

ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes de corrosion et que leur adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir. La corrélation entre l'inhibition de la corrosion et la structure moléculaire a été étudiée par l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d, p). Les paramètres de chimie computationnelle tels que: E_{HOMO}, E_{LUMO}, le gap (ΔE), le moment dipolaire (μ) montrent un bon accord avec l'expérience.

(PI)

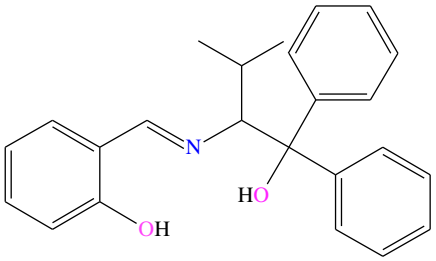


(MI)

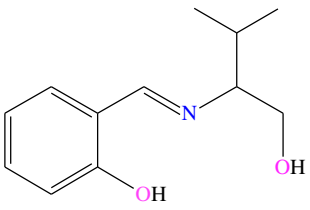


En 2013, l'effet inhibiteur des bases de Schiff (**DPV**) et (**LV**) a été étudié en milieu HCl 1 M par S. Saravanamoorthy et S. Velmathi [43]. Les résultats obtenus montrent que ces composés organiques réduisent considérablement la vitesse de corrosion de l'acier à haute teneur en carbone avec un pourcentage d'inhibition de 82 % pour une concentration de 100 ppm. Les résultats obtenus indiquent que ces composés sont des inhibiteurs de type mixte. Cette protection est due à la formation d'un film sur la surface métallique qui bloque les sites des réactions de corrosion, qui a été analysé en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la diffraction des rayons X aux grands angles (DR-XGA) et la microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX).

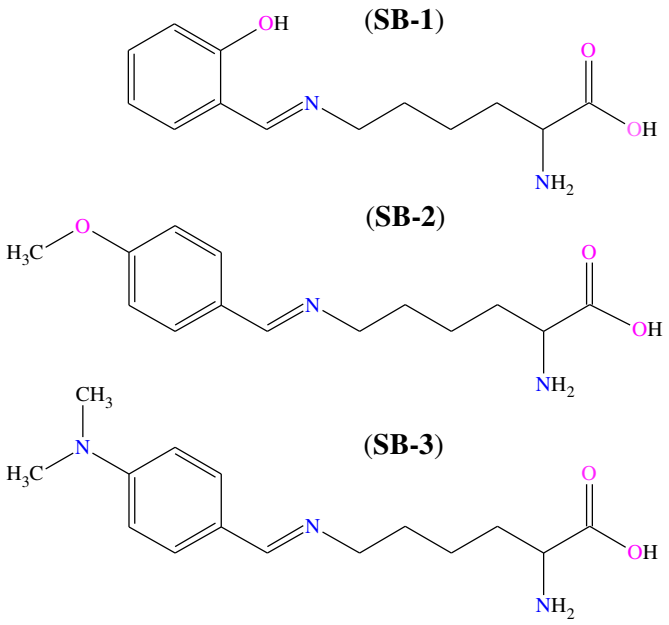
(DPV)



(LV)



En derniers jours, les trois bases de Schiff à savoir, le 2-amino-6-(2-hydroxybenzelideneamino) hexanoic acid (**SB-1**), 2-amino-6-(4-methoxybenzelideneamino) hexanoic acid (**SB-2**) et 2-amino-6-((4-dimethylamino)benzylideneamino) hexanoic acid **(SB-3)** ont été synthétisés et évalués comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux en milieu HCl 1M par N.K. Gupta et ses collaborateurs [44], en utilisant la perte de poids, les méthodes électrochimiques, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse par rayons X (EDX) et la microscopie à force atomique (AFM). Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration. Parmi les bases de Schiff étudiés, le SB-3 présente une efficacité maximale de 95,6 % à 400 $mg\,L^{-1}$. L'étude de polarisation potentiodynamique a révélé que les dérivés testés agissent comme inhibiteurs de type cathodique. Leurs Adsorption sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La perte de poids et les résultats électrochimiques ont été bien soutenus par MEB, EDX et AFM.



D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques base de Schiff en milieu acide, une revue de la littérature nous a permis de répertorier dans le tableau I.1 et de façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

Tableau I.1: Exemples des bases de Schiff utilisées comme des inhibiteurs pour la protection de l'acier en milieu acide.

Composé	**milieu**	**Acier**	***T*** (°C)	**Méthodes et conditions opératoires**	**Réf.**
DABBH	HCl (2 M)	Acier doux	30-60	-SIE:100→0.01kHz, A_s=10 mV, t = 1h. -PP: ±250 mV/PCO, V_b= 0.1 mV s^{-1}, t = 1h.	[45]
(a) et (b)	H_2SO_4 (0.5 M)	Acier au nickel	25-65	-PP: -700→-300 mV, V_b= 0.1 mV s^{-1}, t = 1h.	[46]
BCBD et BAPD	H_2SO_4 (0.5 M)	Acier inox-302	25	-Gravimétrie: t = 24 h. -PP: -500→1200 mV, V_b= 2 mV s^{-1}, t = 30 min.	[47]
SB-I, SB-II et SB-III	H_2SO_4 (0.5 M)	Acier au carbone	25	-SIE:100→0.01 kHz, A_s=10 mV, t = 30 min. -PP: -900→-200 mV, V_b= 2 mV s^{-1}, t = 30 min. -MEB: t = 24 h.	[48]
2-mercaptoquinoline-3-carbaldehyd (**a**) et (Z)-3-(4-chlorophenylim ino) methyl)quinoline-2-thiol (**b**)	HCl (1M)	Acier doux	25-45	-SIE: 1 kHz→0.1Hz, A_s= 5 mV, t = 4 h. -PP: ±250 mV/PCO, V_b= 1 mV s^{-1}, t = 4 h. -RPL: ±20 mV/PCO, V_b= 1mV s^{-1}. -MEB: t = 12 h. -DFT: B3LYP/6-31G (d, p) (théorique).	[49]
Composé I, II et III	HCl (1 M)	Acier au carbone	25-70	-Gravimétrie: t = 24h -PP: -900→-250 mV, V_b = 30 mV min^{-1}, t = 30 min. -SIE: 100 kHz→30 mHz, A_s= 10 mV, t = 30 min.	[50]
2-HBP, 3-HBP et 4-HBP	HCl (1 M)	Acier	25	-PP: -800→0 mV, V_b = 1mV s^{-1}, t = 30 min. -SIE: 100 kHz→10 mHz, A_s= 10 mV, t = 30 min. -DFT: B3LYP/6-31G(d, p), B3LYP/3-21G(d, p). -HF: B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/3-21G(d,p).	[51]
S1, S2 et S3	HCl (1M)	Acier au carbone	20-60	-Gravimétrie: t = 24 h. -PP: -750→-300 mV, V_b = 2 mV s^{-1}, t = 30 min. -SIE: 100 kHz→30 mHz, A_s= 5 mV, t = 30 min.	[52]
NDSI, NBDSI, NMDSI et NCDSI	HCl (1M)	Acier au carbone	25	-Gravimétrie: t = 1, 3, 6 et 24h. -PP: ±200 mV/PCO, V_b= 2 mV s^{-1}. -SIE: 100 kHz→10 mHz, A_s= 10 mV.	[53]
BFBT, TMBT et FNBT	HCl (0.5 M)	Acier doux	30-60	-Gravimétrie: t = 4h. -PP:-850→-150mV, V_b= 0.4 mV s^{-1}, t = 30 min. -SIE: 10 kHz→100 mHz, t = 30 min. -MEB: t = 4 h. -Ab initio: 631G*, 321G*.	[54]
Hbzacabza, H2bzacabz-asal et H2bzacabzanapht	HCl (1M)	Acier doux	25-55	-PP: ±250 mV/PCO, V_b= 1 mV s^{-1}. -SIE: 100 kHz→10 mHz, A_s= 10 mV. -DFT: B3LYP/cc-pvdz.	[55]
T	HCl (1M)	Acier doux	35	-Gravimétrie: t = 06 h. -PP: ±300 mV/E_{corr}, V_b= 1 mV s^{-1}, t = 30 min. -SIE: 100 kHz→10 mHz, A_s= 10 mV. t =30 min. -DFT: B3LYP/6-31G*.	[56]

3-PCT	HCl (1M)	Acier doux	30	-Gravimétrie: t = 24 h. -PP: -700→-300 mV, V_b= 1 mV s^{-1}, t = 2 h. -SIE: 100 kHz→0.01 Hz, A_s= 5 mV. t =2 h. -DM: Fe (1 1 0), (19.86Å × 19.86Å × 38.10Å).	[57]
H_2L	/	Acier doux	25	-DM: Fe (1 0 0), (22.93Å × 22.93Å × 61.84Å).	[58]
BMTC, BDTC et BHTC	Milieu acide	Acier	/	-DFT: B3LYP avec SDD, 6-31++G (d, p) et 6-31 G. -La simulation de Monte Carlo: Fe (110).	[59]
HNMA and DMSMA	H_2SO_4 (0.5 M)	Acier doux	50	-PP: V_b= 1 mV s^{-1}, t =60 min. -SIE: 100 kHz→0.5Hz, t = 45 min. -MEB et EDX: t = 48 h. -DFT: B3LYP/6-31G (d, p).	[60]
PPPD	HCl (1M)	Acier au carbone	25	-PP: V_b= 1 mV s^{-1}, t =25-30 min. -SIE: 100 kHz→0.01Hz, A_s=10mV. t=25-30min. -MEB et AFM: t = 6 h. -DFT: M06-2X/6-31G.	[61]
m-FP-DACH	HCl (1M)	Acier	25-65	-PP: -700→-100 mV, V_b= 1 mV s^{-1}, t = 20 min. -SIE: 100 kHz→10 mHz, A_s= 0.01 mV. t=20 min	[62]

SIE: Spectroscopie d'impédance électrochimique ; PP: Les courbes de polarisation potentiodynamique ; MEB: Microscopie électronique à balayage; RPL: Résistance de polarisation linière; A_s: Amplitude de signal; PCO: Potentiel de circuit ouvert ; V_b: Vitesse de balayage ; t: temps d'immersion; E_{corr} : Potentiel de corrosion ; DM : la simulation de dynamique moléculaire.

Toutes ces molécules inhibitrices contiennent des atomes tels que l'azote, le soufre ou l'oxygène qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par un mécanisme d'adsorption selon le modèle de Langmuir. Ces inhibiteurs permettent d'obtenir de bons rendements (de l'ordre de 90 %) en termes d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.

I.5. Conclusion

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

Références bibliographiques

[1] G. Solomons. C. Fryhle. Chimie organique. 7ème. Edition Dunod (2000) 55.

[2] C. Ouahes. Chimie Organique, Edition OPU (1988) 307.

[3] H.S Schiff. Ann. Chim. Paris (1864) 113–118.

[4] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, Vol12, Press Polytechniques et Universitaire Ramandes, Lausanne (1993).

[5] M.C. Boukabache, Corrosion et Prévention, formation industriel, Groupement "Institut Algérien du Pétrole, Corporate Université" (2006).

[6] M. Mehanna, Thèse Doctorat. L'université de Toulouse, Toulouse (2009).

[7] J.L. Crolet, Mem. Sci. Rev. Met. 89 (1992) 397–399.

[8] M. Fontana, Corrosion Engineering, Mc Grawhill International edition, New York, (1987).

[9] NACE Glossary of Corrosion Terms, Materials Protection 4 (1965) 79–80.

[10] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion, Lavoisier, Paris (2002).

[11] G. Trabanelli, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York (1970).

[12] M. Faustin, Thèse Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, Guyane (2013).

[13] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo 10179 (2002).

[14] J. Benrd, A. Michel, J. Philibert, J. Talbort, Métallurgie générale, Masson Editeur (1969).

[15] J.G.N. Thomas, Proceedings of the 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy (1980–1981) 453.

[16] M. Touil, Thèse doctorat ès-sciences, université ibn tofail de kenitra, Kenitra (2012).

[17] F.H. Donahue, K. Nobe, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 886–891.

[18] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, Corros. Sci. 47 (2005) 485–505.

[19] G. Schmitt, Brit. Corros. J. 19 (1984) 165–176.

[20] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, Corros. Sci. 53 (2011)1484–1488.

[21] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, Appl. Surf. Sci. 316 (2014) 582–589.

[22] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Corros. Sci. 79 (2014) 50–58.

[23] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, Corros. Sci. 51 (2009) 1073–1082.

[24] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y. Chen, Corros. Sci. 78 (2014) 260–268.

[25] K.R. Ansari, M.A. Quraishi, A. Singh, Corros. Sci. 79 (2014) 5–15.

[26] S.Kr. Saha, P. Ghosh, A. Hens, N.C. Murmu, P. Banerjee, Physica E 66 (2015) 332–341.

[27] A. Yurt, A. Balaban, S.U. Kandcmir, G. Berckct, B. Rrk, Mater. Chem. Phys. 85 (2004) 420–426.

[28] K.R. Ansari, M.A. Quraishi, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 2819–2829.

[29] H.M.A. El-Lateef, Corros. Sci. 92 (2015) 104–117.

[30] S.A. Soliman, M.S. Metwally, S.R. Selim, M.A. Bedair, M.A. Abbas, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 4311–4320.

[31] C.B. Pradeep Kumar, K.N. Mohana, J. Taiwan. Inst. Chem. E. 45 (2014) 1031–1042.

[32] A.A. Gürten, H. Keleş, E. Bayol, F. Kandemirli, J. Ind. Eng. Chem. 27 (2015) 68–78.

[33] H.M.A. El-Lateef, A.M. Abu-Dief, L.H. Abdel-Rahman, E.C. Saňudo, N. Aliaga-Alcalde,

J. Electroanal. Chem. 743 (2015) 120–133.

[34] B.M. Mistry, S. Jauhari, Res. Chem. Intermed. 41 (2015) 6289–6307.

[35] B.M. Mistry, S. Jauhari, Res. Chem. Intermed. 39 (2013) 1049–1068.

[36] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, Trans. Indian Inst. Met. 68 (2015) 729–739.

[37] H. Keleş, M. Keleş, Res. Chem. Intermed. 40 (2014) 193–209.

[38] H. Liu, L. Zhu, Q. Zhao, Res. Chem. Intermed. 41 (2015) 4943–4960.

[39] S.W. Xie, Z. Liu, G. Han, W. Li, J. Liu, Z. Chen, Comput. Theor. Chem. 1063 (2015) 50–62.

[40] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, A. Gandomi-Niasar, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, J. Mater. Sci. 44 (2009) 2444–2453.

[41] H. Jafari, I. Danaee, H. Eskandari, M. RashvandAvei, J. Mater. Sci. Technol. 30 (2014) 239–252.

[42] K.R. Ansari, M.A. Quraishi, J. Taiwan. Inst. Chem. Eng. 54 (2015) 145–154.

[43] S. Saravanamoorthy, S. Velmathi, Prog. Org.Coat. 76 (2013) 1527–1535.

[44] N.K. Gupta, C. Verma, M.A. Quraishi, A.K. Mukherjee, J. Mol. Liq. 215 (2016) 47–57.

[45] P. Kumari, S.A. Rao, P. Shehy, Procdia Mater. Sci. 5 (2014) 499–507.

[46] S. Bilgiç, N. Çaliskan, J. Appl. Electrochem. 31(2001) 79–83.

[47] S.M.A. Hosseini, A. Azimi, I. Sheikhshoaei, M. Salari, J. Iran. Chem. Soc.7 (2010) 799–806.

[48] A.A. Farag, M.A. Hegazy, Corros. Sci. 74 (2013) 168–177.

[49] B.M. Mistry, S.K. Sahoo, S. Jauhari, J. Electroanal. Chem. 704 (2013) 118–129.

[50] S.M. Shaban, A. Saied, S.M. Tawfik, A. Abd-Elaal, I. Aiad, J. Ind. Eng. Chem.19 (2013) 2004–2009.

[51] I. Danaee, O. Ghasemi, G.R. Rashed, M.R. Avei, M.H. Maddahy, J. Mol. Struct. 1035 (2013) 247–259.

[52] M.A. Hegazy, A.M. Hasan, M.M. Emara, M.F. Bakr, A.H. Youssef, Corros. Sci. 65 (2012) 67–76.

[53] N.A. Negm, E.A. Badr, I.A. Aiad, M.F. Zaki, M.M. Said, Corros. Sci. 65 (2012) 77–86.

[54] T.K. Chaitra, K.N.S. Mohana, H.C. Tandon, J. Mol. Liq. 211 (2015) 1026–1038.

[55] R.S. Erami, M. Amirnasr, K. Raeissi, M.M. Momeni1, S. Meghdadi, J. Iran. Chem. Soc. 12 (2015) 2185–2197.

[56] A. Aouniti, H. Elmsellem, S. Tighadouini, M. Elazzouzi, S. Radi, A. Chetouani, B. Hammouti, A. Zarrouk, J. Taibah. Univ. Sci. doi:10.1016/j.jtusci.2015.11.008.

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

[58] J. Liu, Z. Liu, S. Yuan, J. Liu, J. Mol. Struct. 1037 (2013) 191–199.

[59] I.B. Obot, S. Kaya, C. Kaya, B. Tüzün, Physica E 80 (2016) 82–90.

[60] H.M.A. El-Lateef, A.M. Abu-Dief, B. El-D.M. El-Gendy, J. Electroanal. Chem. 758 (2015) 135–147

[61] F. Mohsenifar, H. Jafari, K. Sayin, J. Bio. Tribo. Corros. (2016) 2:1, DOI 10.1007/ s40735–015-0031–y.

[62] A. karimi, I. Danaee, H. Eskandari, M. RashvanAvei, J. Cent. South Univ. 23 (2016) 249−257.

CHAPITRE II

Méthodes et conditions opératoires

Méthodes et conditions opératoires

Ce chapitre donne un exposé succinct sur l'ensemble des techniques expérimentales de caractérisation (physicochimiques et morphologiques) et d'élaboration (électrochimiques et gravimétrique) utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, des électrolytes, et des montages effectués permet de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques physicochimiques telles que la spectroscopie infrarouge (IR), l'ultraviolette visible (UV-vis), la résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone (RMN ^{1}H et RMN ^{13}C), la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse élémentaire sont à leur tour présentées, de manière à souligner leurs intérêt et leurs pertinence dans l'identification des produits synthétisés. Les méthodes électrochimiques permettent d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action des inhibiteurs en milieu HCl 1M. Des mesures de perte de masse ont été effectuées pour confirmer les résultats électrochimiques en particulier sur l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des composés testés. En fin, les analyses de surface ont été utilisées pour déterminer l'état de l'électrode et la formation ou non d'une couche à sa surface.

II.1. Méthodes physicochimiques d'analyse

II.1.1. Spectroscopie d'absorption ultraviolette visible (UV-vis)

La spectroscopie d'absorption ultraviolette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance et la radiation électromagnétique qui peuvent être variées.

Les spectres enregistrés dans le visible et l'ultraviolet des molécules organiques sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur, l'énergie transmise à l'énergie incidente.

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

La transition électronique π^* met en jeu l'excitation d'un électron d'une orbitale π à une autre orbitale d'énergie plus élevée, les autres transitions importantes couramment rencontrées sont les transitions $\sigma - \sigma^*$, $n - \sigma^*$ (figure II.1)

La liaison σ étant en générale très fortes, la séparation entre les niveaux σ et σ^* est très grande et l'énergie pour provoquer une transition $\sigma - \sigma^*$ et très élevée.

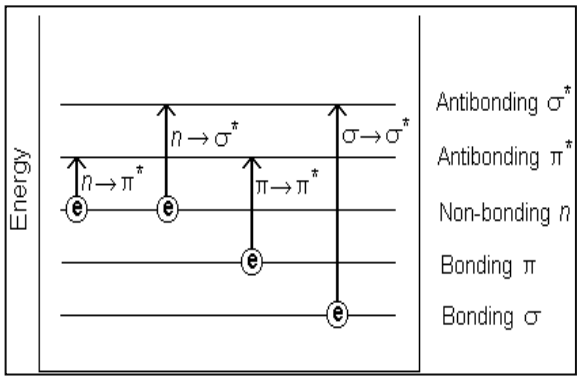


Figure II.1. Energies relatives de quelques types de transitions électroniques.

L'excitation d'un électron appartenant à un double libre (électrons non liante), de l'azote, de l'oxygène, du soufre ou des halogènes, par exemple, sur une orbitale moléculaire antiliante σ^* est appelée transition $n - \sigma^*$. Ces transitions nécessitent des énergies plus faibles que les transitions $\sigma - \sigma^*$car les niveaux énergétiques des orbitaux non liants n sont plus élevés que ceux des orbitaux liants σ.

Si l'atome portant le doublet électronique non partagé fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou est conjugué avec tel système une transition d'énergie encore plus faible peut se produire, c'est la transition $n - \pi^*$ qui consiste en une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale π^* antiliante.

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l. Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudiés les relations qui existent entre I_0 et I: l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle**.**

$$I = I_0 \mathrm{e}^{-k\,l\,C} \qquad \text{(II.1)}$$

- I_0: est l'intensité de la lumière incidente;
- I: est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise);

- l: est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve en cm);
- C: est la concentration des espèces absorbantes;
- k: est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire:

$$\log (I_0/I) = klC/2.3 \ = \varepsilon lC \qquad \text{(II.2)}$$

- $\log (I_0/I)$: est appelé absorbance (A)
- $\left(\frac{I_0}{I}\right) = T_r$: est la transmission
- $\% \, T_r$: est la transmittance
- ε: est le coefficient d'extinction molaire; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. On obtient alors la relation connue sous le nom de la loi de Beer-Lambert:

$$A \ = \ - \log T_r = \varepsilon lC \qquad \text{(II.3)}$$

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions suffisamment diluées pour ne pas modifier les propriétés des molécules (association, complication, etc.).

Dans notre travail, les spectres UV-visible ont été enregistrés dans le dichlorométhane (Cl_2CH_2) à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-650 JASCO relié à un micro ordinateur. La concentration des produits $C = 10^{-4}$ mol L^{-1} prisent une cellule en quartz de 1cm d'épaisseur.

II.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption liée à la vibration de l'énergie de vibration moléculaire. L'absorption d'une radiation infrarouge a pour effet de faire vibrer les atomes en modifiant les distances interatomiques ou les angles normaux de liaisons. Ces vibrations créent un champ électromagnétique de même fréquence [1].

L'infrarouge est un spectre visible à l'œil humain entre la lumière et les micro-ondes, seule la zone centrale de l'IR dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 µm à 20 µm est

habituellement explorée pour les déterminations structurales. Les radiations sont caractérisées par leur fréquence en nombre d'onde: $\upsilon = 1/\lambda$, donc le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400 cm^{-1}.

On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibrations:

- Vibration d'élongation (onde valence): oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance;
- Vibration de déformation: oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons.

Un spectre IR se divise approximativement en deux parties:

- Région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1}, cette région représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales;
- Région située entre 1500 et 600 cm^{-1} appelée zone des empreintes digitales utilisées le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins. Cependant cette région peut être utilisée avec profit dans certains cas par exemple les composés aromatiques, éther, etc.

Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100 µm sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et 100 µm correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires [2].

Dans notre thèse, les spectres IR des composés synthétisés ont été enregistrés dans le domaine 600-4000 cm^{-1} par un appareil de type JASCO: FT/IR-4200 avec une résolution de 1,92 cm^{-1} en phase solide à la température ambiante.

II.1.3. Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H)

La résonance magnétique nucléaire fut découverte en 1945 par les physiciens Bloch et Purcell. Elle est à la fois une analyse structurale et quantitative, elle revêt donc une importance pratique toute particulière en chimie organique et en biochimie.

La RMN tire des informations de l'interaction pouvant apparaître entre les noyaux des atomes présents dans l'échantillon quand on les soumet à un champ magnétique intense et constant, produit par un aimant.

Certains éléments atomiques ont un moment angulaire de spin non nul. Cela leur confère des propriétés magnétiques qui peuvent être étudiées en leur appliquant un champ magnétique externe avec lequel ils interagissent.

Lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué à un échantillon, les noyaux de celui-ci deviennent:

- Soient alignés au champ (ils adoptent la configuration d'énergie la plus basse);
- Soient opposés au champ (ils adoptent la configuration d'énergie la plus haute).

La différence d'énergie entre ces deux niveaux, notée ΔE_{n}, correspond à une fréquence électromagnétique particulière notée υ_0 (fréquence de Larmor) et donnée par l'expression de Bohr.

$$\Delta E_{\mathrm{n}} = h\upsilon_0 \quad (h = 6.63 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}) \qquad \text{(II.4)}$$

Dans notre travail, les spectres RMN ^{1}H ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre de type Bruker Avance 300 (υ 300 mHz pour **DBTDA** et 250 mHz pour **SB**) dans l'acétonitrile deutéré (l'acétonitrile-d3, nom UPAC 2,2,2-trideuterioacetonitrile de formule chimique: CD_3CN) pour l'amine (**DBTDA**) et dans Dimethyl sulfoxide deutéré (Dimethyl sulfoxide-d_6, DMSO-d_6 de formule chimique CD_3SOCD_3) pour le ligand (**SB**). Toutes les transitions sont faites simultanément par irradiation avec une impulsion multifréquence (large bande), puis l'ordinateur transforme les interférogrammes ainsi obtenus en un spectre conventionnel par une opération mathématique (transformée de Fourier). Les déplacements chimiques δ des différents signaux sont exprimés en ppm par rapport au signal de référence standard interne, le tétraméthylsilane (TMS).

II.1.4. Résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C)

La RMN du carbone 13 (^{13}C ou parfois simplement appelée RMN du carbone) est un outil important dans la détermination de la structure chimique en chimie organique. Elle est analogue à la RMN du proton (RMN ^{1}H) et permet l'identification des atomes de carbone dans une

molécule organique comme la RMN du proton identifie des atomes d'hydrogène. L'isotope le plus abondant du carbone, soit le carbone 12, ne possède pas de spin nucléaire à l'inverse du carbone 13. Or, le carbone 13 ne constitue que 1,1 % des atomes de carbone trouvés dans la nature. Par ailleurs, la différence d'énergie entre les états de spin de haut et de bas niveau du ^{13}C est très petite. Pour ces deux raisons, les spectromètres RMN ^{13}C doivent être extrêmement sensibles. Heureusement, les spectromètres RMN-TF (à transformée de Fourier) à haut champ d'aujourd'hui sont assez puissants et sensibles; c'est pourquoi la spectroscopie RMN ^{13}C est devenue une technique courante. Dans l'expérience simple d'acquisition d'un spectre du ^{13}C, on utilise une séquence d'impulsions simple avec découplage continu du proton. Le découplage permet notamment d'améliorer le rapport signal/bruit du spectre, puisque chaque signal du carbone se transforme en singulet (sauf présence d'autres noyaux actifs en RMN) mais on profite également de l'effet Overhauser nucléaire.

Dans cette étude, les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre de type Bruker 250 mHz dans DMSO-d_6. Les déplacements chimiques δ des différents signaux sont exprimés en ppm par rapport au signal de référence standard interne, le tétraméthylsilane (TMS).

II.1.5. Analyse élémentaire

Le but de l'analyse élémentaire ou microanalyse est la détermination de la formule globale d'un composé organique par les pourcentages en masse de chaque élément présent dans la molécule.

Les analyses sont réalisées sur un analyseur élémentaire Thermo Finnigan EA 1112, équipé d'un passeur automatique de 32 échantillons et d'une colonne chromatographique Porapak. Le système est géré par le logiciel Eager 300. Les éléments dosés sont C, H, et N. Les résultats sont fournis avec une précision absolue de ± 0,2 % et sont validés pour deux essais minimum. La masse minimale des échantillons est de 10 mg pour réaliser deux mesures cohérentes.

La combustion de l'échantillon a lieu à haute température (940 °C) en présence d'anhydride tungstique (WO_3) sous courant d'oxygène pendant un temps très court (15 s). Cette décomposition donne du CO_2, H_2O, SO_2, NO_x, les oxydes d'azote sont réduits en N_2 (azote) par du cuivre. Tout le système est balayé par un courant d'hélium.

Les produits de combustion (gazeux) sont ensuite dosés par chromatographie gazeuse (colonne remplie Chromosorb, détecteur à catharomètre) sous les conditions déterminées par le constructeur (ne varient pas). Les résultats sont enregistrés et analysés par le logiciel Eager 300.

Pour l'oxygène: Pyrolyse des échantillons sous courant d'hélium et chromatographie en phase gazeuse avec une phase stationnaire gaz-solide du composé formé: CO.

A cause du système de remplissage du tube de réaction, le dosage de l'oxygène ne peut être réalisé avec les échantillons contenant du fluor.

II.1.6. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier. L'irradiation de la matière par les rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. L'angle (2θ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline).

Le spectre de diffraction constitue une empreinte caractéristique des structures cristallines analysées. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué d'un tube émetteur de rayons X qui irradie un échantillon et diffracte une partie d'un rayonnement émis vers un système de détecteur. Cette technique permet principalement aux géologues d'identifier les minéraux. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre (spectre de poudre).

Dans notre thèse, les données cristallographiques de la diamine **DBTDA** ont été collectées avec un diffractomètre à géométrie kappa équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD (équipés d'une tête goniométrique et d'un monochromateur en graphite). Les collections de données ont été obtenues en utilisant la radiation Kα du molybdène (λ = 0.71073 Å). Les collectes ont été réalisées après sélection d'un monocristal dans leur solution mère. Les collectes ont été effectuées à la température ambiante (293 K). La structure a été résolue par les méthodes directes avec le programme SHELXS86 [3] puis affinées par la méthode des moindres carres sur F^2 en utilisant le programme SHELXS97 [4]. Les atomes autres que les hydrogènes ont été affinés de façon anisotrope, alors que les atomes d'hydrogène ont été placés sur des positions idéales calculées avec des paramètres d'agitation thermique isotrope de 1.2 fois celui de l'atome

auquel il est lié. Les structures moléculaires ont été représentées à l'aide des programmes Mercury et ORTEP-3 [5,6].

II.1.7. Le point de fusion

Les points de fusion ont été effectués à l'aide d'un BANC KOEFFLER type WME, Nr 6865 à gradient de température de 60 à 260 °C, préalablement étalonné.

II.2. Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes: les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de l'adsorption des composés est possible par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracé des courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge, etc.).

Les expériences électrochimiques en particulier: le suivi du potentiel en circuit ouvert, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées à température ambiante (25 °C) sans agitation dans une cellule cylindrique thermostatée à double paroi de capacité 300 mL équipée d'un système à trois électrodes. Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée par papier absorbant. La contre-électrode (CE): est une grande plaque de platine (2 cm^2 de la surface) et l'électrode au calomel $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ saturé (ECS) a été également utilisée comme électrode de référence (ER). Celle-ci présente un potentiel de +0,241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène. L'électrode de travail (ET) est un cylindre en acier X38 avec une composition (% en poids): C = 0,076; P = 0,012; Si = 0,026; Mn = 0,192; Cr = 0,050; Cu = 0,135; Al = 0,023; Ni = 0,050 et le reste de Fe, recouvert par le téflon, 0.2 cm^2 de la surface de la section qui est juste en contact avec le milieu agressif. A la fin de chaque manipulation, il faut décaper très bien la section de l'électrode de travail à l'aide de papier abrasif de différentes granulométries décroissantes (800, 1200 et 2000), puis on la rince plusieurs fois par l'eau bi-distillé et l'acétone, et enfin on la sèche avec papier Josef.

Les courbes intensité-potentiel sont obtenues en mode potentiodynamique; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode. Avant le tracé des courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant un temps égal à 60 minutes.

Le système de trois électrodes est relié avec un voltalab40-PGZ301 model potentiostat/galvanostat piloté par un logiciel Voltamaster 4. La figure II.2 présente le système utilisé pour les mesures électrochimiques:

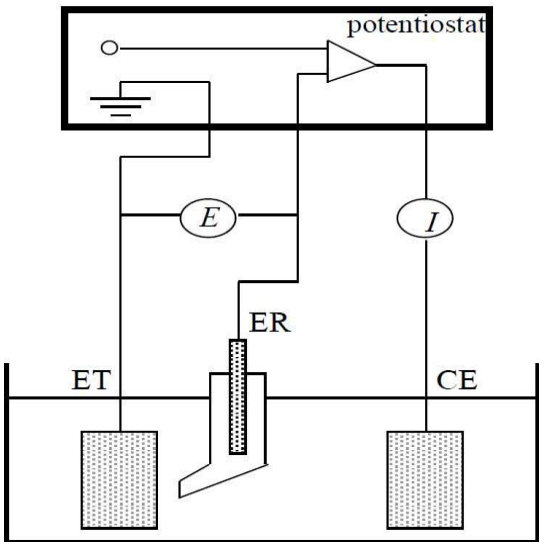


Figure II.2. Dispositif de mesure électrochimique. ET: électrode de travail, ER: électrode de référence, CE: contre électrode.

La concentration en acide chlorhydrique est maintenue à 1 mol L^{-1} préparée à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique concentrée; 37 % en poids (E. Merek) en utilisant de l'eau bidistillée. La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs est comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} mole L^{-1}.

II.2.1. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant quasiment dans un état d'équilibre thermodynamique; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [7].

II.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert.

Egalement nommé par potentiel en circuit ouvert PCO (Open Circuit Potential: OCP), potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore potentiel libre [8]. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation, etc. [9,10]. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Toutes les valeurs de (E_{corr}) sont référencées dans cette étude par rapport à une électrode au calomel $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ saturé (ECS). Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique [11]. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

II.2.1.2. Courbes de polarisation

Parmi les téchniques éxpérimentales utilisées, nous avons employé la methode des droites de Tafel pour étudier l'effet inhibitreur de nos composés. Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $\log i = f(E)$ de Butler-Volmer par conséquent, les hypothèses nécessaires à l'établissement de cette équation sont à l'origine des limites liées à l'exploitation de cette technique. Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i = f(E)$ (figure II.3) [12], l'intersection des droites anodiques et cathodiques, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} ($\mathrm{A\ cm^{-2}}$). A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion .

Cette méthode peut être aisément mise en œuvre au laboratoire, mais elle présente un certain nombre de limitations :

- Les écarts de potentiel imposés à l'électrode doivent être relativement importants (généralement plus de 100 mV); il est donc probable qu'une modification appréciable de l'état de surface du métal et donc de i_{corr} se produise pendant le tracé de ces courbes.

- Les courbes $E = f(\log i)$ doivent être linéaires sur au moins une décade de courant, ce qui ne peut pas toujours être vérifié à cause de la présence de dégagement gazeux ou d'un processus de polarisation par diffusion.

Dans notre étude, les courbes de polarisation ont été effectuées à température ambiante (25 °C) sans agitation. Après 60 minutes de la mesure du potentiel en circuit ouvert, des courbes de polarisation potentiodynamique ont été obtenues par un balayage du potentiel à une vitesse de 0,5 mV s^{-1} dans le domaine -800 à -100 mV. Les valeurs de la densité du courant (i_{corr}) ont été déterminées par l'extrapolation linéaire des branches anodiques et cathodiques de Tafel aux points de 50 mV plus positif et plus négatif que le potentiel de corrosion (E_{corr}).

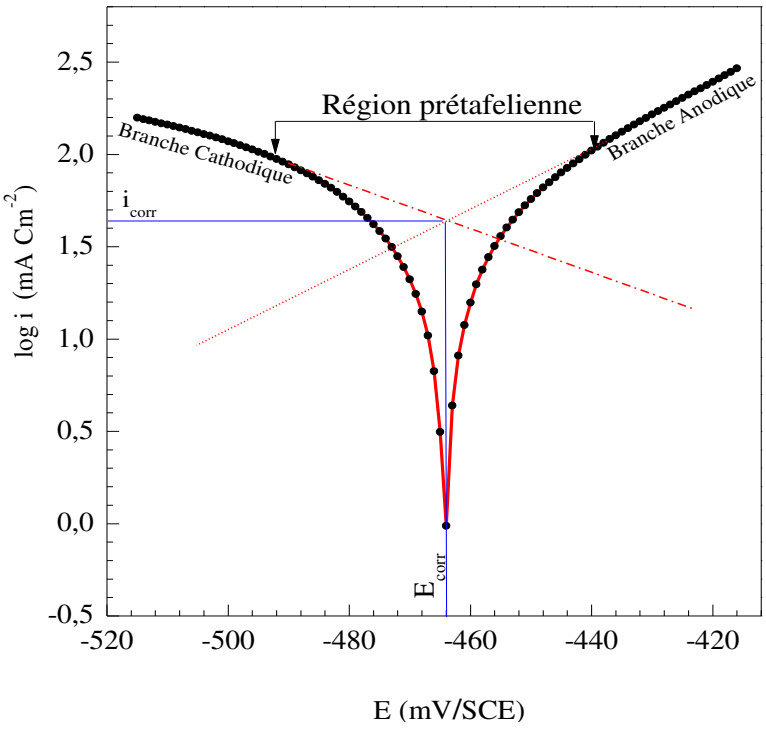


Figure II.3. Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. La nécessitée des techniques transitoires devient alors indispensable.

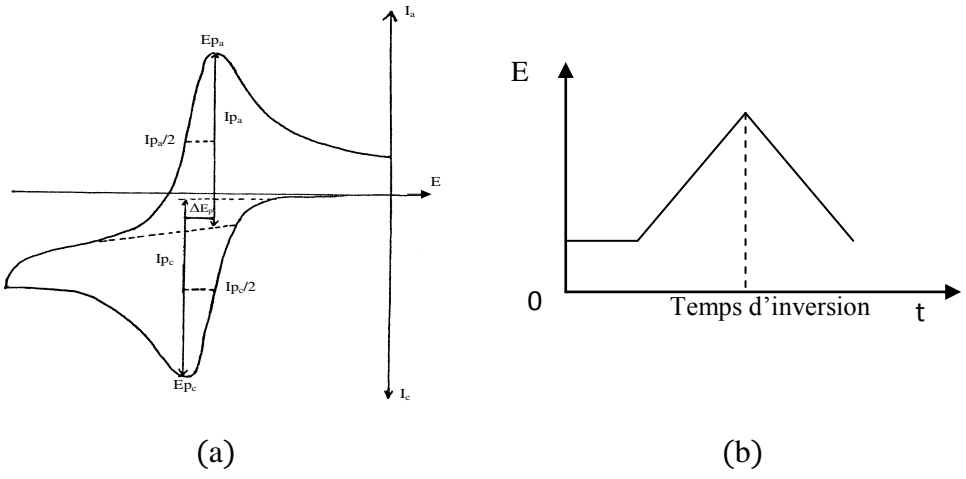
II.2.2. Techniques non stationnaires (transitoires)

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué: une impulsion, un balayage ou une modulation.

II.2.2.1. La méthode à balayage en potentiels: la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est la mesure des variations du courant en fonction de la tension appliquée d'une cellule électrochimique tracée, à une électrode donnée. Les courbes obtenues sont caractéristiques de la solution électrolytique contenue dans cette cellule. Elles peuvent donc être utilisées à des fins analyses pour déterminer:

- La nature et la concentration des espèces oxydables aux réductibles présentes;
- Le coefficient de diffusion et de la surface spécifique du matériau conducteur;
- Mesure des paramètres cinétiques soit électrochimique, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique [13].



(a) (b)

Figure II.4. (a): Allure d'un voltamogramme cyclique et ses principales grandeurs. (b): balayage cyclique de potentiel.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique:

- I_{pa}, I_{pc}: Courants de pics anodique et cathodique.
- E_{pa}, E_{pc}: Potentiels de pics anodique et catholique.
- $E_{(\mathrm{pa}/2)}$, $E_{(\mathrm{pc}/2)}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.
- ΔE: différence de potentiel ente $E_{\mathrm{pa}}\ et\ E_{\mathrm{pc}}$

Lors d'une cinétique de transfert électronique rapide (réversible) comparée à celle de diffusion du réactif, le courant de pic est donné par l'expression suivante:

$$\mathrm{OX} + \mathrm{né} \rightleftharpoons \mathrm{red} \qquad \text{(II.5)}$$

Le courant du pic est donné par l'expression :

$$I_{\mathrm{p}} = 2{,}69.10^{5}\, A.n^{3/2}.D^{1/2}.C.V^{1/2} \qquad \text{(II.6)}$$

Et le potentiel du pic par:

$$E_{\mathrm{p}} = E_{1/2} \,/\, (+\,0{,}029 \,/\, n) \qquad \text{(II.7)}$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{\mathrm{pa}} - E_{\mathrm{pc}} = 0{,}059/n \qquad (25\ ^{\circ}\mathrm{C}) \qquad \text{(II.8)}$$

Et le rapport des courants de pics:

$$I_{\mathrm{p\ reteur}}/I_{\mathrm{p\ aller}} = 1 \qquad \text{(II.9)}$$

Si le transfert de charge est semi rapide, le courant du pic est donné par:

$$I_{\mathrm{p}} = 2{,}69.10^{5}.A\,.n^{3/2}\,.D^{1/2}.C.K_{\mathrm{s}}.v^{1/2} \qquad \text{(II.10)}$$

Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient:

$$I_{\mathrm{p}} = 2{,}99.10^{5}.A\,.n(\alpha\, n)^{3/2}.D^{1/2}.v^{1/2}.C \qquad \text{(II.11)}$$

K_{s}: Constante de vitesse.

α: Coefficient de transfert.

D: Coefficient de diffusion en $\mathrm{cm}^2\ \mathrm{s}^{-1}$.

C: Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mole cm^{-3}

v: Vitesse de balayage V s^{-1}.

A: Surface d'électrode en cm^2.

n: Nombre total d'électrons transférés.

Parmi les avantages de la voltampérométrie:

- L'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou, de réduction électrochimique;
- L'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode;
- Rapidité de la mesure.

Dans cette étude, les voltamogrammes cycliques ont été enregistrés en utilisant un système à trois électrodes immergées dans une cellule en verre à doubles parois (figure II.5) thermo statée à 25 °C. L'électrode de travail est un disque de platine (Pt) de 2 mm de diamètre, l'électrode auxiliaire est un fil de platine (Pt) et l'électrode référence est au calomel $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ saturée(ECS). Cette étude électrochimique a été réalisée dans une solution 0,1 M de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) dans le dimethylformamide (DMF) sous atmosphère inerte. Ce système est relié avec un potentiostat type Voltalab32 (Radiomètre, 100 V/1A type DEA 332), assisté par un microordinateur, et relié à une interface adéquate (type IMT101) dotée d'un logiciel Voltamaster 02 permanant l'acquisition des données et la détermination des différents paramètres électrochimiques.

Figure II.5. Dispositif de mesure utilisé en voltampérométrie cyclique.

II.2.2.2. Méthode par modulation: spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II.2.2.2.1. Principe

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques dites non-stationnaires ou transitoires utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux, elle donne des informations sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode-solution. Cette technique est basée sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. SIE a été développée afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu. Si une étude stationnaire suffit parfois, elle se révèle nettement insuffisante quand le degré de complexité du système électrochimique s'accroît. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel (figure II.6). Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension [14]. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (II.12), avec $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

$$E(t) = E_s + \Delta E \sin(\omega t) \qquad \text{(II.12)}$$

Si$|\Delta E|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type [15]:

$$I(t) = I_s + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \qquad \text{(II.13)}$$

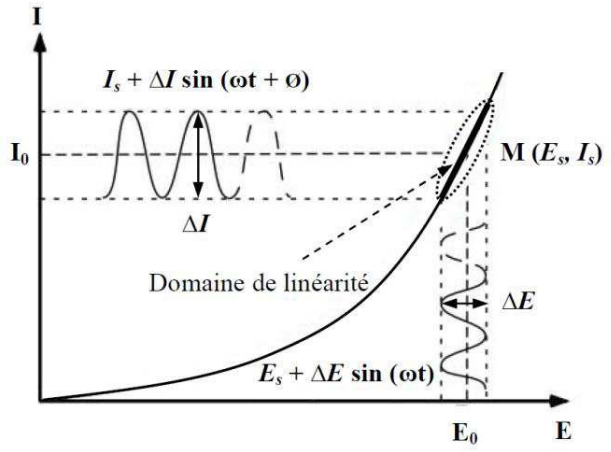


Figure II.6. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de la courbe de polarisation stationnaire M (E_s; I_s)

En calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe [15]:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) \qquad \text{(II.14)}$$

Dans l'équation (II.14), $\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles ($\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$), $|Z|$ représente le module de l'impédance et φ l'angle de déphasage.

L'impédance $Z(\omega)$ est caractérisée par son module $|Z|$ et sa phase φ. Il peut être écrit sous la forme:

$$Z(\omega) = Z_{\mathrm{Re}}(\omega) + jZ_{\mathrm{Im}}(\omega) \quad \text{Avec} \quad j = \sqrt{-1} \qquad \text{(II.15)}$$

Le module vaut: $$|Z| = \sqrt{{Z_{\mathrm{Re}}}^2 + {Z_{\mathrm{Im}}}^2} \qquad \text{(II.16)}$$

Et la phase : $$\varphi = \tan^{-1}(Z_{\mathrm{Im}}/Z_{\mathrm{Re}}) \qquad \text{(II.17)}$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leurs fréquences caractéristiques (ou constante de temps).

Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres: les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration, ect.) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

II.2.2.2.2. Représentation des données

Généralement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (figure II.7). Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs de $Z_{\mathrm{Re}}(\omega)$ en abscisse et $-Z_{\mathrm{Im}}(\omega)$ en ordonnée.

Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage φ sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence. Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_{e}), la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité de la double couche (C_{dc}). La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlant pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

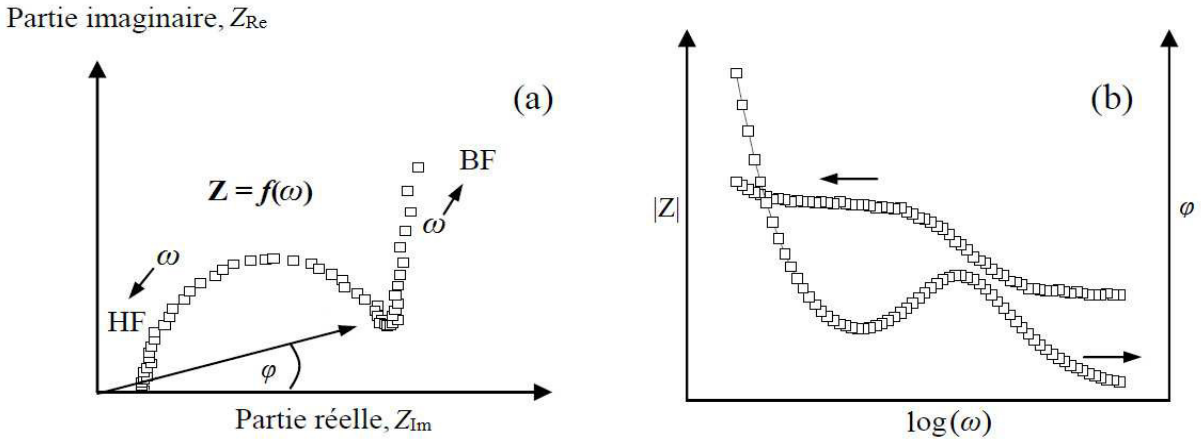


Figure II.7. Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b). HF: Haute Fréquence; BF: Basse Fréquence [15].

II.2.2.2.3. Utilisation de schémas électriques équivalents

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable [15].

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R, la capacité C ou même l'inductance L dont l'impédance est donnée par la relation suivante [15]:

$$Z_L(\omega) = jL\omega \qquad \text{(II.18)}$$

Qui peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes. D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg vue précédemment ou le CPE (constant phase élément) [15].

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_{e} branchée en série avec une capacité interfaciale, C_0 ou un (Q_0, α) si le comportement est non idéal (figure II.8a et b). Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde, etc. [15].

Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la figure II.8c [15]. C'est une évolution du modèle de l'électrode bloquante où une résistance R_{ct} traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de double couche. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg W comme il est indiqué sur la figure II.8d [15]. Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.

Dans l'étude d'électrodes recouvertes par un film polymère (peinture), le modèle le plus répandu est le modèle proposé par Beaunier [15,16]. Il est présenté sur la figure II.8e. Ici, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film avec R_{pore} (résistance de pore) et C_{f} (capacité de film), et un second traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture (R_{tc} et C_{dc} cités précédemment) [15].

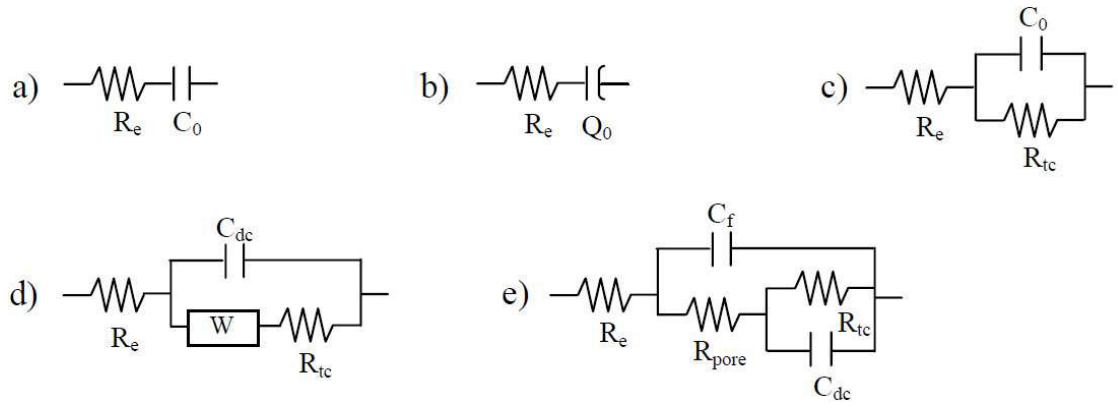


Figure II.8: Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés: (a) électrode bloquante idéalement polarisable, (b) électrode bloquante avec comportement CPE, (c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel,(d) modèle de Randles et (e) modèle du film de peinture [15,16].

Dans notre cas, les diagrammes d'impédance électrochimique ont été enregistrés au potentiel en circuit ouvert, après 60 minutes d'immersion. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence de 100 kHz à 30 mHz, avec une perturbation de l'amplitude du signal de 5 mV en utilisant un signal de courant alternatif.

II.3. Mesures de perte de masse (la gravimétrie)

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids (vitesse de corrosion) V_{CG} (mg $\mathrm{cm^{-2}}$ $\mathrm{h^{-1}}$) subie par un échantillon de surface S, pendant le temps d'immersion t dans une solution corrosive maintenue à température constante.

Dans notre étude, Les mesures gravimétriques ont été réalisées selon les méthodes classiques [17–19], les échantillons d'acier X38 de dimensions 3,1 cm x 2,4 cm x 1 cm, ont été abrasés successivement avec différentes qualités de papiers émeri, lavés avec l'eau distillée, nettoyés avec l'acétone, Après avoir été pesés exactement avec une balance de sensibilité élevée, les échantillons ont été immergés dans 300 mL de HCl (1M) en position inclinée , en absence et/ou en présence de différentes concentrations des inhibiteurs étudiés à différentes températures (25-65 °C) dans un milieu aéré. Après 6 h d'immersion, les échantillons ont été retirés, rincés avec l'eau distillée, séchés et pesés encore avec précision. Des expériences ont été refaites trois fois. La perte moyenne de poids Δm (mg) a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta m = m_1 - m_2 \qquad \text{(II.19)}$$

où m_1 and m_2 sont respectivement la masse moyenne des échantillons d'acier avant et après l'immersion,

La vitesse de corrosion $V_{\mathrm{Corr\ G}}$ (mg $\mathrm{cm^{-2}}$ $\mathrm{h^{-1}}$), Le taux de recouvrement de la surface θ et l'efficacité inhibitrice η_{G} (%) obtenus à partir des tests gravimétriques ont été calculés en utilisant les équations suivantes [20,21]:

$$V_{\mathrm{Corr\ G}} = \frac{\Delta m}{St} = \frac{m_1 - m_2}{St} \qquad \text{(II.20)}$$

$$\theta = \frac{V^{\circ}_{\mathrm{Corr\ G}} - V_{\mathrm{Corr\ G}}}{V^{\circ}_{\mathrm{Corr\ G}}} \qquad \text{(II.21)}$$

$$\eta_G\% = \left(\frac{V^{\circ}_{\text{Corr G}} - V_{\text{Corr G}}}{V^{\circ}_{\text{Corr G}}}\right) \times 100 \qquad \text{(II.22)}$$

où Δm est la perte de poids moyenne (mg), S est la surface de l'échantillon (cm^2), t est le temps d'immersion (h), $V^{\circ}_{\text{Corr G}}$ et $V_{\text{Corr G}}$ représentent respectivement les vitesses de corrosion de l'acier après 6 h d'immersion en absence et en présence de l'inhibiteur testé.

II.4. Méthode d'analyse de la surface: microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de l'objet observé par MEB en trois dimensions de la surface.

Dans notre étude, les morphologies de surface des échantillons d'acier doux, en l'absence et en présence d'inhibiteurs ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant un microscope modèle JOEL-JSM-7001F-Japon (figure II.9). Cet appareil possède deux types de détecteur pour l'imagerie. Un détecteur à électrons secondaires permet d'obtenir une image en contraste chimique. L'analyse élémentaire est obtenue par couplage du système avec une analyse dispersive en énergie EDX (Energie Dispersive X-ray).

Figure II.9. Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM-7001F.

Références bibliographiques

[1] R.M.S. Verstein, G.C. Basler, T.C. Morill, WILEY & SONS, New York (1991).

[2] D.R. Browning. Méthodes spectroscopiques, Edition Masson, Paris (1974).

[3] G.M. Sheldrick, SHELXL86, Programme de la résolution des structures cristallines, Université de Göttingen, Germany (1985).

[4] G.M. Sheldrick, SHELXL97, Programme de la résolution des structures cristallines, Université de Göttingen, Germany (1997).

[5] I.J. Bruno, J.C. Cole, P.R. Edgington, M. Kessler, C.F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, Acta Crystallogr. B 58 (2002) 389–397.

[6] L.J. Farrugia, J. Appl. Crystallogr. 30 (1997) 565–565.

[7] W.B. Rossiter, F.J. Hamilton, Physical methods of chemistry, Electrochemical methods, John Wiley & sons, Inc, New York (1986) 904.

[8] S. Audisio, H. Mazille, C. Sinicki, Centre d'actualisation scientifique et technique INSA, Lyon (1984).

[9] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.P. Millet, B. Normand, Electrochim. Acta 51 (2005) 1076–1084.

[10] C. Mendibide, Thèse Doctorat, INSA de Lyon, Lyon (2003).

[11] S.R. Pech, Thèse doctorat, INSA de Lyon, Lyon (2006).

[12] M. Keddam, J.P. Millet, Hermès Science Publication, Lavoisier, Paris (2002) 139–160.

[13] D. Baner, M. Lamache, C. Colin, G. Coté: Technique de l'ingénieur 5 (1985) 2125.

[14] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, Electrochemical Corrosion Testing, ASTM STP 727 (1981).

[15] S. Nakarin, Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse (2008).

[16] L. Beaunier, I. Epelboin, J.C. Lestrade, H. Takenouti, Surf. Tech. 4 (1976) 237–254.

[17] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Corros. Sci. 79 (2014) 50–58.

[18] X. Li, S. Deng, X. Xie, Corros. Sci. 81 (2014) 162–175.

[19] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, Corros. Sci. 73 (2013) 281–291.

[20] E.E. Abd El Aal, S. Abd El Wanees, A. Farouk, S.M. Abd El Haleem, Corros. Sci. 68 (2013) 14–24.

[21] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, Corros. Sci. 55 (2012) 254–266.

Résultats et discussions

CHAPITRE III

Synthèse, caractérisation et étude de efficacité inhibitrice de la diamine (DBTDA) et sa base de Schiff (SB) vis-à-vis la corrosion du l'acier doux en milieu HCl 1M

Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité efficacité inhibitrice de la diamine (DBTDA) et sa base de Schiff (SB) vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 en milieu HCl 1M

Ce chapitre est consacré, dans un premier temps, à la synthèse et à la caractérisation d'une diamine, à savoir, le dibenzo [b,d] thiophene-2,8-diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff S-hétérocyclique synthétisée au niveau de notre laboratoire, à savoir, (E,E)-N,N'-dibenzo [b,d]thiene-2,8-diylbis[1-(thiophen-2-yl)methanimine] (**SB**), ainsi que leurs propriétés électrochimiques. En deuxième lieu, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale et théorique de l'inhibition de ces dérivés vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 en milieu acide chlorhydrique 1M, en utilisant différentes techniques, à savoir, les mesures de la perte de poids (la gravimétrie), les courbes de polarisation potentiodynamique (PP), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB), les calculs des paramètres chimiques quantiques à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G(d, p) et les simulations de la dynamique moléculaire.

III.1. Synthèses, caractérisations et étude des propriétés électrochimiques de la diamine (DBTDA) et sa base de Schiff (SB)

III.1.1. Synthèse de la diamine (DBTDA) et sa base de Schiff (SB)

Avant de procéder à la synthèse de la diamine (**DBTDA**) il faut d'abord préparer l'intermédiaire de 2,8-dinitrodibenzothiophene, en effet, dans un ballon de 500 mL contenant 26.6 mL d'acide acétique glacial et 18.4 mL d'acide nitrique fumant, on ajoute, par petites portions, en agitant 8 g de 2-nitrodibenzothiophène. Puis on ajoute 10 mL d'acide nitrique fumant et on agite à température ambiante pendant une heure. Le mélange réactionnel est ensuite versé dans l'eau, le précipité formé est filtré, lavé par l'eau distillée et recristallisé dans l'acide acétique.

Pour la synthèse de dibenzo[b,d]thiophene-2,8-diamine (**DBTDA**), on procède comme suit: dans un ballon de 2 L surmonté d'un réfrigérant et muni d'une agitation magnétique, on chauffe à 60 °C, au moyen d'un ballon, une suspension de 2.70 g (9.8 mmol de 2,8-dinitrodibenzothiophéne et 2.0 g de charbon palladié à 10 % dans 800 mL d'éthanol. On ajoute alors une solution de 50 mL d'hydrate d'hydrazine dans 200 mL d'éthanol et on chauffe à reflux

pendant 90 minutes. Puis on élimine le charbon palladié par filtration, chasse l'éthanol à l'évaporateur. Après on isole la diamine **DBTDA** (Schéma.III.1).

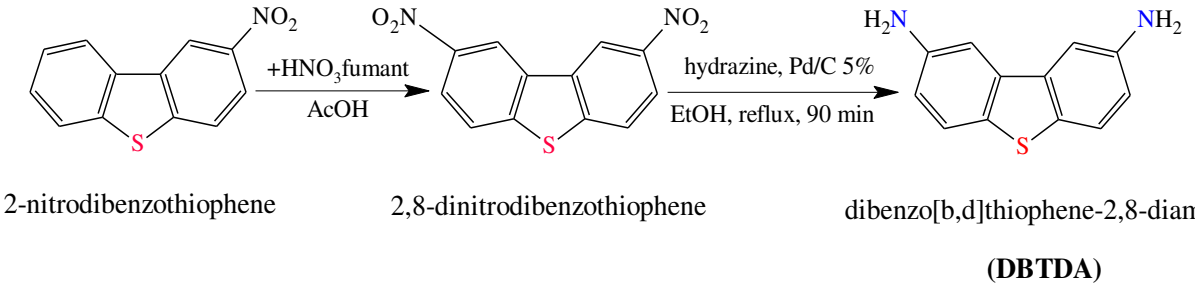


Schéma.III.1. Procédure générale de la synthèse de la diamine (**DBTDA**).

Pour synthétiser la base de Schiff correspondante, on a choisi comme mode opératoire celui décrit dans la littérature [1–5]. Cette méthode consiste à faire réagir des quantités stœchiométriques d'amine avec aldéhyde ou cétone dans un solvant adéquat. La réaction est effectuée sous agitation et à reflux.

La synthèse de notre base de Schiff (E,E)-N,N'-dibenzo [b,d]thiene-2,8-diylbis [1-(thiophen-2-yl)methanimine] (**SB**) est réalisée en introduisant dans un ballon de 250 mL, 1mmol (0.2143 g) de dibenzo[b,d]thiophene-2,8-diamine (**DBTDA**) dans 30 mL d'éthanol absolu (CH_3—CH_2—OH), à laquelle on a ajouté , goutte à goutte, sous agitation et sous un léger chauffage de 50-60 °C 2 mmol (0.2242 g) de thiophène-2-carboxaldehyde dilué dans 5 mL d'éthanol absolue. Le mélange réactionnel a été maintenu dans ces conditions pendant 4 heures. Après refroidissement, nous avons obtenu un précipité qui a été récupéré par filtration sous vide.

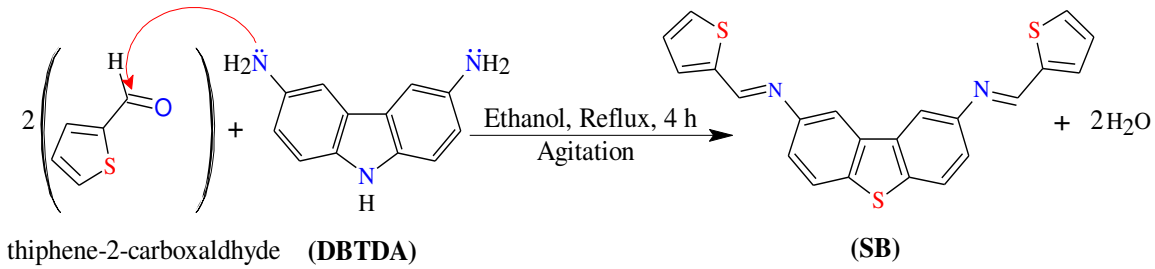


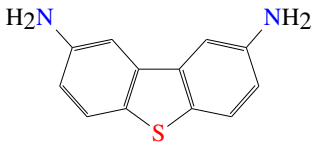
Schéma.III.2. Réaction de la synthèse de la base de Schiff (**SB**).

III.1.2. Caractérisation de la diamine (DBTDA) et de sa base de Schiff (SB)

La caractérisation de ces produits a été réalisée en utilisant les méthodes physico-chimiques d'analyse classiques.

III.1.2.1. Caractérisation de la diamine (DBTDA)

Le dibenzo[b,d]thiophene-2,8-diamine (**DBTDA**), sa formule moléculaire est $C_{12}H_{10}N_2S$ avec une masse molaire M = 214.28 g mol^{-1}, est récupéré sous forme de plaques jaunes avec un rendement R_{dt}= 49 %, sa température de fusion est : T_f = 201 °C.



dibenzo[b,d]thiophene-2,8-diamine (**DBTDA**).

Analyse élémentaire:

Calculée (%): C, 67.26; H, 4.70; N, 13.08; S, 14.96.

Trouvée (%): C, 66.89; H, 4.73; N, 12.97; S, 14.91.

Spectroscopie IR: (obtenu à l'état solide, (figure III.1))

υ = 3361-3388 cm^{-1} (N—H symétrique);

υ = 3178-3284 cm^{-1} (N—H asymétrique);

υ = 3004-3048 cm^{-1} (C—H);

υ =1473-1596 cm^{-1} (C=C, C—C);

υ =1321 cm^{-1} (C—N);

υ =1236-1274 cm^{-1} (C—S—C).

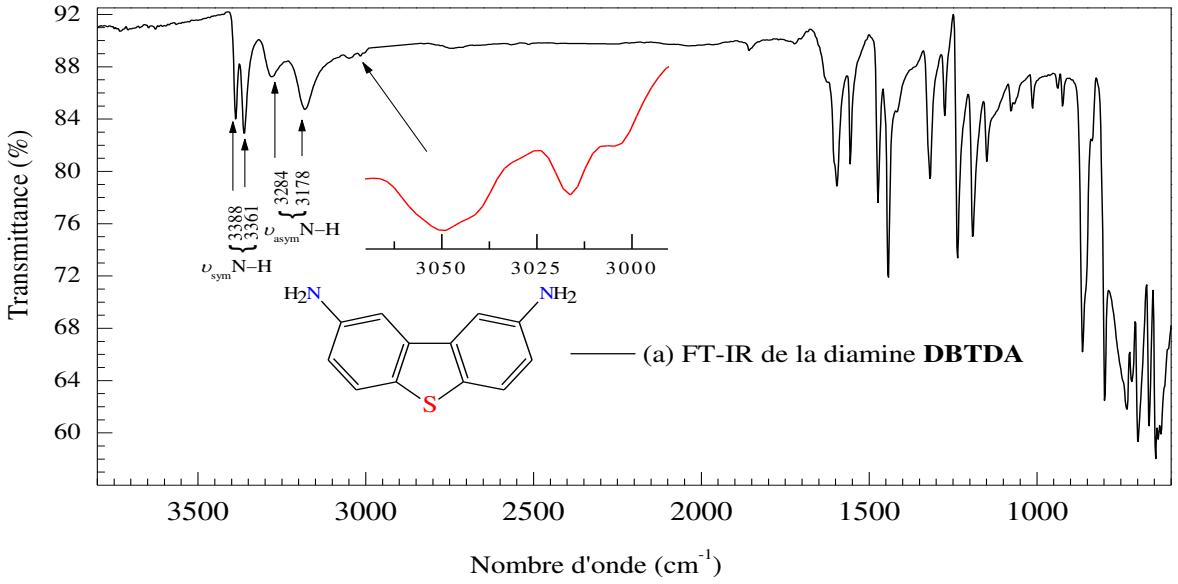


Figure III.1. Spectre infrarouge de la diamine (**DBTDA**).

Spectroscopie RMN ^{1}H: (Acetonitrile-d_3 (CD_3CN), (figure III.2))

δ = 1.820 ppm (s, CD_3CN);
δ = 2.211 ppm (s, 2H, H_2O);
δ = 4.237 ppm (s, 4H, NH_2);
δ = 6.881 ppm (d, 2H, Ar—H);
δ = 7.326 ppm (s, 2H, Ar—H);
δ = 7.511 ppm (d, 2H, Ar—H).

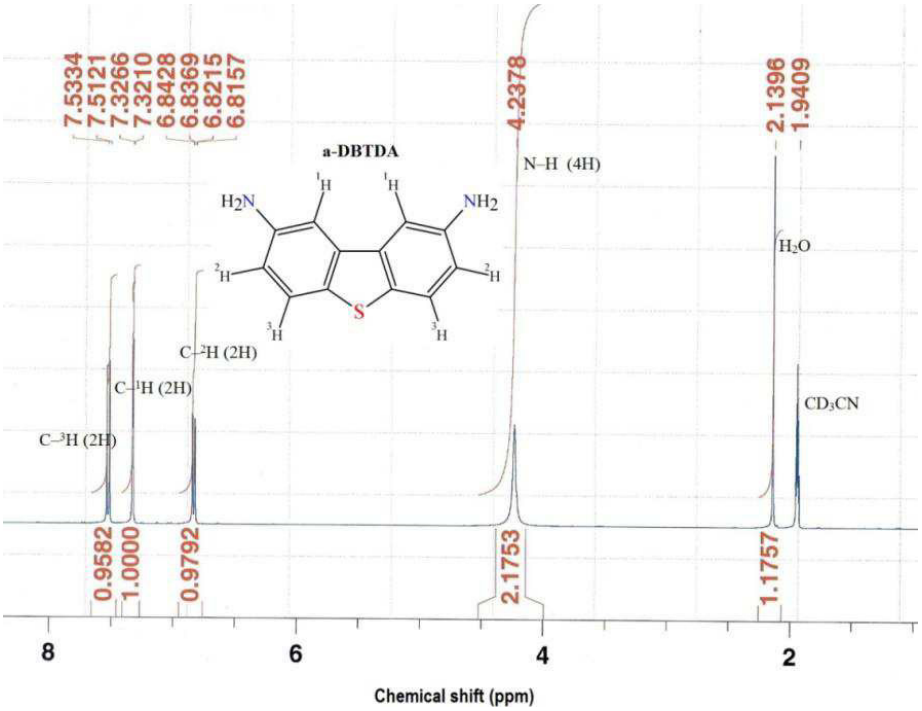


Figure. III.2. Spectre RMN ^{1}H de la diamine (**DBTDA**).

Spectrophotométrie UV-vis: (Dichlorométhane, (figure III.3))

λ_{max} = 236.5 nm, (A = 1.22);
λ_{max} = 316.5 nm, (A = 0.29).

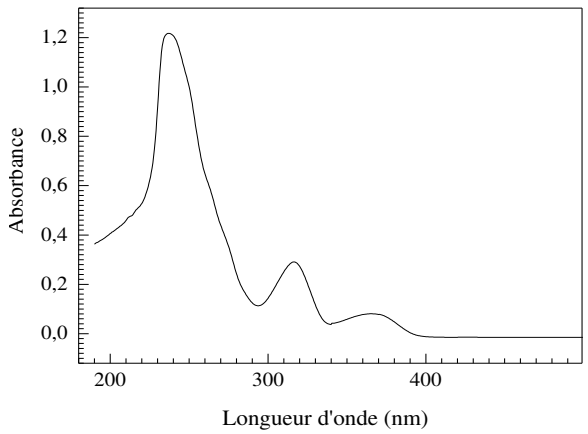


Figure III.3. Spectre UV-visible de la diamine (**DBTDA**).

Diffraction des rayons X:

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des composés cristallins. Pratiquement tous les domaines de la physique et de la chimie ont recours à l'une ou l'autre des méthodes de caractérisation par rayons X [6]. Les analyses cristallographiques par diffraction aux R-X montrent que la diamine **DBTDA** dispose d'une géométrie Orthorhombique, avec un groupe d'espace $P2_12_12_1$ avec les paramètres de maille: a = 5.8347 (1) Å, b = 10.0895 (4) Å, c = 17.1142 (8) Å, V = 1007.50 (6) $Å^3$ et Z = 4. Le tableau III.1 résume les résultats de l'analyse radio cristallographiques de cette diamine.

La représentation ORTEP de la diamine **DBTDA** montre que la molécule est presque plane (figure III.4), où l'angle de torsion entre les plans des deux cycles de benzène C1—C2—C3—C4—C5—C6 et C7—C8—C9—C10—C11—C12 relié au cycle thiophene est -1.1°. Les longueurs et les angles de liaison sont presque similaires dans les deux moitiés de la structure. Les longueurs des liaisons de N1—C4 (1.399 Å) et N2—C9 (1.410 Å) sont en bon accord avec les simples liaisons de C—N obtenues dans la littérature [7,8], elles sont beaucoup plus longues que les longueurs des doubles liaisons de C=N (environ 1.28 Å) et plus courtes que les longueurs des liaisons libres de C—N (environ 1.47 Å).

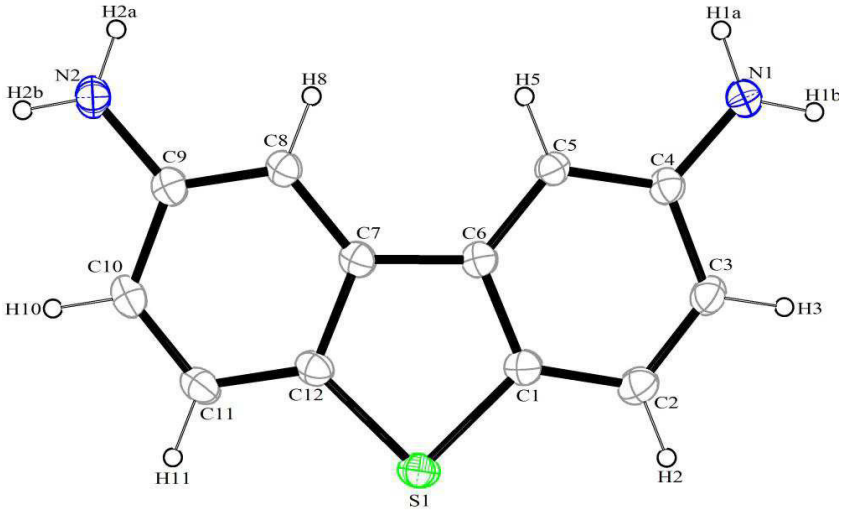


Figure III.4. Représentation ORTEP de la diamine **DBTDA** (les ellipsoïdes thermiques sont représentés avec une probabilité de 15 % de densité électronique).

Tableau III.1. Données Cristallographiques et conditions d'enregistrement de la diamine **DBTDA**.

Données cristallographiques	
Formule chimique	$C_{12}H_{10}N_2S$
Masse moléculaire (M)	214.28 (g mol^{-1})
Température (T)	293 (K)
Longueur d'onde (Mo kα)	0.71073 (Å)
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$
a, b, c	5.8347 (1), 10.0895 (4), 17.1142 (8) (Å)
Volume (V)	1007.50 (6) ($Å^3$)
Z	4
Densité (D_{calc})	1.413 (mg m^{-3})
Coefficient d'adsorption	0.28 μ (mm^{-1})
F (000)	448
Dimensions du Crystal	0.12 × 0.06 × 0.06 (mm^3)
Colleur/ Forme	Jeune /Plaque
Condition d'enregistrement	
Diffractomètre	Kappa CCD
Réflexions mesurées	1953
Réflexions indépendantes	1953
réflexions avec $I > 2\sigma(I)$; R_{int}	1751 ; 0.00
$\theta_{min} - \theta_{max}$ (°)	3.1-26.4
$h,\ k,\ l$	$-6 \le h \le 6, -12 \le k \le 12, -21 \le l \le 21$
Affinement	
$R\ [F^2 > 2\sigma\ (F^2)]$	0.043
$wR(F^2)$	0.123
$S\ \ (F^2)$	1.08
Max/min (Δ/ρ)	0.26 / -0.28 ($eÅ^{-3}$)
Réflexions; Paramètres	1953; 137
coefficient d'extinction	0.056 (10)
Paramètre de Flack	0.04 (11)
Numéro (CCDC)	972529

Les longueurs de liaisons atomiques sélectionnées ainsi que les angles de la diamine (**DBTDA**) figurent dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Quelques distances (Å) et angles de liaisons (°) de la diamine **DBTDA**.

Liaisons (Å)		**Angles** (°)	
S1—C12	1.746 (3)	C12—S1—C1	90.76 (12)
S1—C1	1.757 (3)	C2—C1—S1	126.1 (2)
N1—H1a	0.86	C6—C1—S1	112.6 (2)
N1—H1b	0.86	C4—N1—H1a	120
C9—N2	1.410 (3)	C4—N1—H1b	120
N2—H2a	0.86	H1A—N1—H1b	120
N2—H2b	0.86	C8—C9—N2	121.4 (2)
		N2—C9—C10	119.0 (2)
		C9—N2—H2a	120
		C9—N2—H2b	120
		H2a—N2—H2b	120
		C11—C12—S1	126.6 (2)
		C7—C12—S1	112.93 (19)
		C5—C4—N1	122.2 (2)
		N1—C4—C3	118.4 (2)

La maille élémentaire de la diamine **DBTDA** contient quatre unités asymétriques dont l'empilement suivant les trois directions conduit à une structure tridimensionnelle riche en liaisons hydrogène (figure III.5).

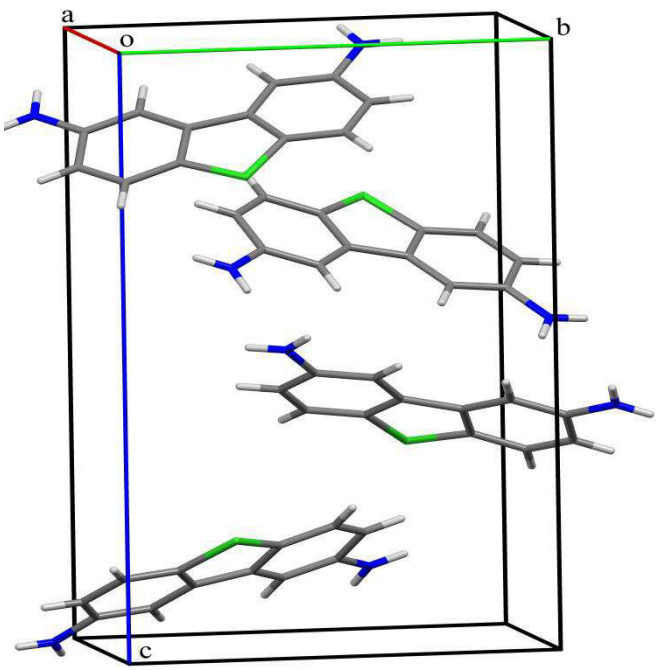


Figure III.5. Maille cristalline de la diamine **DBTDA**.

La connexion des molécules dans le réseau cristallin est assurée par des liaisons hydrogène observées du type D—H---A et du type D—H---π.

La liaison hydrogène est une interaction notée DH---A qui peut se former d'une façon générale entre un atome d'hydrogène H lié a un atome électronégatif A porteur d'un doublet électronique libre ou bien des électrons π polarisables (accepteur).

La liaison hydrogène est formée lorsque l'électronégativité définie par Pauling (1939) de l'atome D relatif à l'atome d'hydrogène dans une liaison covalente D—A [9] est incomplet.

Plus l'interaction H---A est forte plus l'angle D—H---A est grand [10]. Ces types de liaisons hydrogène peuvent êtres intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes.

La force d'une liaison hydrogène est d'autant plus grande que le donneur est plus électronégatif. En l'absence de contrainte stérique, la liaison hydrogène est linéaire; des écarts angulaires sont néanmoins tolérés mais ils réduisent son intensité.

L'interaction D—H---π est la plus faible des liaisons hydrogène, mais elle a été constaté qu'elle joue un rôle important dans les propriétés physiques, chimiques et biologiques d'une grande variété de substances [11].

La cohésion dans le cristal de la diamine (**DBTDA**) est assurée par 5 liaisons hydrogène intermoléculaires suivantes: H11---S1, H1B---N2, H2A---N1, H8---C_{g1} et HA1---C_{g2}.

La déprotonation du **DBTDA** au niveau des groupements amine et thiophene est confirmée par l'existence de deux liaisons intermoléculaires observées dans le plan (b,c), la première entre l'hydrogène H11 lié à l'atome de carbone C11 et l'atome de soufre S1 du thiophene: (C11—H11---S1) avec d(H11---S1) = 2.98 Å et avec un angle [C11—H11---S1:148.4°] (figure III.6), et la deuxième entre l'hydrogène H1B lié à l'atome d'azote N1 et l'atome d'azote N2 du groupement amine (N1—H1B---N2) avec d(H1B---N2) = 2.62 Å et avec un angle [N1—H1B---N2:120.5°] (figure III.6).

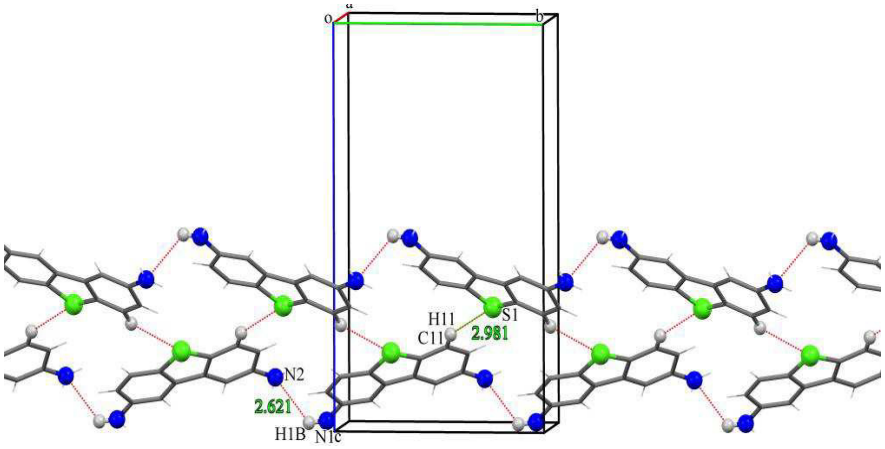


Figure III.6. Liaisons hydrogène intermoléculaires de type N—H---N et C—H---S dans la structure des amines **DBTDA** sur le plan (b,c) de la maille.

Une autre liaison intermoléculaire forte observée dans le plan (a,c), entre l'azote N1 du groupement amine (NH_3) et l'hydrogène H2A lié à l'atome d'azote N2 du groupement amine d'une molécule adjacente (N2—H2A---N1), avec une distance d(H2A---N1) = 2.32 Å et un angle [N2—H2A---N1 = 178.4°] (figure III.7).

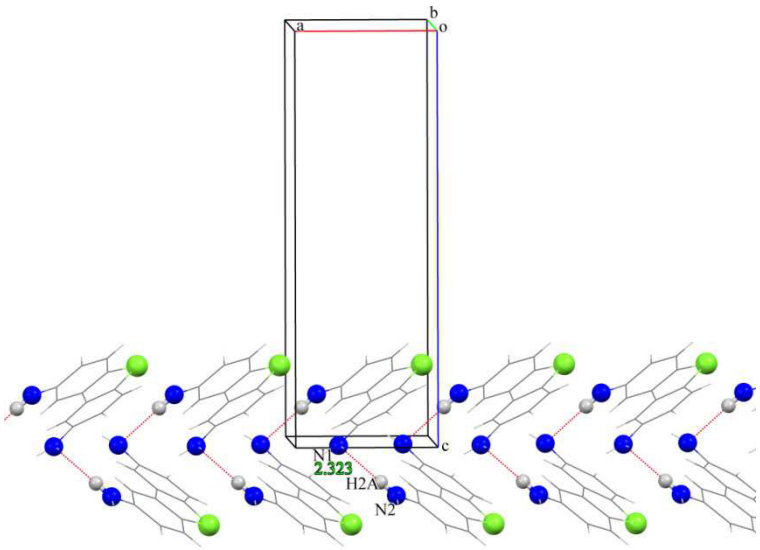


Figure III.7. Liaisons hydrogène intermoléculaires de type N—H---N dans la structure des amines **DBTDA** sur le plan (a,c) de la maille.

Deux autres interactions intermoléculaires du type D—H---π ont été observées dans la maille, la première entre le C8—H8 du cycle aromatique et le centroïde du cycle aromatique (C1—C6) d'une molécule adjacente avec une distance d(H8---centroïde) = 2.98 Å] et un angle [(C8—H8---centroïde) = 141.3°], et la deuxième entre N1—HA1 du groupement amine et le centroïde du cycle aromatique (C7—C12) d'une molécule adjacente avec une distance d(HA1---centroïde) = 2.61 Å] et un angle [(N1—HA1---centroïde) = 142°] (figure III.8).

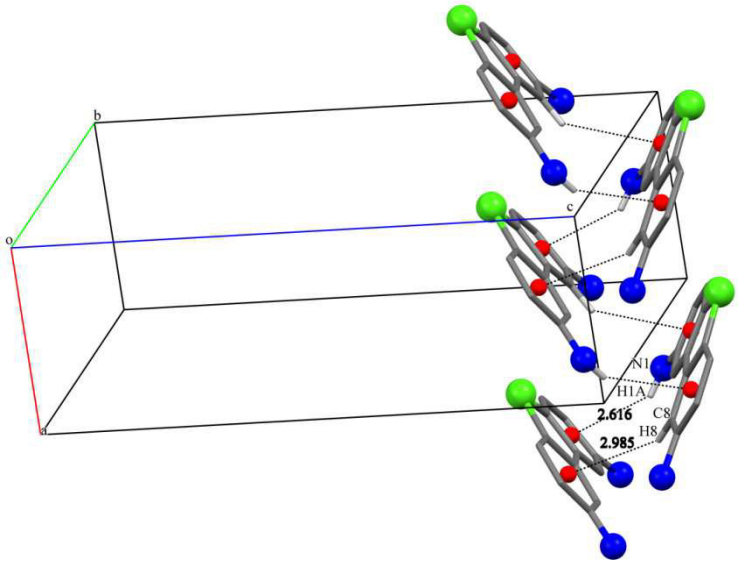


Figure III.8. Interactions intermoléculaires de type C—H--- π et N—H---π entre les molécules de la diamine **DBTDA** dans le réseau cristallin.

Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont regroupés dans le tableau III.3.

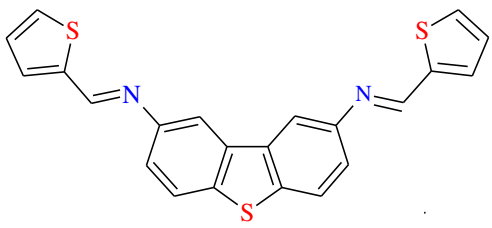
Tableau III.3. Paramètres caractéristiques de liaisons d'hydrogène intermoléculaires dans le cristal de la diamine **DBTDA**.

D—H---A	d(D—H) (Å)	d(H---A) (Å)	d(D---A) (Å)	<DHA (°)
C11—H11---S1$^{(i)}$	0.93	2.98	3.80	148.4
N1—H1B---N2$^{(ii)}$	0.86	2.62	3.14	120.5
N2—H2A---N1$^{(iii)}$	0.86	2.32	3.18	178.4
C8—H8---C_{g1}	0.93	2.98	3.75	141.3
N1—HA1---C_{g2}	0.86	2.61	3.33	142

Note: D, donneur; A, accepteur. Codes de Symétrie: (^{i}) $^{-}$x, ½+y, $^{3}/_{2}{}^{-}$z; (^{ii}) x, $^{-}$1+y, z; (^{iii}) ½+x, ½$^{-}$y, 2^{-}z; C_{g1}: centroïde du noyau benzénique (C1/C2/C3/C4/C5/C6); C_{g2}: centroïde du noyau benzénique (C7/C8/C9/C10/C11/C12)

III.1.2.2. Caractérisation de la base de Schiff (SB)

(E,E)-N,N'-dibenzo[b,d]thiene-2,8-diylbis[1-(thiophen-2-yl)methanimine] (**SB**), sa formule moléculaire est $C_{22}H_{14}N_2S_3$ avec une masse molaire M = 402.55 g/mol, est récupéré sous forme des aiguilles jaunes, avec un rendement R_{dt}= 79 %, sa température de fusion est T_f = 168 °C.



(E,E)-N,N'-dibenzo[b,d]thiene-2,8-diylbis[1-(thiophen-2-yl)methanimine] **(SB)**.

Analyse élémentaire:

Calculée (%): C, 65.64; H, 3.51; N, 6.96, S, 23.89.

Trouvée (%): C, 64.91; H, 3.54; N, 7.03; S, 23.67.

Spectroscopie IR: (obtenu à l'état solide, (figure III.9))

υ = 3025-3112 cm^{-1} (C—$H_{aromatique}$);

υ = 2800-2950 cm^{-1} (C—$H_{aliphatique}$);

υ = 1581-1612 cm^{-1} (C=N);

υ = 1358-1476 cm^{-1}(phényle C=C, C—C);

υ = 809-877 cm^{-1} (C—S—C).

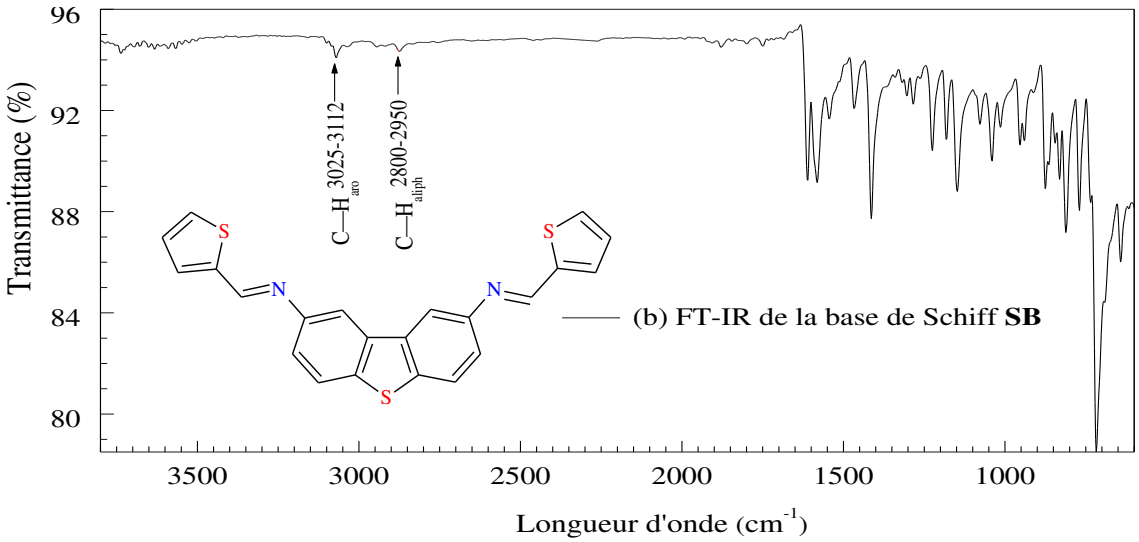


Figure III.9. Spectre infrarouge de la base de Schiff (**SB**).

Spectroscopie RMN ^{1}H: ((DMSO-d_6 (CD_3SOCD_3), (figure III.10))

δ = 6.91 ppm (m, 2H, H_2, H'_2);

δ = 7.16, 7.19 ppm (dd, 2H, H_3, H'_3);

δ = 7.40, 7.42 ppm (dd, 2H, H_6, H'_6);

δ = 7.51 ppm (d, H, H_5);

δ = 7.63 ppm (d, H, H'_5);

δ = 7.68, 7.71 ppm (dd, 2H, H_1, H'_1);

δ = 8.04, 8.06 ppm (ss, 2H, H_7, H'_7);

δ = 8.65, 8.70 ppm (ss, 2H, H_4, H'_4)

Spectroscopie RMN ^{13}C: ((DMSO-d_6 (CD_3SOCD_3), (figure III.11))

δ = 124.142 ppm (C12, C17);

δ = 131.845 ppm (C7);

δ = 133.745 ppm (C10);

δ = 138.345 ppm (C16, C13);

δ = 141.099 ppm (C2, C5);

δ = 143.584 ppm (C3, C20);

δ = 146.710 ppm (C9);

δ = 147.550 ppm (C8);

δ = 153.297 ppm (C1, C22);

δ = 158.869 ppm (C14, C15);

δ = 164.110 ppm (C6, C11);

δ = 171.683 ppm (C19);

δ = 172.152 ppm (C18);

δ = 172.344 ppm (C5);

δ = 172.618 ppm (C4).

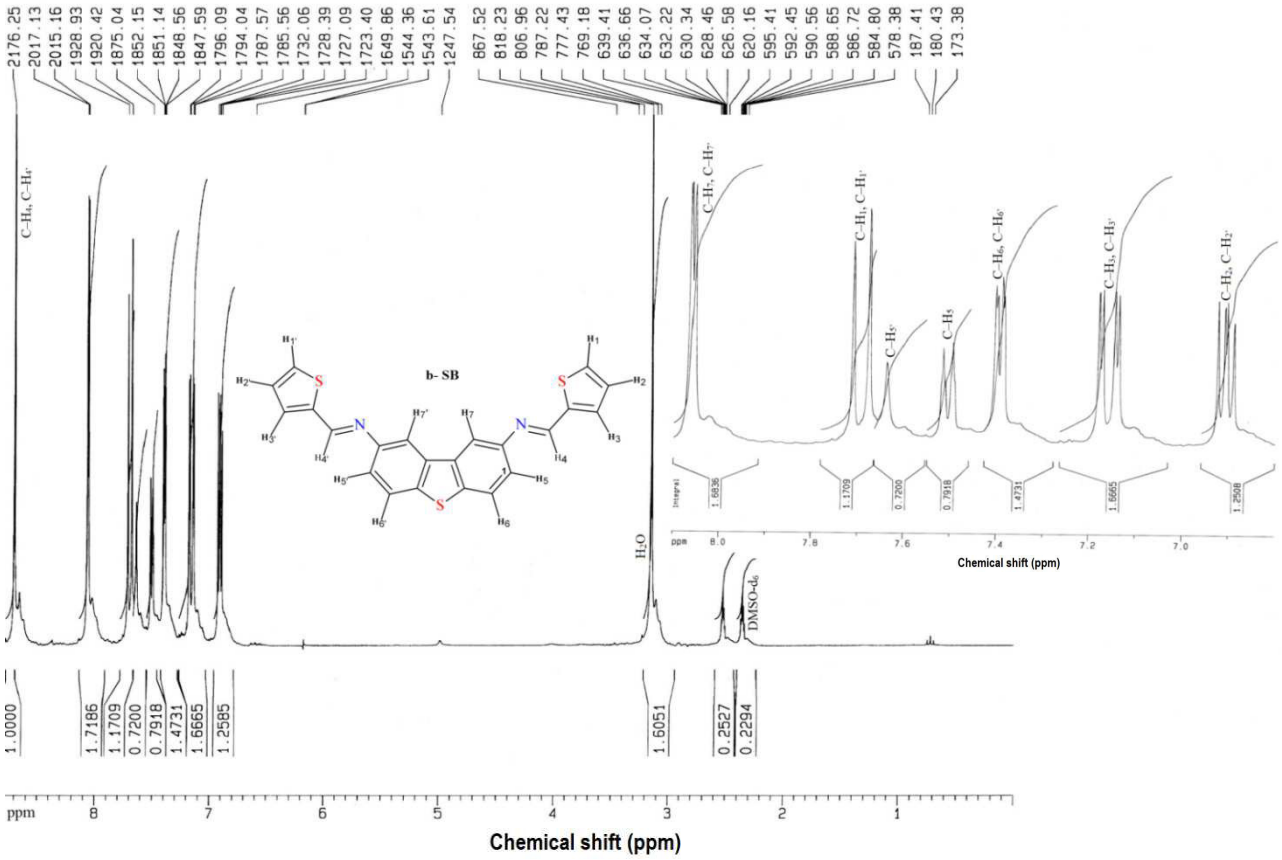


Figure III.10. Spectre RMN ^{1}H de la base de Schiff (**SB**).

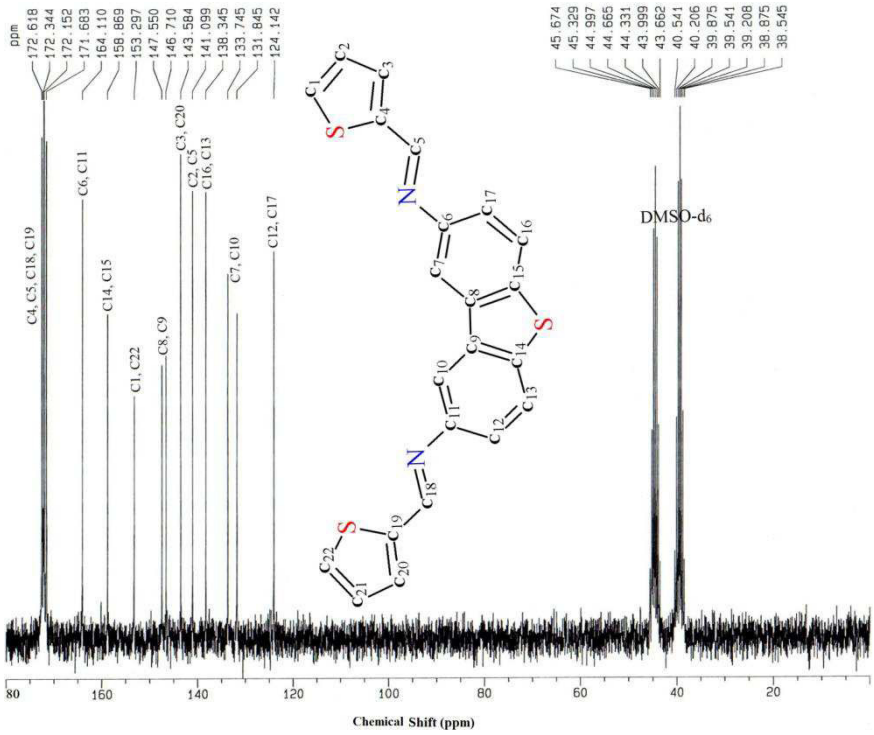


Figure III.11. Spectre RMN ^{13}C de la base de Schiff (**SB**).

Spectrophotométrie UV-vis: (Dichlorométhane, figure III.12)

λ_{max} = 273 nm, (A = 1.06)

λ_{max} = 348 nm, (A = 1.00)

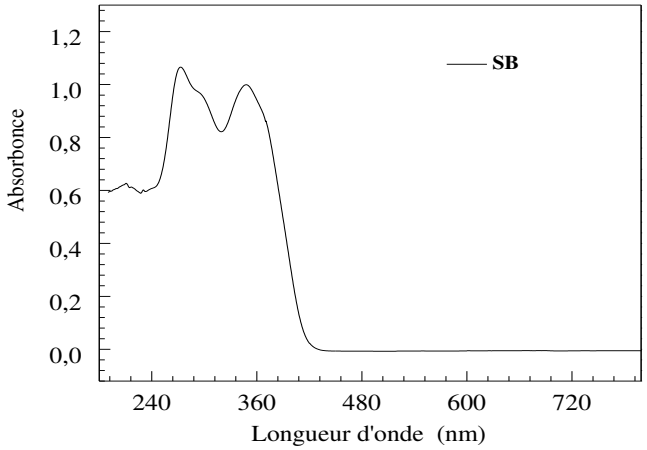


Figure III.12. Spectre UV-visible du (**SB**).

III.1.3. Etude du comportement électrochimique de la diamine (DBTDA) et sa base de Schiff (SB)

Cette partie est consacrée à l'étude du comportement électrochimique de la diamine (**DBTDA**) et de sa base de Schiff (**SB**) à une concentration de 10^{-3} M, par voltampérométrie cyclique en milieu dimethylformamide (DMF), en présence de tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) 0,1 M comme électrolyte support, sur une électrode de platine (un disque de 2 mm de diamètre). Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode au calomel saturée en KCl (**ECS**).

Le voltampérogramme cyclique de la diamine (**DBTDA**), enregistré dans le domaine de potentiel compris entre 0 et +1500 mV/ECS, à une vitesse de balayage de 100 mV s^{-1} révèle deux pics anodiques quasi-réversibles (figure III.13) observés à 526 et 1050 mV/ECS. Ce dernier pic est attribué au groupement thiophene.

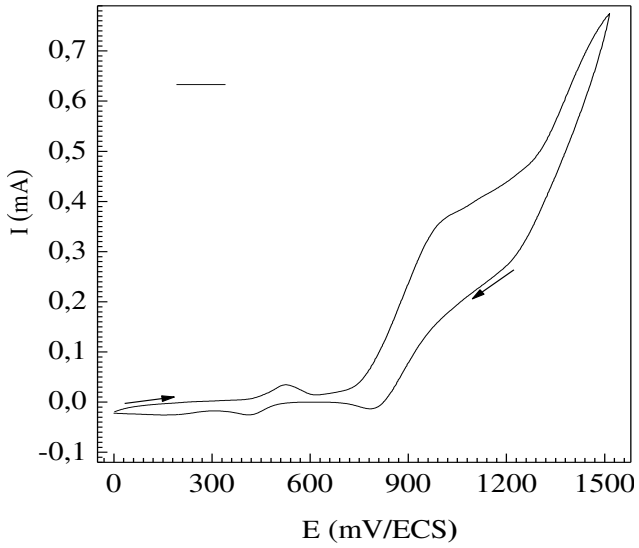


Figure III.13. Voltampérogramme cyclique de la diamine (**DBTDA**) enregistré dans le DMF-TBAP, 0.1 M, v = 100 mV s^{-1}, ET: Pt, entre 0 et 1500 mV/ECS.

Le voltampérogramme cyclique de la base de Schiff correspondante (**SB**) enregistré entre -1500 et +1500 mV/ECS (figure.III.14), présente un pic anodique situé vers 1000 mV/ECS dû à l'oxydation du groupement thiophene [12], et un pic cathodique réversible apparu vers -875 mV/ECS présentant la réduction de la fonction imine (C=N) [13,14]. Au balayage retour apparaît un pic de réoxydation (pic retour) de la fonction imine à -750 mV/ECS.

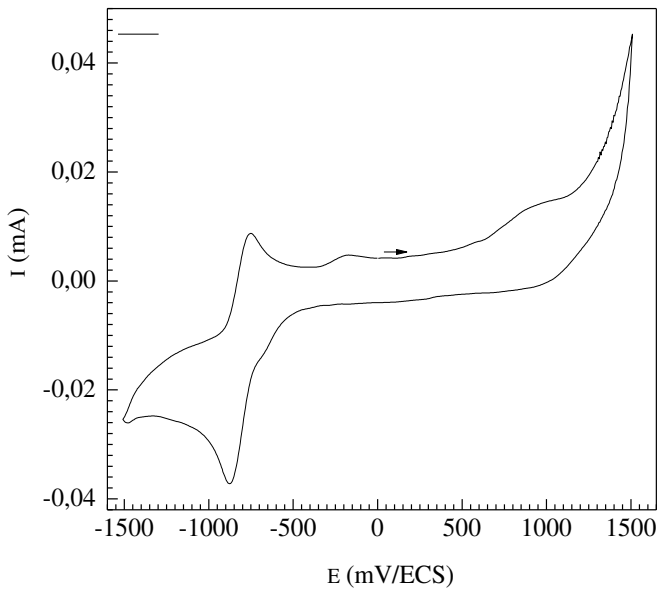


Figure III.14. Voltampérogramme cyclique de la base de Schiff (**SB**) enregistré dans le DMF-TBAP, 0.1 M, v = 100 mV s^{-1}, ET: Pt, entre -1500 et 1500 mV/ECS.

L'application de balayages successifs (20 cycles) effectués entre 0 et -1500 mV/ECS (figure III.15), provoque une faible variation des intensités des pics de la fonction imine discutés plus-haut.

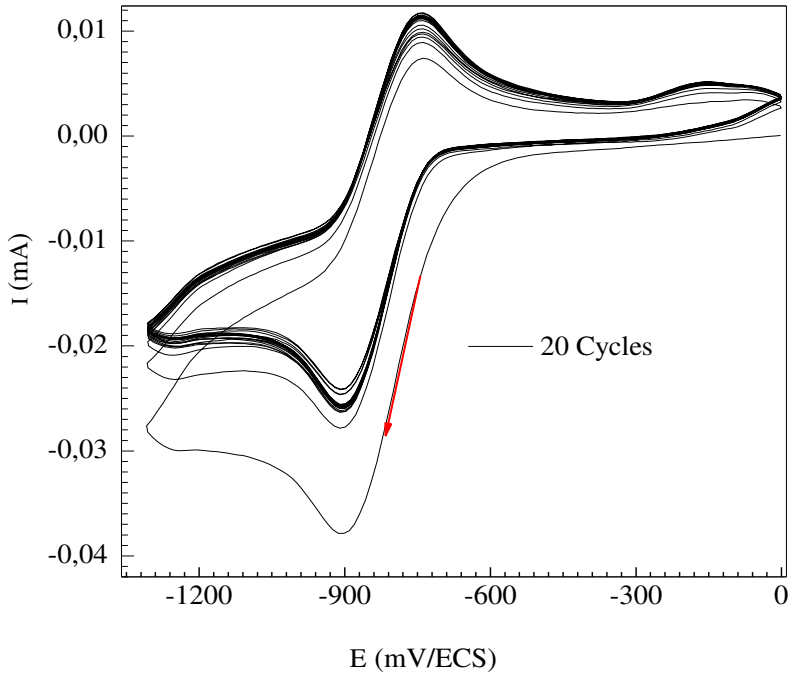


Figure III.15. Voltampérogramme cyclique du ligand base de Schiff (**SB**) enregistré dans le DMF-TBAP, 0.1 M, v = 100 mV s^{-1}, ET: Pt, entre -1500 et -1500 mV/ECS.

L'influence de la vitesse de balayage sur l'allure du voltampérogramme de la réduction de la fonction imine montre de façon claire l'augmentation de l'intensité du pic en fonction de la vitesse de balayage (figure III.16).

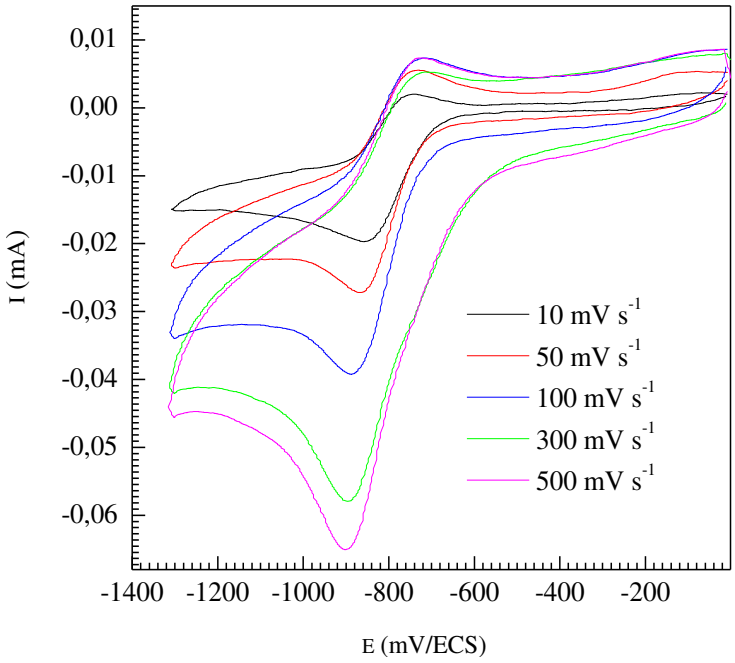


Figure III.16. Evolution du voltampérogramme cyclique de la base de Schiff (**SB**) enregistrée dans le DMF-TBAP, 0.1 M, ET: Pt, entre -1500 et -1500 mV/ECS en fonction de la vitesse de balayage.

Le tracé de la courbe $I_{pc} = f(v^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine (figure III.17). Ce qui confirme que le processus mis en jeu à la surface de l'électrode est uniquement contrôlé par la diffusion.

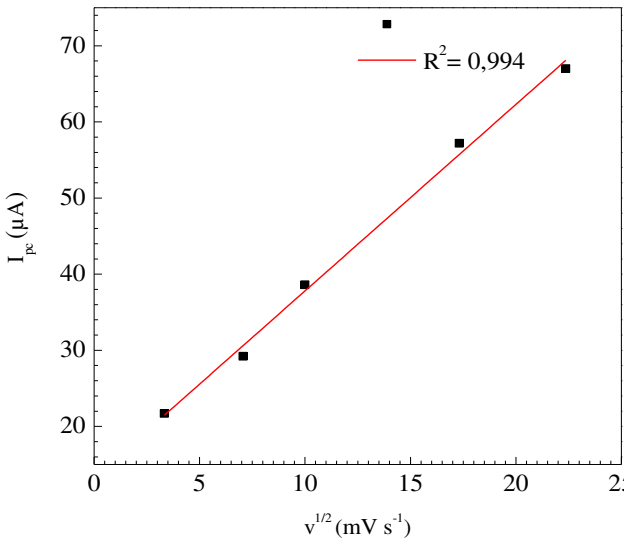
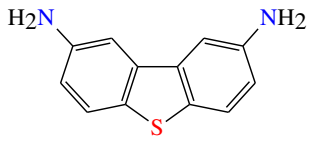


Figure III.17. Représentation graphique de la fonction: $I_{pc} = f(v^{1/2})$ pour la réduction du groupement imine de la base de Schiff (**SB**) à 10^{-3} M dans le DMF-TBAP (0.1 M).

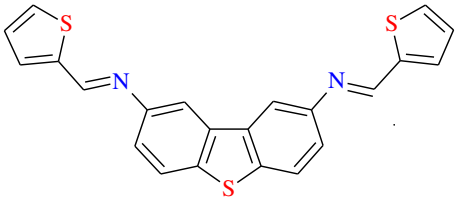
III.2. Étude expérimentale et théorique de l'effet inhibiteur de la diamine (DBTDA) *et* sa base de Schiff (SB) vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 en milieu HCl 1M

Plusieurs travaux de recherche ont connu ces dernières années un essor particulièrement important dans la recherche de l'effet inhibiteur de la corrosion par des bases de Schiff contenants des groupements fonctionnels électronégatifs. En général, l'efficacité inhibitrice de ces substances organiques dépende de nombreux facteurs, y compris la nature et l'état de la surface du métal, les propriétés de l'inhibiteur telles que la concentration, la taille et la géométrie des molécules, les groupes fonctionnels, l'aromaticité, la densité électronique sur l'atome donneur d'électrons et la structure électronique des molécules, et d'autres conditions expérimentales à savoir le type et la concentration du milieu agressif, la température, la pression, l'aération, etc. [15–17]. Les bases de Schiff hétérocycliques contenants ainsi le soufre, l'oxygène et l'azote sont très utilisées comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux en milieu acide chlorhydrique.

Cette partie est consacrée à l'étude expérimentale et théorique de l'effet inhibiteur la diamine de dibenzo[b,d] thiophene-2,8-diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (E,E)-N,N'-dibenzo[b,d]thiene-2,8-diylbis[1-(thiophen-2-yl)methanimine] (**SB**) que nous avons synthétisé au niveau de notre laboratoire vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 dans le milieu acide chlorhydrique 1M (figure III.18), en utilisant différentes techniques, à savoir, les mesures de la perte de poids (la gravimétrie), les courbes de polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB), les calculs des paramètres chimiques quantiques à l'aide de l'approche $\mathrm{DFT/B3LYP/6\text{-}31G\,(d,p)}$ et les simulations de la dynamique moléculaire. On présentera particulièrement l'influence de la structure et la concentration de l'inhibiteur et la température du milieu sur le comportement de l'acier doux X38 en milieu acide chlorhydrique 1M.



dibenzo[b,d]thiophene-2,8-diamine **(DBTDA)**



(E,E)-N,N'-dibenzo[b,d]thiene-2,8-diylbis[1-(thiophen-2-yl)methanimine] **(SB)**

Figure III.18. Structures chimiques des inhibiteurs synthétisés **DBTDA** et **SB**.

III.2.1. Etude expérimentale

III.2.1.1. Effet de la concentration

III.2.1.1.1. Les mesures de la perte de poids (la gravimétrie)

L'efficacité inhibitrice de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) à différentes concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 dans HCl 1M à 25 °C a été examinée par les mesures de la perte de poids. La vitesse de corrosion $V_{\mathrm{Corr\,G}}$ ($\mathrm{mg\,cm^{-2}\,h^{-1}}$), le taux de recouvrement de la surface θ et l'efficacité inhibitrice η_{G} (%) obtenus sont résumés dans le tableau III.4.

D'après ce tableau, on constate que l'efficacité inhibitrice η_{G} (%) et le taux de recouvrement θ augmentent tandis que la vitesse de corrosion ($V_{\mathrm{Corr\,G}}$) diminue avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice η_{G} (%) atteint une valeur maximale de 89.10 % pour la diamine (**DBTDA**) et 92.95 % pour la base de Schiff (**SB**) à la concentration de 10^{-3} M. Ce comportement peut être expliqué par une grande adsorption de ces dérivés sur la surface de l'acier doux X38 [18,19].

Tableau III.4. Paramètres de corrosion de l'acier doux X38 dans le milieu HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) pendant 6 heures d'immersion à 25 °C, obtenus par les mesures de la perte de poids.

C_{inh}(M)	**DBTDA**			**SB**		
	$V_{Corr\ G}$(mg cm^{-2} h^{-1})	θ	η_G (%)	$V_{Corr\ G}$ (mg cm^{-2} h^{-1})	θ	η_G (%)
blanc	1.560	-	-	1.560	-	-
1x10^{-5}	0.636	0.59	59.23	0.731	0.53	53.14
5x10^{-5}	0.363	0.77	76.73	0.304	0.81	80.51
1x10^{-4}	0.273	0.82	82.50	0.214	0.86	86.28
5x10^{-4}	0.202	0.87	87.05	0.152	0.90	90.26
1x10^{-3}	0.170	0.89	89.10	0.110	0.93	92.95

La figure III.19 représente l'évolution de l'efficacité inhibitrice (η_G) et la vitesse de corrosion ($V_{Corr\ G}$) de l'acier doux X38 immergé dans HCl 1M pendant 6 heures à 25 °C en fonction de la concentration des inhibiteurs **DBTDA** et **SB**.

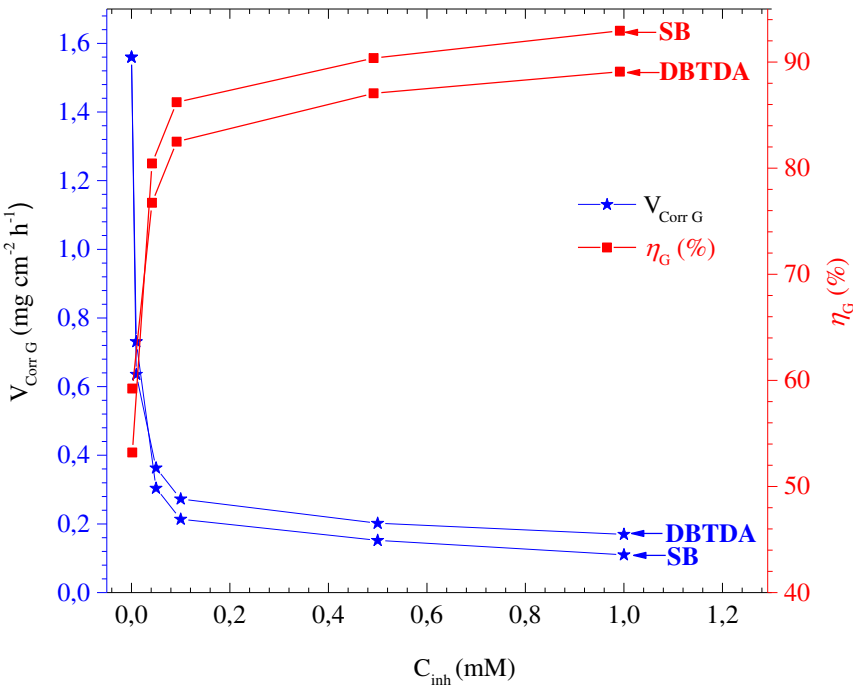


Figure III.19. Evolution de la vitesse de corrosion ($V_{Corr\ G}$) et de l'efficacité inhibitrice (η_G) en fonction de la concentration de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) tracées à partir des mesures de la perte de poids.

Les courbes montrent clairement que la vitesse de corrosion diminue et atteint une valeur de 0.17 mg cm^{-2} h^{-1} pour la diamine (**DBTDA**) et de 0.11 mg cm^{-2} h^{-1} pour la base de Schiff (**SB**) à 10^{-3} M tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ces résultats montrent que la base de Schiff (**SB**) présente une meilleure performance que la diamine (**DBTDA**). Ce phénomène peut être dû à la taille moléculaire plus grande du **SB** et la présence du groupement imine (—C=N—) dans sa structure par rapport à **DBTDA**.

III.2.1.1.2. Les courbes de polarisation (mode potentiostatique)

Les mesures de polarisation ont été effectuées dans le but d'acquérir des connaissances concernant la cinétique des réactions anodique et cathodique. La figure III.20 représente les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier doux X38 dans HCl 1M, en absence et en présence de différentes concentrations de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) après une heure d'immersion à température ambiante (25 °C).

L'efficacité inhibitrice η_P (%) obtenue à partir des courbes de polarisation potentiodynamique a été calculée selon l'équation suivante [20]:

$$\eta_P\% = \left(\frac{i^{\circ}_{corr} - i_{corr}}{i^{\circ}_{corr}}\right) \times 100 \qquad \text{(III.1)}$$

où i°_{corr} et i_{corr} sont respectivement les densités de courant de la corrosion obtenues par extrapolation des droites de Tafel, pendant une heure d'immersion en milieu acide chlorhydrique 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur.

La vitesse de corrosion $V_{Corr\,P}$ (mg cm^{-2} h^{-1}) obtenue à partir des courbes de polarisation a été calculée en utilisant l'équation suivante [20]:

$$V_{Corr\,P} = \frac{i_{corr}}{F} \times t \times M_{Fe} \qquad \text{(III.2)}$$

où i_{corr} est la densité de courant de corrosion (A cm^{-2}), t est le temps d'immersion (s), M_{Fe} est la masse molaire du fer (55.847 g mol^{-1}), F est la constante de Faraday (96500 C mol^{-1}).

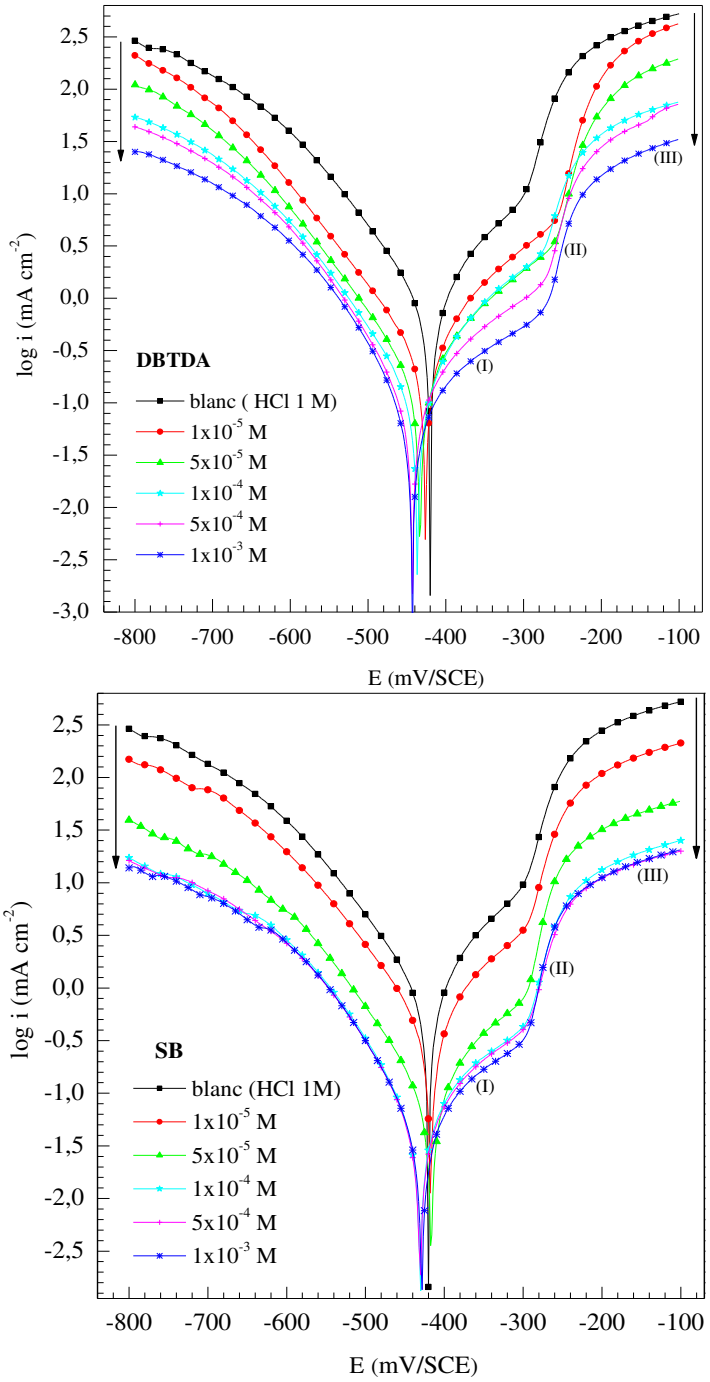


Figure III.20. Les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier doux X38 dans HCl 1M, en absence et en présence de différentes concentrations de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) après une heure d'immersion à température ambiante (25 °C).

Les différents paramètres de corrosion de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) obtenus à partir de cette méthode, tels que le potentiel de corrosion E_{corr} (mV/SCE), la pente de Tafel cathodique β_c (mV/dec), la densité de courant de corrosion i_{corr} (µA cm^{-2}), la vitesse de

corrosion $V_{\text{Corr P}}$ ($\text{mg cm}^{-2}\ \text{h}^{-1}$) et l'efficacité inhibitrice η_{P} (%) sont portés dans le tableau. III.5.

Tableau III.5. Paramètres de la corrosion de l'acier doux X38 à 25 °C dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) obtenus par le tracé des courbes de polarisation.

Inhibiteur	C_{inh} (M)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$-\beta c$ (mV/dec)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$V_{\text{Corr P}}$ ($\text{mg cm}^{-2}\ \text{h}^{-1}$)	η_{P} (%)
	Blanc	420	94.8	720.2	1.498	-
DBTDA	$1\text{x}10^{-5}$	426.1	105.1	268.40	0.558	62.73
	$5\text{x}10^{-5}$	433.1	98.4	159.52	0.331	77.85
	$1\text{x}10^{-4}$	436.5	90.4	106.71	0.221	85.18
	$5\text{x}10^{-4}$	443.1	83.8	90.71	0.188	87.40
	$1\text{x}10^{-3}$	443.2	85.2	81.46	0.169	88.69
SB	$1\text{x}10^{-5}$	417	98.9	370.11	0.769	48.61
	$5\text{x}10^{-5}$	416.7	97	93.75	0.195	86.98
	$1\text{x}10^{-4}$	430.7	94.3	66.51	0.138	90.77
	$5\text{x}10^{-4}$	430.6	94.1	59.92	0.124	91.68
	$1\text{x}10^{-3}$	428.3	89.2	50.03	0.104	93.05

L'analyse des résultats obtenus montre que la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) ont un effet inhibiteur bénéfique vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 dans le milieu HCl (1M). Ceci se traduit par une diminution de la densité de courant de corrosion conduisant à une bonne efficacité inhibitrice η_{P} (%). Aux termes de ces résultats les constatations suivantes peuvent être tirées:

- Pour les deux inhibiteurs, la densité de courant (i_{corr}) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice (η_{P}) augmente avec la concentration en inhibiteur. En présence de ces dérivés hétérocycliques à la concentration de 10^{-3} M, une protection presque totale du métal contre l'attaque du milieu HCl 1 M ($\eta_{\text{P}} =$ 88.69 % pour la diamine **DBTDA** et $\eta_{\text{P}}=$ 93.05 % pour la base de Schiff **SB**). Notons que l'inhibiteur **SB** est plus efficace que **DBTDA** (figure III.21).

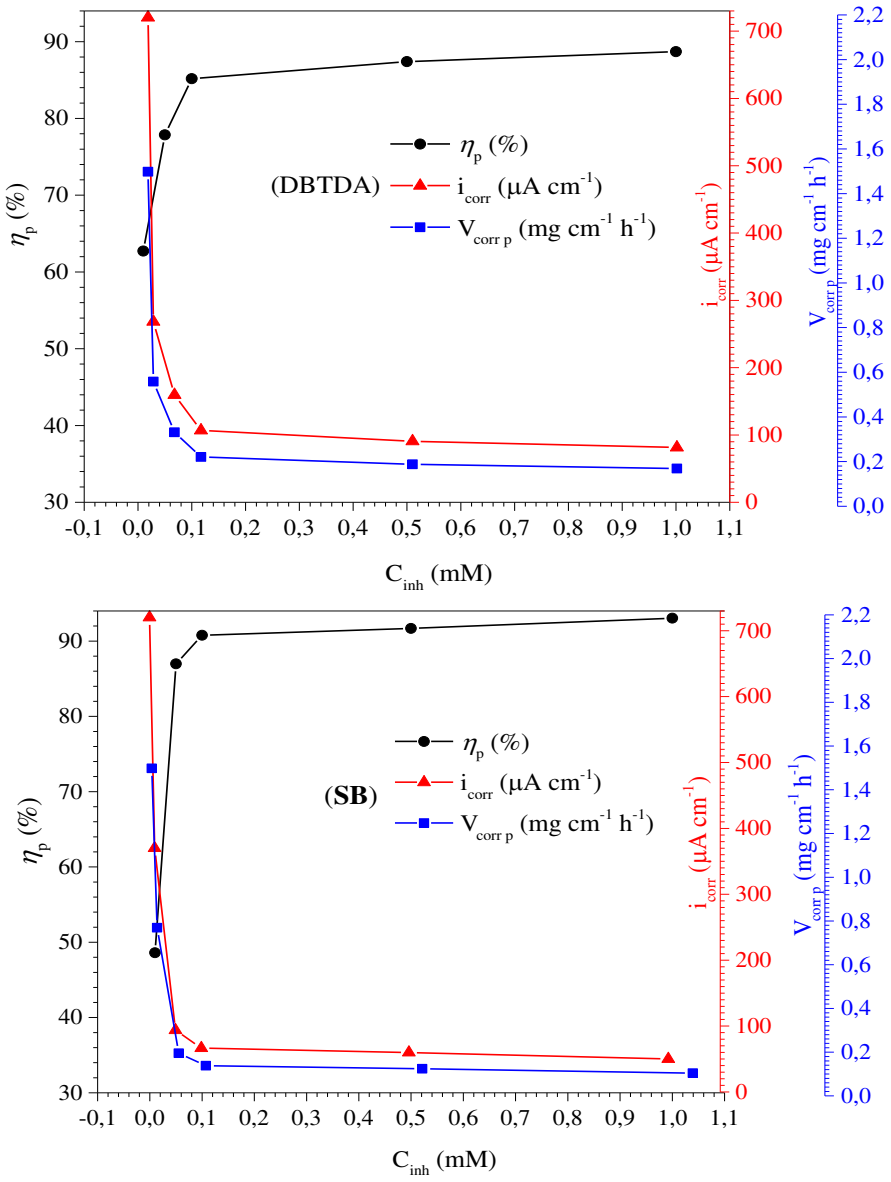


Figure III.21. Evolution de l'efficacité inhibitrice, de la vitesse de corrosion et de la densité du courant de corrosion en fonction de la concentration de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) en milieu HCl 1M à 25 °C.

- La vitesse de corrosion ($V_{\mathrm{Corr\ P}}$) diminue avec l'augmentation de la concentration en **DBTDA** et **SB**. Nous constatons qu'il ya un bon accord entre les valeurs de ($V_{\mathrm{Corr\ P}}$) obtenues à partir des courbes de polarisations et celles ($V_{\mathrm{Corr\ G}}$) déterminées par la gravimétrie (figure III.22).

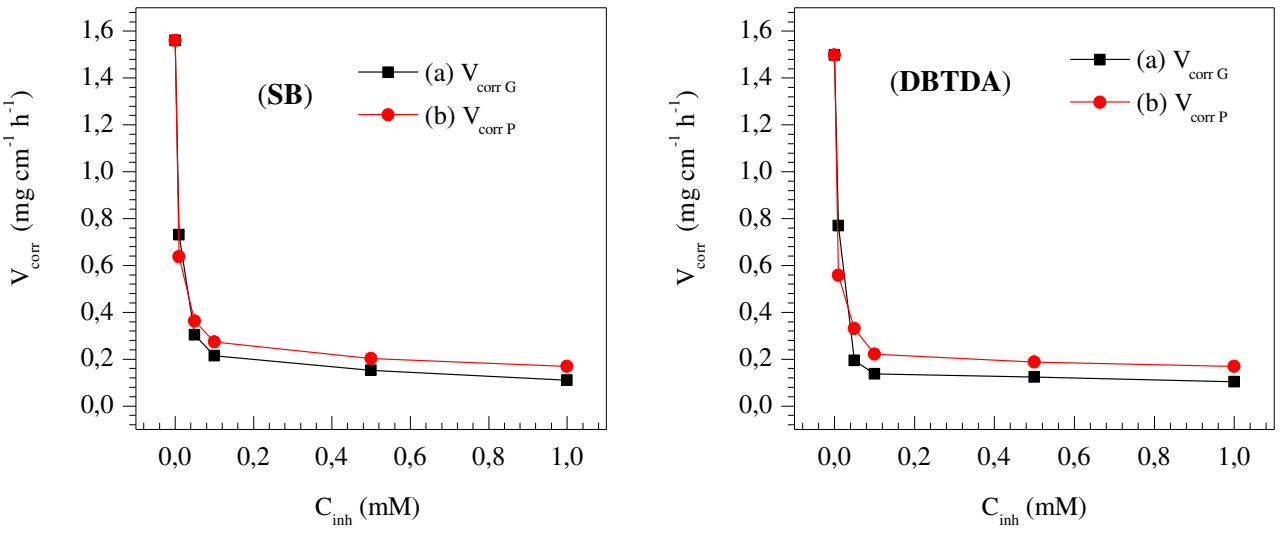


Figure III.22. Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en **SB** et **DBTDA** dans HCl 1M à 25 °C déterminée par gravimétrie (a) et par des courbes de polarisation (b).

- L'étude par les courbes de Tafel confirme également le caractère inhibiteur de la corrosion de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) déterminé avant par les mesures de perte de poids.

- L'addition de ces inhibiteurs au milieu acide chlorhydrique HCl 1 M s'accompagne d'un faible déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

- Les densités de courant cathodique et anodique diminuent en fonction de la concentration des inhibiteurs testés, cela suggère que la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) agissent comme des inhibiteurs mixtes [21,22]. Ce résultat indique clairement que l'ajout de ces inhibiteurs réduit la dissolution anodique du fer et ralenti l'évolution de la décharge des protons H^+. Cela peut être expliqué par une formation d'une couche adsorbée sur la surface du métal [23,24]. En effet, lorsque le taux de recouvrement augmente avec la concentration en inhibiteur, l'aire active de l'électrode se trouve réduite.

- Les courbes de polarisation cathodique et anodique se présentent sous forme des branches parallèles en fonction de la concentration en inhibiteur, montrant que la réaction de dégagement d'hydrogène et la dissolution anodique du fer peuvent suivre le même mécanisme qu'en absence d'inhibiteur. Cette dissolution se faisant donc principalement sur la surface libre du métal et la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait alors selon un mécanisme de transfert de charge.

Cette méthode électrochimique stationnaire reste cependant incomplète pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu certaines étapes réactionnelles et ayant des cinétiques différentes (ce qui est le cas alors des processus d'inhibition de la corrosion). Donc, l'utilisation de l'impédance électrochimique est nécessaire.

III.2.1.1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Afin de confirmer les résultats tirés à partir des courbes de polarisation et d'acquérir plus d'informations sur le mécanisme de corrosion, les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de circuit ouvert et enregistrés après une heure d'immersion en milieu aéré de HCl 1M à 25 °C en absence et en présence de différentes concentrations de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) sont présentés sur la figure III.23. Il ressort clairement de cette figure que chaque spectre de Nyquist se présente sous forme d'une boucle capacitive unique confirmant que la corrosion de l'acier doux X38 dans HCl 1M avec et sans inhibiteur est principalement contrôlée par le processus de transfert de charge dans les conditions de circuit ouvert, et généralement liée au comportement de la double couche [25]. En outre, ces diagrammes ont une forme similaire pour toutes les concentrations testées, indiquant qu'il n'y a pas de changement dans tout le mécanisme de la corrosion [26]. En plus, ces courbes de Nyquist ne sont pas des demi-cercles parfaits à cause de la dispersion de la fréquence de l'impédance à l'interface métal-solution [27], due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité de la surface, des impuretés, des dislocations, des joints de grains, des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur, de la formation de couches poreuses et de la composition chimique hétérogène de l'acier doux [27–29]. En présence de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**), le diamètre des demi-cercles est plus grand que celui observé dans la solution à blanc (HCl 1M) et augmente avec la concentration en inhibiteur, qui peut être lié à l'augmentation du taux de recouvrement de la surface de l'acier doux par les molécules inhibitrices.

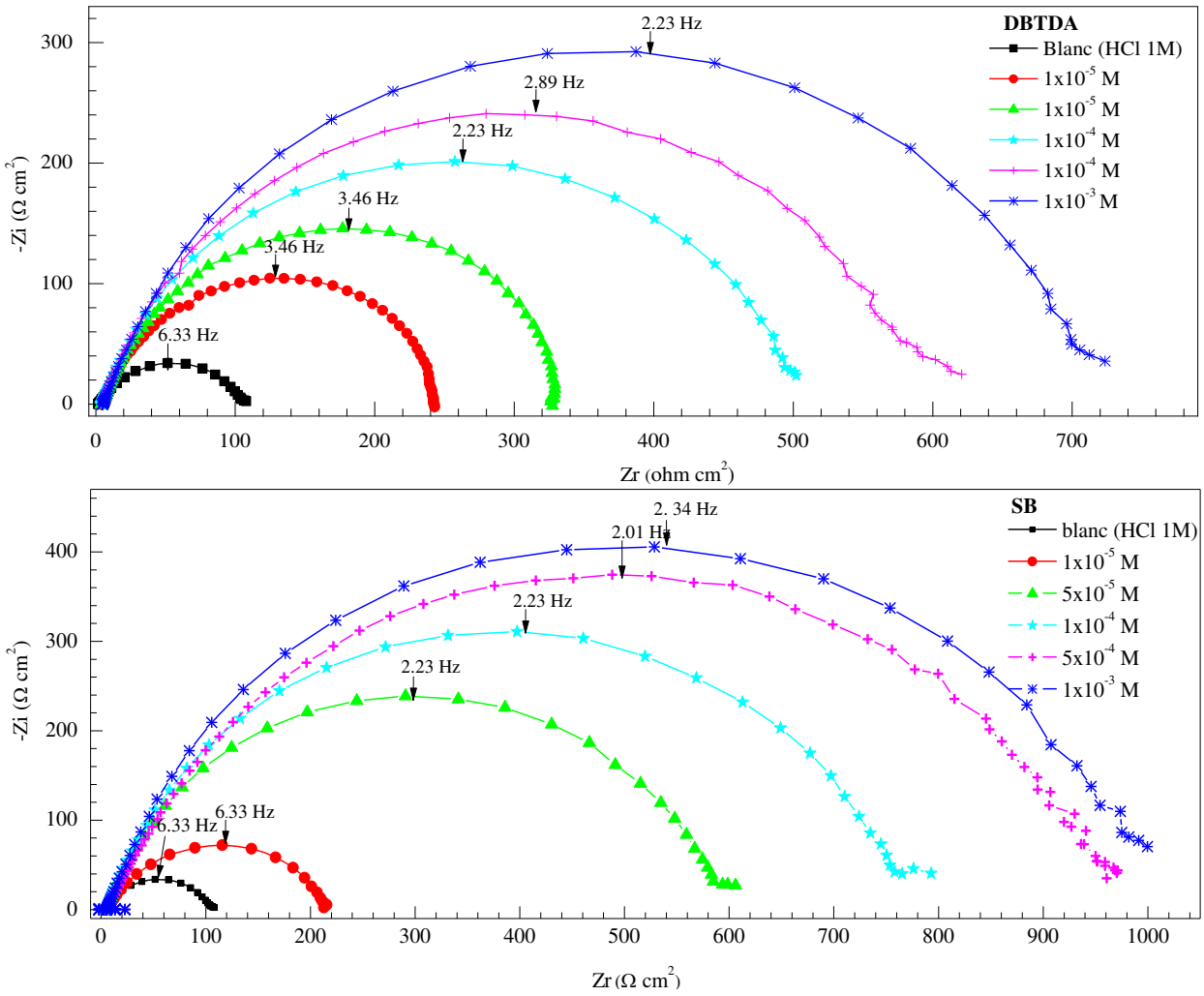


Figure III.23. Les diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier doux X38 dans HCl (1 M), en absence et en présence de différentes concentrations de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) après une heure d'immersion à température ambiante (25 °C).

Les spectres de Bode obtenus pour l'acier X38 après une heure d'immersion dans HCl 1 M à différentes concentrations en inhibiteur sont présentés sur la figure III.24. D'après ces diagrammes, l'augmentation de l'impédance à basses fréquences absolues confirme la protection plus élevée avec l'élévation de la concentration en inhibiteur [30], qui est liée à l'adsorption des molécules de ces dérivés hétérocycliques sur la surface du métal dans HCl 1M [31]. Selon les diagrammes d'angle de phase, l'augmentation de la concentration des inhibiteurs **DBTDA** et **SB** dans HCl 1 M provoque un déplacement de l'angle de phase vers des valeurs plus négatives, en raison de la croissance des molécules inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier doux à des concentrations plus élevées. Toutes les phases présentent presque un seul sommet vers 67° au centre du domaine de fréquence, montrant qu'il y'a une seule constante de temps pour la diamine

(**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) liée à la formation de la double couche électrique à l'interface surface/solution [32,33].

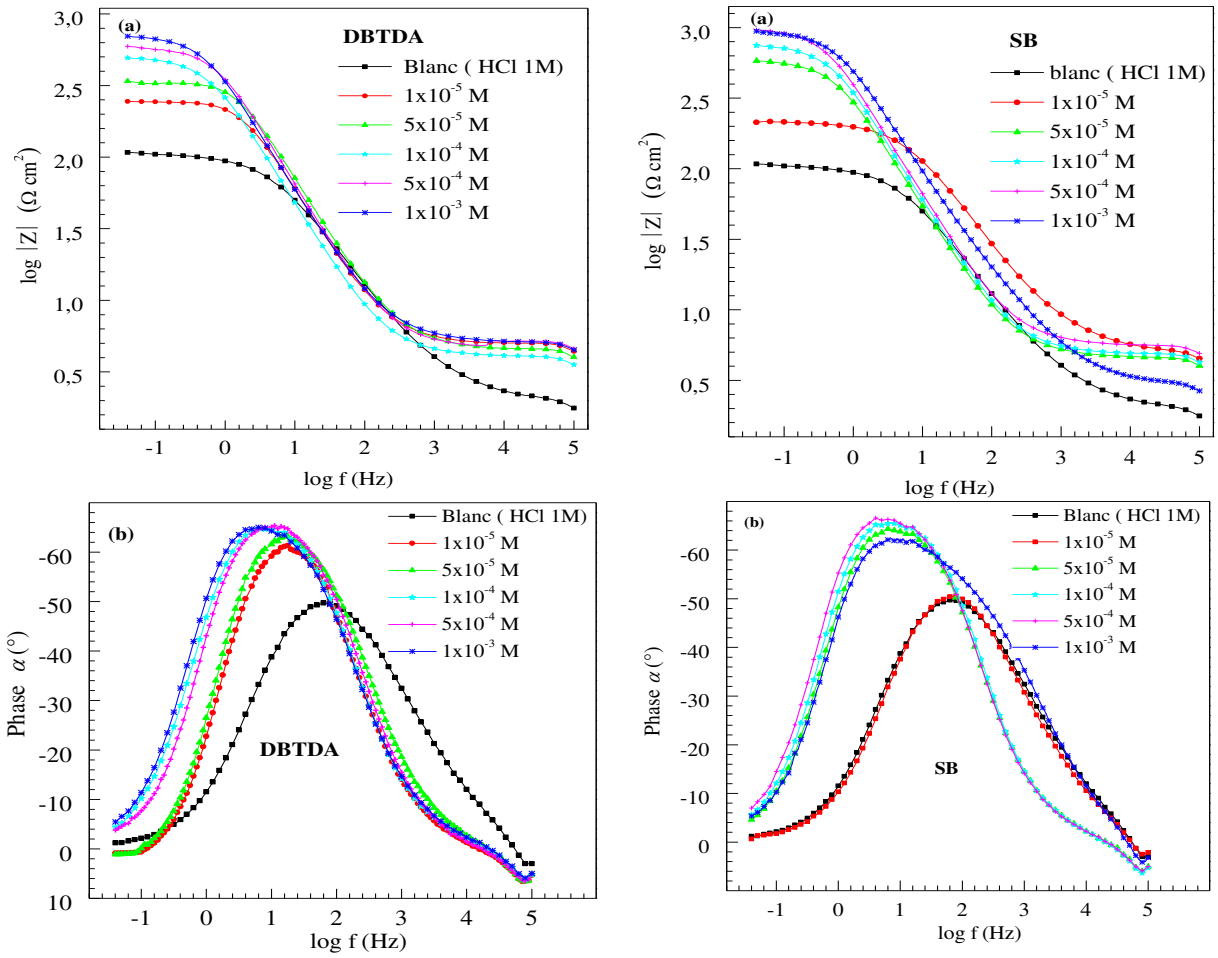


Figure III.24. Diagrammes d'impédance en représentation de Bode, obtenus pour l'acier X38 après une heure d'immersion dans la solution HCl I M à différentes concentrations en inhibiteur. (a) représentation du module en fonction de la fréquence.
(b) représentation de la phase en fonction de la fréquence.

D'après les résultats ci-dessus, les données relatives à la SIE sont simulées par le modèle de circuit équivalent proposé dans la figure III.25, où R_s est la résistance de la solution, R_{tc} désigne la résistance de transfert de charge et EPC est l'élément à phase constante (CPE: constant phase element).

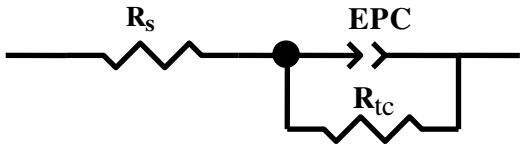


Figure III.25. Le circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance.

L'élément de la phase constante EPC est utilisé pour expliquer la dispersion de la capacité du demi-cercle correspondante à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. La fonction de l'impédance de l'EPC est représentée par l'expression suivante [32,33]:

$$Z_{EPC} = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}} \qquad \text{(III.3)}$$

où Q est l'amplitude de l'EPC, j est le nombre imaginaire ($j^{2} = -1$), ω est la fréquence angulaire, α est le paramètre de déviation $(-1 \leq \alpha \leq +1)$ qui a un sens d'un décalage de la phase constante (lorsque $\alpha = 0$, l'EPC représente une résistance pure, pour $\alpha = -1$ une inductance et pour $\alpha = +1$, C'est l'impédance d'un véritable condensateur [34]). Par conséquent, la capacité de la double couche C_{dc} (double layer capacitances: C_{dl}) pour un circuit comportant un EPC a été calculée en utilisant l'équation suivante [30]:

$$C_{\mathrm{dc}} = Q\,(2\pi w_{\max})^{\alpha-1} \qquad \text{(III.4)}$$

où $w_{\max} = 2\pi f_{\max}$ et $f_{\max}$ est la fréquence à la valeur maximale de la partie imaginaire de diagramme d'impédance.

L'efficacité inhibitrice η_{Imp} (%) obtenue à l'aide des diagrammes de l'impédance électrochimique a été calculée selon l'équation suivante [35,36]:

$$\eta_{\mathrm{Imp}}(\%) = \frac{R_{\mathrm{tc}} - R_{\mathrm{tc}}^{\circ}}{R_{\mathrm{tc}}} \times 100 \qquad \text{(III.5)}$$

où R_{tc}° et R_{tc} sont respectivement les résistances de transfert de charge en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs, pendant une heure d'immersion en milieu acide chlorhydrique 1M.

Les valeurs des paramètres électrochimiques tels que: R_s ($\Omega\ cm^2$), R_{tc} ($\Omega\ cm^2$), C_{dc} ($\mu F\ cm^{-2}$), Q ($\mu\Omega^{-1}s^{\alpha}\ cm^{-2}$), α, f_{max} (Hz) et η_{Imp} (%) de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) sont résumées dans le Tableau III.6.

Tableau III.6. Paramètres de la corrosion de l'acier doux X38 à 25 °C dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Inhibiteur	C_{inh} (M)	OCP (mV/SCE)	R_s ($\Omega\ cm^2$)	R_{tc} ($\Omega\ cm^2$)	EPC		f_{max} (Hz)	C_{dc} ($\mu F\ cm^{-2}$)	η_{Imp} (%)
					Q ($\mu\Omega^{-1}s^{\alpha}\ cm^{-2}$)	α			
	Blanc	-431	2.24	104.7	357.854	0.838	6.33	237.31	-
SB	$1x10^{-5}$	-446	4.79	210.8	217.040	0.856	6.33	148.414	50.33
	$5x10^{-5}$	-448	5.29	586.8	208.713	0.820	2.23	129.784	82.15
	$1x10^{-4}$	-447	5.88	759.4	169.976	0.859	2.23	117.155	86.21
	$5x10^{-4}$	-443	5.90	963.4	160.030	0.849	2.01	100.533	89.13
	$1x10^{-3}$	-451	7.04	997.3	94.080	0.746	2.34	36.919	89.50
DBTDA	$1x10^{-5}$	-439	4.51	249.50	222.398	0.762	3.46	164.366	58.03
	$5x10^{-5}$	-450	5.43	345.50	220.639	0.872	3.46	156.416	69.70
	$1x10^{-4}$	-451	4.61	499.9	211.445	0.829	2.23	134.643	79.06
	$5x10^{-4}$	-457	5.67	587.10	191.436	0.870	2.89	131.332	82.17
	$1x10^{-3}$	-452	6.48	770.03	190.862	0.847	2.23	119.166	86.40

A partir du tableau III.6, les constatations suivantes peuvent être faites:

- L'efficacité inhibitrice (η_{Imp}) augmente avec la concentration de dérivés hétérocycliques, et atteint une valeur maximale de 86.40 % pour la diamine (**DBTDA**) et de 89.50 % pour la base de Schiff (**SB**) à $1x10^{-3}$ M (figure III.26). Ces comportements confirment en plus que ces composés présentent une performance inhibitrice efficace pour la corrosion de l'acier doux X38 dans l'acide chlorhydrique et η_{Imp} suit l'ordre: **SB> DBTDA**. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats trouvés par les mesures des courbes de polarisation potentiodynamique.

- Les valeurs de C_{dc} diminuent tandis que les valeurs de R_{tc} augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs. La plus haute valeur de R_{tc} (997.3 $\Omega\,cm^2$ pour **SB** et 770.03 $\Omega\,cm^2$ pour **DBTDA**) a été trouvée à une concentration optimale de $1x10^{-3}$ M (figure III.26). L'augmentation des valeurs de R_{tc} peut être expliquée par l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'électrode, ce qui indique que la zone exposée a diminué. D'autre part, la diminution de C_{dc}, peut s'expliquer par une diminution de la constante diélectrique locale et/ou par une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, ce qui suggère que les inhibiteurs **SB** et **DBTDA** agissent par adsorption sur la surface du métal.

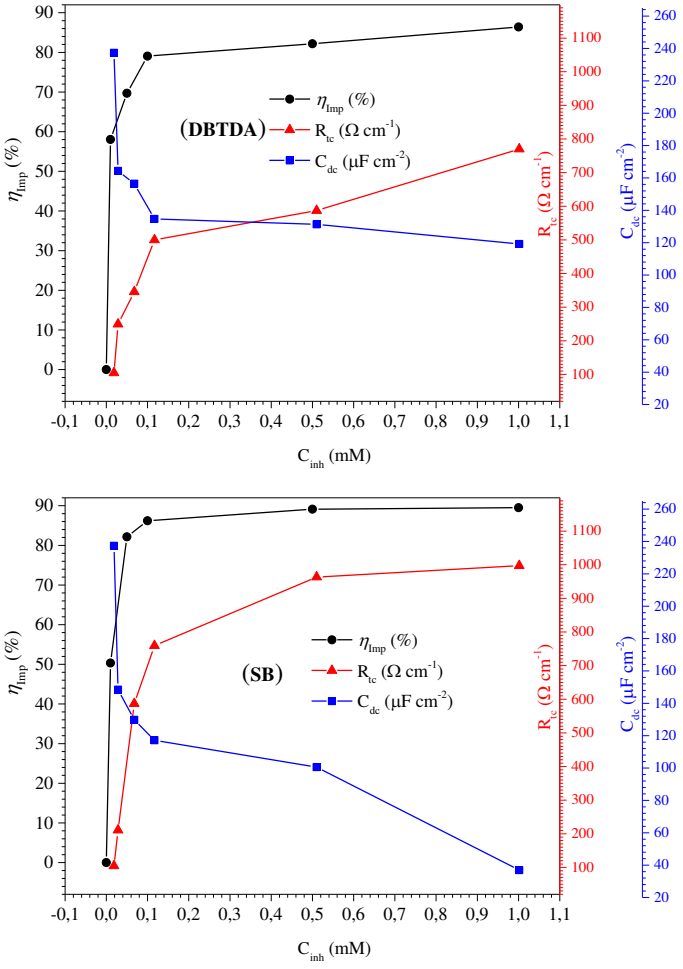


Figure III.26. Evolution de l'efficacité inhibitrice, de la résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche en fonction de la concentration de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) dans le milieu HCl 1M à 25 °C, obtenue par la spectroscopie d'impudence électrochimique.

D'après la figure III.27, il est clair que les efficacités inhibitrices calculées à partir des mesures électrochimiques sont en bon accord avec celles obtenues à partir des mesures de perte de poids (la gravimétrie).

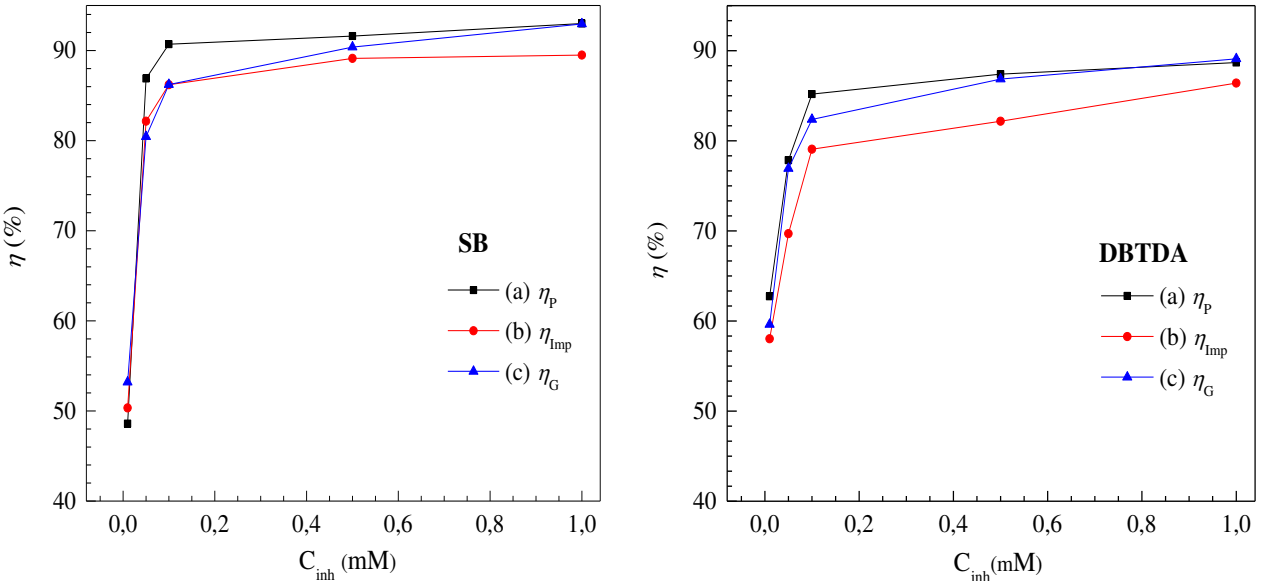


Figure III.27. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur, obtenue (a) par les courbes de polarisation, (b) par les diagrammes d'impédance, (c) par les mesures de la perte de poids.

III.2.1.2. Effet de la température

L'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur des composés organiques en milieu acide, a fait le thème de plusieurs travaux, parce qu'il a un effet très important sur les phénomènes de corrosion, qui peut changer à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu corrosif donné. L'augmentation de la température accélère habituellement les réactions de la corrosion. Les couches des composés organiques ou des complexes formés sur la surface de l'acier peuvent se dissoudre plus facilement lorsque la température augmente. Ainsi, l'augmentation de la température peut provoquer un affaiblissement de la résistance de l'acier à la corrosion [37]. Dans le but d'étudier l'influence de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) sur l'acier doux X38 dans le milieu HCl 1M, nous avons effectué des mesures de la perte de poids en absence et en présence de différentes concentrations de ces dérivés hétérocycliques pour des températures égales à 25, 35, 45, 55 et 65 °C . Les résultats obtenus après 6 heures d'immersion sont résumés dans le tableau III. 7.

Tableau III.7. Paramètres de corrosion de l'acier doux X38 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) pendant 6 heures d'immersion à différentes températures, obtenus par les mesures de la perte de poids.

T (°C)	C_{inh}(M)	**SB**			**DBTDA**		
		$V_{Corr\ G}$ (mg cm^{-2} h^{-1})	θ	η_G (%)	$V_{Corr\ G}$(mg cm^{-2} h^{-1})	θ	η_G (%)
25	blanc	1.560	-	-	1.560	-	-
	1x10^{-5}	0.731	0.53	53.14	0.636	0.59	59.23
	5x10^{-5}	0.304	0.81	80.51	0.363	0.77	76.73
	1x10^{-4}	0.214	0.86	86.28	0.273	0.82	82.50
	5x10^{-4}	0.152	0.90	90.26	0.202	0.87	87.05
	1x10^{-3}	0.110	0.93	92.95	0.170	0.89	89.10
35	blanc	2.493	-	-	2.493	-	-
	1x10^{-5}	1.115	0.55	55.27	1.017	0.59	59.21
	5x10^{-5}	0.646	0.74	74.09	0.804	0.68	67.75
	1x10^{-4}	0.474	0.81	80.99	0.538	0.79	78.42
	5x10^{-4}	0.290	0.88	88.36	0.401	0.84	83.91
	1x10^{-3}	0.243	0.90	90.25	0.322	0.87	87.08
45	blanc	3.552	-	-	3.552	-	-
	1x10^{-5}	1.728	0.51	51.35	2.025	0.43	42.99
	5x10^{-5}	0.991	0.72	72.1	1.369	0.62	61.46
	1x10^{-4}	0.815	0.77	77.05	0.907	0.74	74.46
	5x10^{-4}	0.530	0.85	85.07	0.703	0.80	80.21
	1x10^{-3}	0.437	0.88	87.69	0.591	0.83	83.36
55	blanc	5.773	-	-	5.773	-	-
	1x10^{-5}	2.910	0.50	49.59	3.110	0.46	46.13
	5x10^{-5}	1.676	0.71	70.97	2.336	0.60	59.54
	1x10^{-4}	1.393	0.76	75.87	1.831	0.68	68.28
	5x10^{-4}	1.039	0.82	82.00	1.528	0.74	73.53
	1x10^{-3}	0.965	0.83	83.28	1.423	0.75	75.35
65	blanc	6.854	-	-	6.854	-	-
	1x10^{-5}	3.523	0.49	48.60	4.245	0.38	38.07
	5x10^{-5}	2.338	0.66	65.89	3.582	0.48	47.74
	1x10^{-4}	2.009	0.71	70.69	2.948	0.57	56.99
	5x10^{-4}	1.617	0.76	76.41	2.538	0.63	62.97
	1x10^{-3}	1.441	0.79	78.98	2.365	0.65	65.49

D'après le tableau III.7, Il est clair que les valeurs de l'efficacité inhibitrice η_G (%) diminuent tandis que les valeurs de la vitesse de corrosion ($V_{Corr\,G}$) augmentent avec la température dans l'intervalle de 25-65 °C, cela est dû à la diminution appréciable de l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface métallique et aussi à la désorption des molécules inhibitrices avec l'élévation de la température, parce que ces deux processus inverses sont en équilibre. Cependant, il est clair d'observer que la température a un effet plus important sur l'efficacité inhibitrice η_G (%) de la diamine **DBTDA** par rapport à sa base de Schiff **SB** (à 65 °C et à $1x10^{-3}$ M, η_G réduit à 65.49 % pour la diamine **DBTDA** et à 78.98 % pour la base de Schiff **SB**). Ces résultats confirment que **SB** est plus stable et présente une meilleure performance inhibitrice que **DBTDA** pour des températures comprises entre 25 et 65 °C.

La figure III.28 représente l'évolution de la vitesse de corrosion $V_{Corr\,G}$ de l'acier doux X38 immergé dans HCl 1M pendant 6 heures en fonction de la concentration des inhibiteurs **SB** et **DBTDA**. On remarque que la vitesse de corrosion augmente en fonction de la température et attient 2.365 $mg\,cm^{-2}\,h^{-1}$ pour la diamine **DBTDA** et 1.441 $mg\,cm^{-2}\,h^{-1}$ pour la base de Schiff **SB** et à 65 °C à une concentration de $1x10^{-3}$ M.

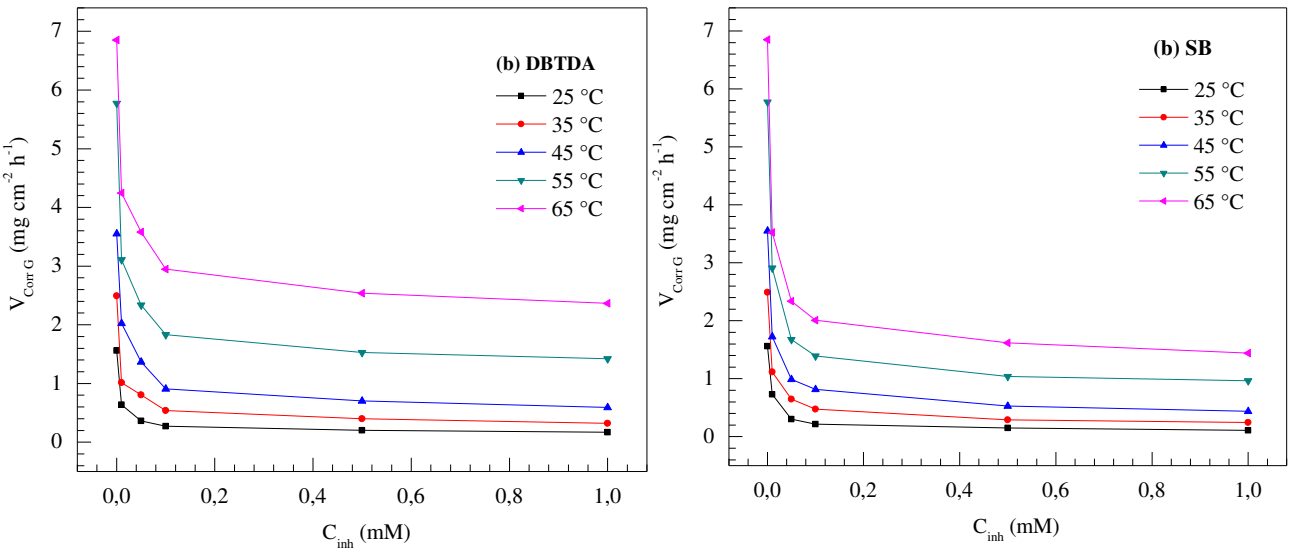


Figure III.28. Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) à différentes températures tracées à partir des valeurs de la perte de poids.

L'évolution de l'efficacité inhibitrice η_G (%) en fonction de la concentration à différentes températures est présentée sur la figure III.29. On remarque que l'élévation de la température conduit à une diminution du taux d'inhibition.

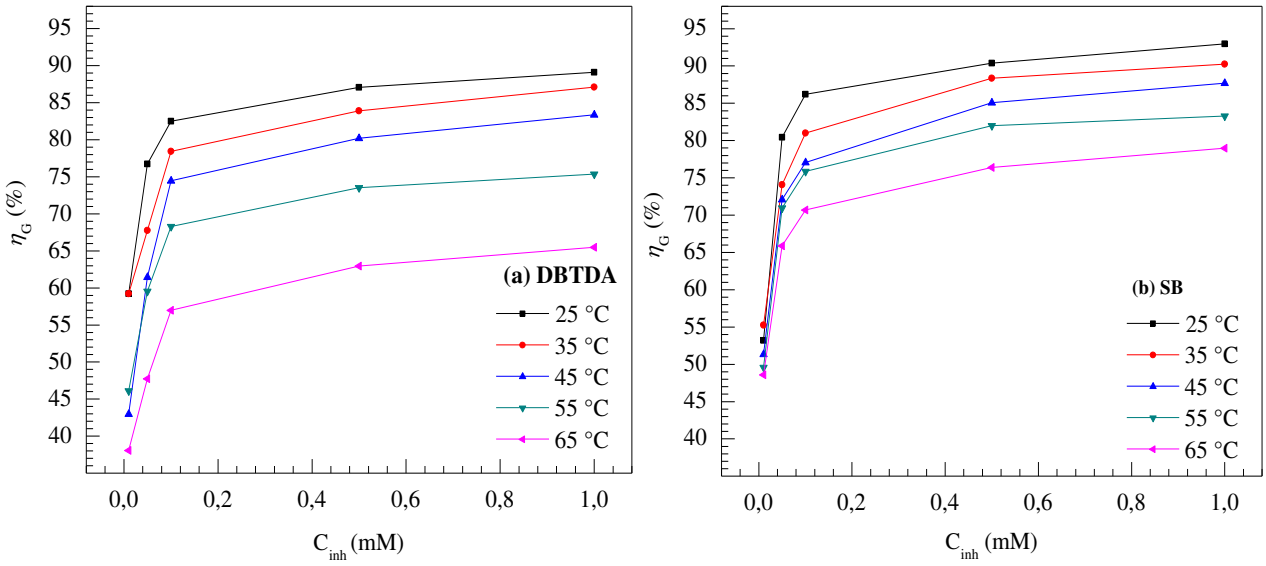


Figure III.29. Evolution de l'efficacité inhibitrice η_G (%) en fonction de la concentration de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) à différentes températures, tracée à partir des valeurs de la perte de poids.

Les paramètres d'activation jouent un rôle important pour la compréhension des mécanismes d'inhibition d'inhibiteurs. La relation entre la vitesse de la corrosion $V_{\mathrm{Corr\,G}}$ ($\mathrm{mg\,cm^{-2}\,h^{-1}}$) et la température peut être exprimée par l'équation d'Arrhénius suivante [38]:

$$V_{\mathrm{Corr\,G}} = A_r \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \text{(III.6)}$$

où A_r est une constante d'Arrhénius pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits et T est la température.

Le tracé de la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue ($\ln V_{\mathrm{Corr\,G}} = f(1/T)$) est une droite en absence et en présence de différentes concentrations de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**)(figure III.30).

Les énergies d'activation calculées à partir de la relation d'Arrhenius pour différentes concentrations de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) sont données sur le tableau III.8.

Les coefficients de régression linéaire sont proches de 1, indiquant que la corrosion de l'acier doux X38 dans HCl 1M peut être expliquée à l'aide du modèle cinétique. Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation est supérieure en présence des inhibiteurs qu'en leur absence et augmente avec l'accroissement de la concentration. D'ailleurs, les valeurs de E_a pour le **DBTDA** sont plus élevées que celles obtenues pour la base de Schiff **SB**, confirmant que l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température et devient plus perceptible pour la diamine **DBTDA**. L'augmentation des valeurs de l'énergie d'activation en présence de ces inhibiteurs en fonction de la température est typique à l'adsorption physique [39,40]. Toutefois, le procédé d'adsorption ne peut pas être considéré comme purement physique, car il est la première étape de l'adsorption. De plus, le critère de type d'adsorption obtenu à partir de la variation de l'énergie d'activation ne peut pas être considéré comme un critère décisif, en raison de l'adsorption compétitive avec les molécules d'eau, dont le retrait à partir de la surface nécessite également une énergie d'activation [41].

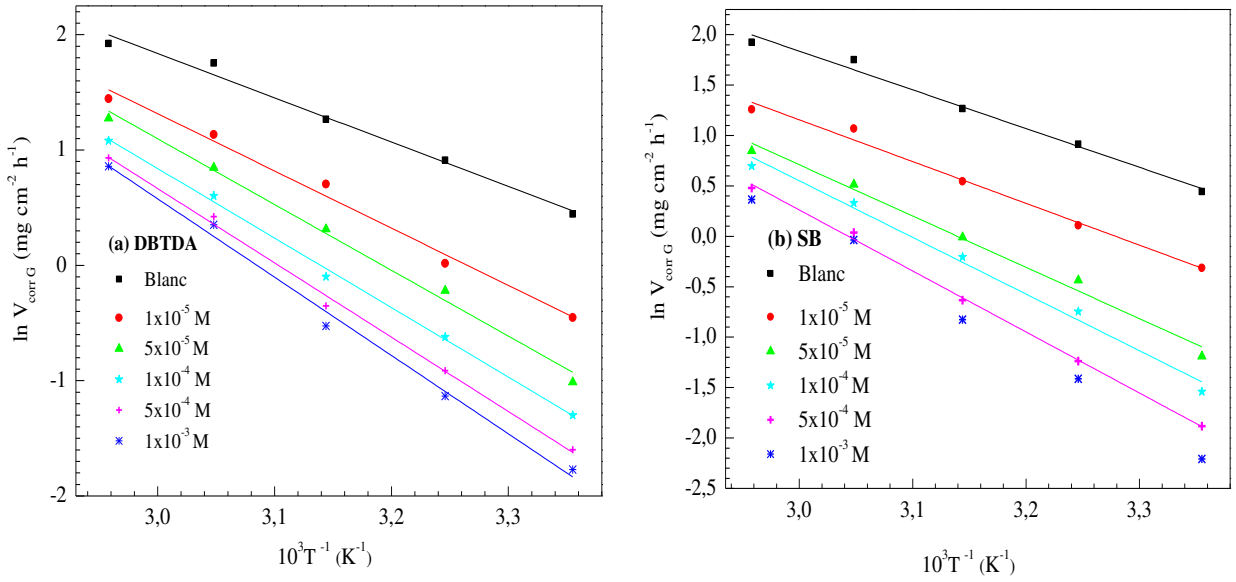


Figure III.30. Diagrammes d'Arrhenius de la vitesse de corrosion de l'acier doux X38 dans HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations en **DBTDA** (a) et en **SB** (b) .

L'enthalpie et l'entropie d'activation ont été calculées en utilisant la forme alternative de l'équation d'Arrhenius suivante:

$$V_{\text{Corr G}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \qquad \text{(III.7)}$$

où h est la constante de Planck, N est le nombre d'Avogadro, ΔH_a° est l'enthalpie d'activation et ΔS_a° est l'entropie d'activation.

La variation de $\ln\left(\frac{V_{\text{Corr G}}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite en absence et en présence de différentes concentrations de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) (figure III.31), avec une pente de $\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}\right)$ et une ordonnée à l'origine égale à $[\ln(R/Nh) + \Delta S_a^\circ/R]$. Les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° ont été calculées et énumérées dans le tableau III.8.

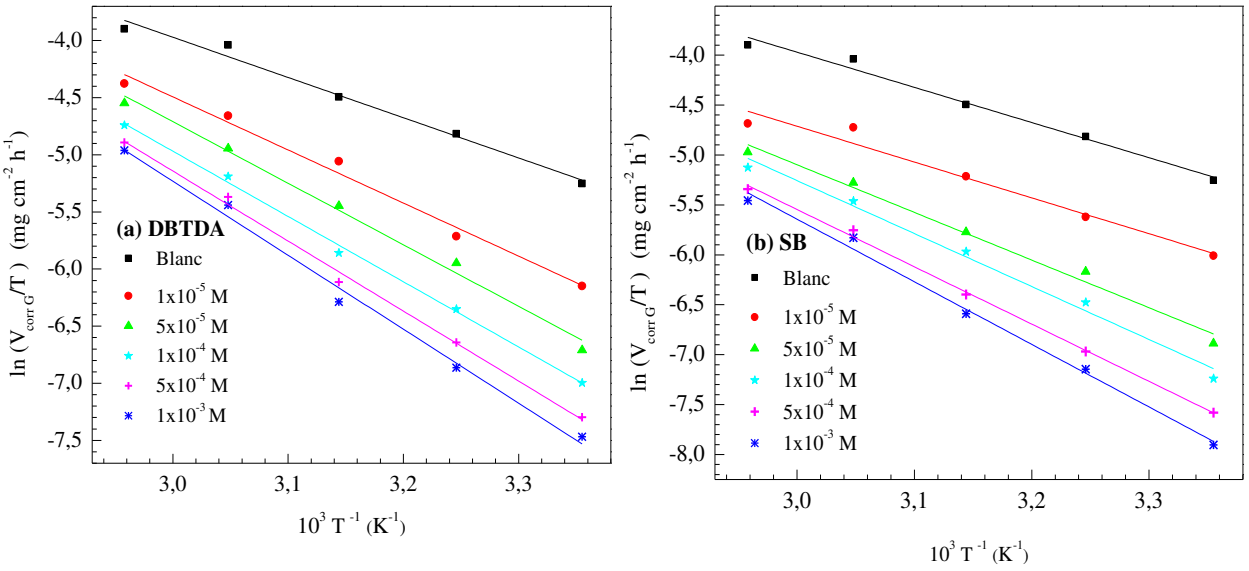


Figure III.31. Diagrammes alternative d'Arrhenius de la vitesse de corrosion de l'acier doux X38 dans HCl (1M) en absence et en présence de différentes concentrations en **DBTDA** (a) et **SB** (b).

D'après le tableau III.8, on a constaté qu'en présence d'inhibiteurs, ΔH_a° montre des valeurs plus élevées que celles obtenues à partir de la solution non inhibée, ce qui indique une plus grande efficacité de protection contre la corrosion. Cela peut être attribué à la présence d'une

barrière d'énergie pour la réaction. Les signes positifs de l'enthalpie d'activation ΔH_a° reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier [42]. Les valeurs moins élevées et négatives de l'entropie ΔS_a° en fonction de la concentration en inhibiteur impliquent que le complexe activé dans l'étape déterminante de la vitesse représente une dissociation plutôt que association, ce qui suggère qu'il ya une confusion lors de la transformation des réactifs en complexe activé [37].

Tableau III.8. Paramètres d'activation (E_a, ΔH_a° et ΔS_a°) du processus de corrosion de l'acier doux X38 dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**).

Inhibiteurs	C (M)	E_a (kJ mol^{-1})	ΔH_a° (kJ mol^{-1}))	ΔS_a° (J mol^{-1} K^{-1})
	Blanc	31.918	29.283	-142.70
SB	1x10^{-5}	34.438	29.823	-147.239
	5x10^{-5}	42.295	39.692	-120.858
	1x10^{-4}	46.701	44.091	-108.976
	5x10^{-4}	50.310	47.699	-100.562
	1x10^{-3}	54.724	52.122	-88.091
DBTDA	1x10^{-5}	41.256	38.637	-118.987
	5x10^{-5}	47.417	44.797	-102.300
	1x10^{-4}	50.110	47.500	-96.347
	5x10^{-4}	53.569	50.950	-87.434
	1x10^{-3}	56.463	53.868	-79.435

III.2.1.3. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption peut donner des informations importantes sur le mécanisme d'interaction entre l'inhibiteur et la surface du métal [43]. Deux catégories d'interactions peuvent être utilisées pour décrire le comportement d'adsorption des inhibiteurs; l'adsorption chimique (la chimisorption) et l'adsorption physique (la physisorption) [44]. L'adsorption physique se produit entre les centres actifs et positifs de la surface du métal et les liaisons π du cycle aromatique. Alors que l'adsorption chimique est due à la formation des liaisons de coordination entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" d'atomes de fer sur la surface de l'acier, à travers le doublet libre d'électrons des atomes d'azote (N), d'oxygène (O), de soufre (S), etc.

[45]. Dans cette étude, certaines isothermes d'adsorption comprenant Frumkin, Temkin et Langmuir ont été vérifiées pour trouver l'isotherme d'adsorption adéquate (figures III.32, III.33 et III.34). Selon ces isothermes, θ est lié à la concentration en inhibiteur (C_{inh}) par les équations suivantes [46]:

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\exp(2a\theta) = K_{\text{ads}}\, C_{\text{inh}} \qquad \text{(Isotherme de Frumkin)} \qquad \text{(III.8)}$$

$$\exp(-2a\theta) = K_{\text{ads}}\, C_{\text{inh}} \qquad \text{(Isotherme de Temkin)} \qquad \text{(III.9)}$$

$$\frac{C_{\text{inh}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_{\text{inh}} \qquad \text{(Isotherme de Langmuir)} \qquad \text{(III.10)}$$

où C_{inh} est la concentration de l'inhibiteur; θ est le taux de recouvrement de la surface, qui ont été calculés par les mesures de la perte de poids et résumés dans le tableau III.7; K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et "a" est le paramètre d'interaction des molécules adsorbés.

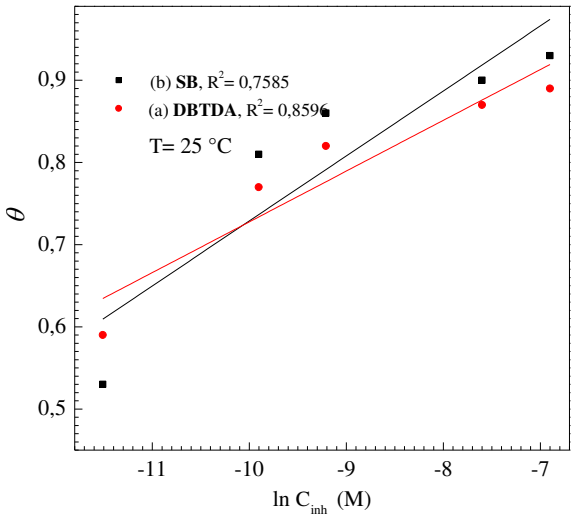


Figure III.32. Isotherme d'adsorption de Temkin de la diamine DBTDA (a) et sa base de Schiff SB (b) sur l'acier doux X38 dans HCl 1M à 25 °C .

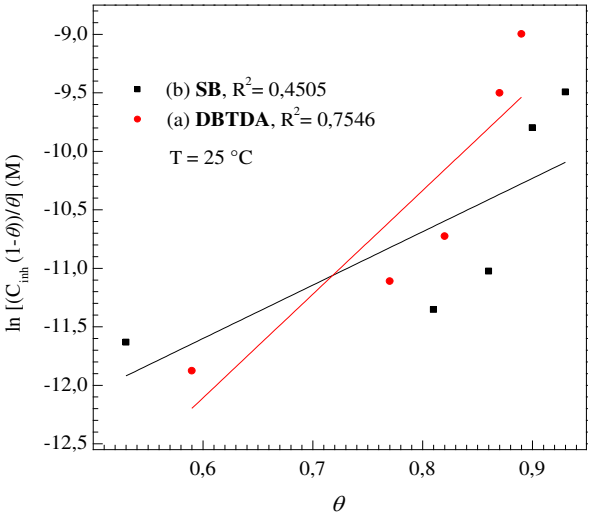


Figure III.33. Isotherme d'adsorption de Frumkin de la diamine DBTDA (a) et sa base de Schiff SB (b) sur l'acier doux X38 dans HCl 1M à 25 °C .

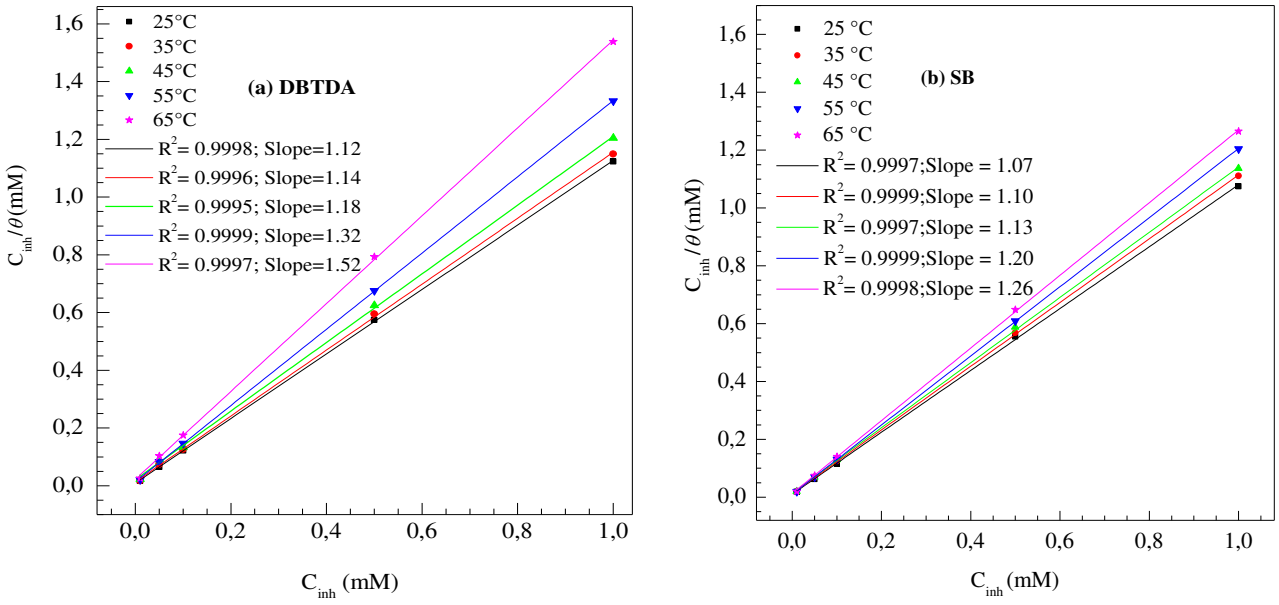


Figure III.34. Isotherme d'adsorption de Langmuir de la diamine DBTDA (a) et sa base de Schiff SB (b) sur l'acier doux X38 dans HCl 1M à différentes températures

Pour identifier l'isotherme d'adsorption convenable, le coefficient de corrélation (R^2) a été utilisé. La courbe $\left(\frac{C_{\text{inh}}}{\theta}\right)$ en fonction de la concentration présente le meilleur coefficient de corrélation linéaire qui est proche de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de 1 à déférentes températures pour les inhibiteurs **DBTDA** et **SB**, cela suggère que le processus d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier doux dans HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que la surface métallique contienne un nombre fixe de sites d'adsorption et chaque site possède une seule espèce adsorbée [47].

D'autre part, la constante d'équilibre de l'adsorption (K_{ads}) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption $\left(\Delta G^0_{\text{ads}}\right)$ des molécules inhibitrices par l'équation suivante [48]:

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G^0_{\text{ads}}}{RT}\right) \qquad \text{(III.11)}$$

où R est la constante des gaz parfaits (8.314 J mol^{-1}K^{-1}), T est la température en kelvin (K). 55,5 représente la concentration molaire de l'eau dans la solution (mol l^{-1}). Les valeurs de K_{ads} et ΔG^0_{ads} sont résumés dans le tableau III.9.

En général, les valeurs élevées de K_{ads} indiquent que l'inhibiteur est adsorbé facilement et fortement sur la surface métallique, conduisant à une meilleure performance de l'inhibition. Dans notre cas, la forte interaction entre les inhibiteurs **SB** et **DBTDA** et l'acier doux peut être attribuée à la présence d'hétéroatomes, tels que l'azote (N) et le soufre (S) et les électrons π dans les molécules des inhibiteurs testés [49]. D'après le tableau III.9, dans les mêmes conditions, les valeurs de K_{ads} suivent l'ordre: K_{ads} (**SB**) $>$ K_{ads} (**DBTDA**) (figure III.35), indiquant que la base Schiff **SB** présente une meilleure performance inhibitrice que la diamine **DBTDA**. Enfin, ces valeurs diminuent avec l'augmentation de la température. Ces résultats sont en bon accord avec ceux constatés à partir du tableau III.9.

Tableau III.9. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) sur l'acier doux X38 dans HCl 1M à des températures différentes.

Inhibiteurs	T (°C)	K_{ads} (mM^{-1})	ΔG^0_{ads} (kJ mol^{-1})	-ΔH^0_{ads} (kJ mol^{-1})	ΔS^0_{ads} (J mol^{-1} K^{-1})
SB	25	94.60	-38.39	-7.150	104.420
	35	81.83	-39.23		
	45	74.18	-40.25		
	55	72.38	-41.47		
	65	65.79	-42.44		
DBTDA	25	91.07	-38.24	-16.146	73.781
	35	75.35	-39.02		
	45	48.37	-39.12		
	55	46.72	-40.27		
	65	44.54	-41.35		

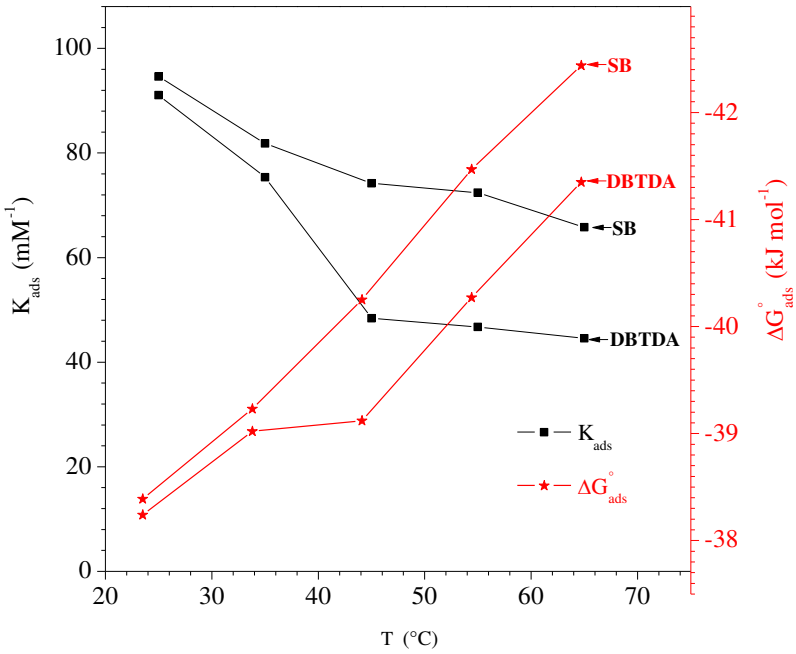


Figure III.35. Evolution de K_{ads} et ΔG^0_{ads} en fonction de la température.

Les valeurs élevées et négatives de ΔG^0_{ads} sont typiques des interactions fortes et spontanées entre les molécules inhibitrices et la surface métallique [50]. Habituellement, les valeurs de ΔG^0_{ads} voisines ou moins négatives que -20 kJ mol^{-1}, sont compatibles à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (physisorption), tandis que celles proches ou plus négatives que -40 kJ mol^{-1} traduisent un transfert électronique entre les molécules inhibitrices et la surface métallique afin de former une liaison de coordination (chimisorption) [51–53]. Dans notre étude, les valeurs de ΔG^0_{ads} calculées pour **DBTDA** et **SB** sont proches de -40 kJ mol^{-1}, montrant que le mécanisme d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier doux dans HCl 1 M peut se faire en deux étapes (adsorption physique et chimique). En première étape, l'adsorption physique permet de rapprocher les molécules de l'inhibiteur au niveau de la surface métallique pour remplacer les molécules d'eau, et en deuxième étape, l'adsorption chimique permet de former une liaison covalente entre l'orbitale "d" de l'acier et le doublet libre d'électrons des atomes de l'azote (N) et soufre (S) de l'inhibiteur (formation d'un complexe).

L'enthalpie standard d'adsorption ΔH^0_{ads} et l'entropie standard d'adsorption ΔS^0_{ads} peuvent être calculées en utilisant respectivement l'équation de Gibbs Helmholtz et l'équation Vant'Hoff:

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T\Delta S^0_{ads} \qquad \text{(III.12)}$$

$$\ln K_{ads} = \ln \frac{1}{55.5} - \frac{\Delta H^0_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^0_{ads}}{R} \qquad \text{(III.13)}$$

Les valeurs de ΔH^0_{ads} et ΔS^0_{ads} ont été évaluées en utilisant l'équation (III.13), à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de $\ln K_{ads}$ en fonction de $1/T$ (figure III.36). Les valeurs de ΔH^0_{ads} et ΔS^0_{ads} ont été calculées et résumées dans le Tableau III.9 ci-dessus.

La valeur de ΔH°_{ads} fournit plus d'informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. La valeur négative indique que le processus d'adsorption est exothermique. Un procédé d'adsorption exothermique peut être attribué à la chimisorption ou à la physisorption ou au mélange des deux [54], tandis que la réaction endothermique est attribuée à la chimisorption [55]. Les valeurs de ΔH°_{ads} calculées à partir de l'équation de Vant'Hoff sont égales à -16.146 kJ mol^{-1} pour la diamine **DBTDA** et -7.15 kJ mol^{-1} pour la base de Schiff **SB**. Ce résultat confirme donc le comportement exothermique de l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique.

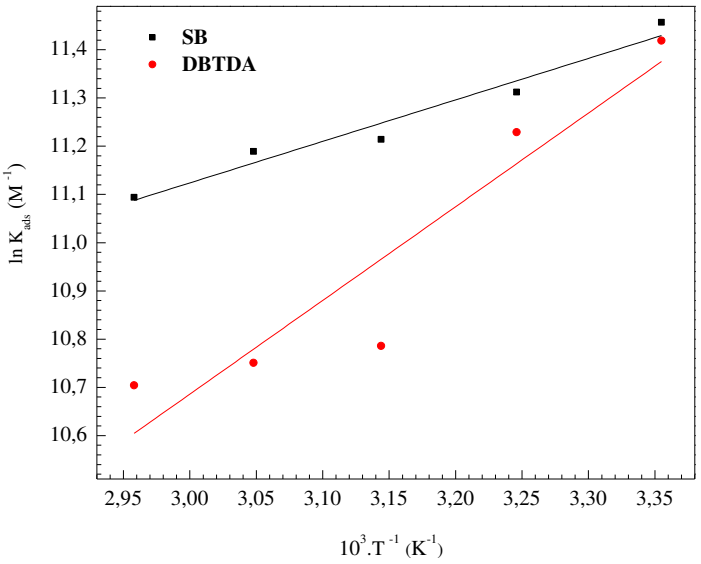


Figure III.36. Tracé de $\ln (K_{ads})$ en fonction de $1/T$ de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**).

Les valeurs positives de l'entropie standard ΔS°_{ads} en présence de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) impliquent une augmentation du désordre lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées. Un tel désordre résulte de la désorption de plusieurs molécules d'eau à la surface du métal par l'adsorption d'une seule molécule de l'inhibiteur.

III. 2.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin de confirmer les résultats obtenus ci-dessus, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (JEOL JSM-7001F) pour déterminer l'état de la surface de l'acier avant et après 24 heures d'immersion dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) à 10^{-3} M. Les micrographies MEB des surfaces d'acier doux X38 sont présentées sur la figure III.37.

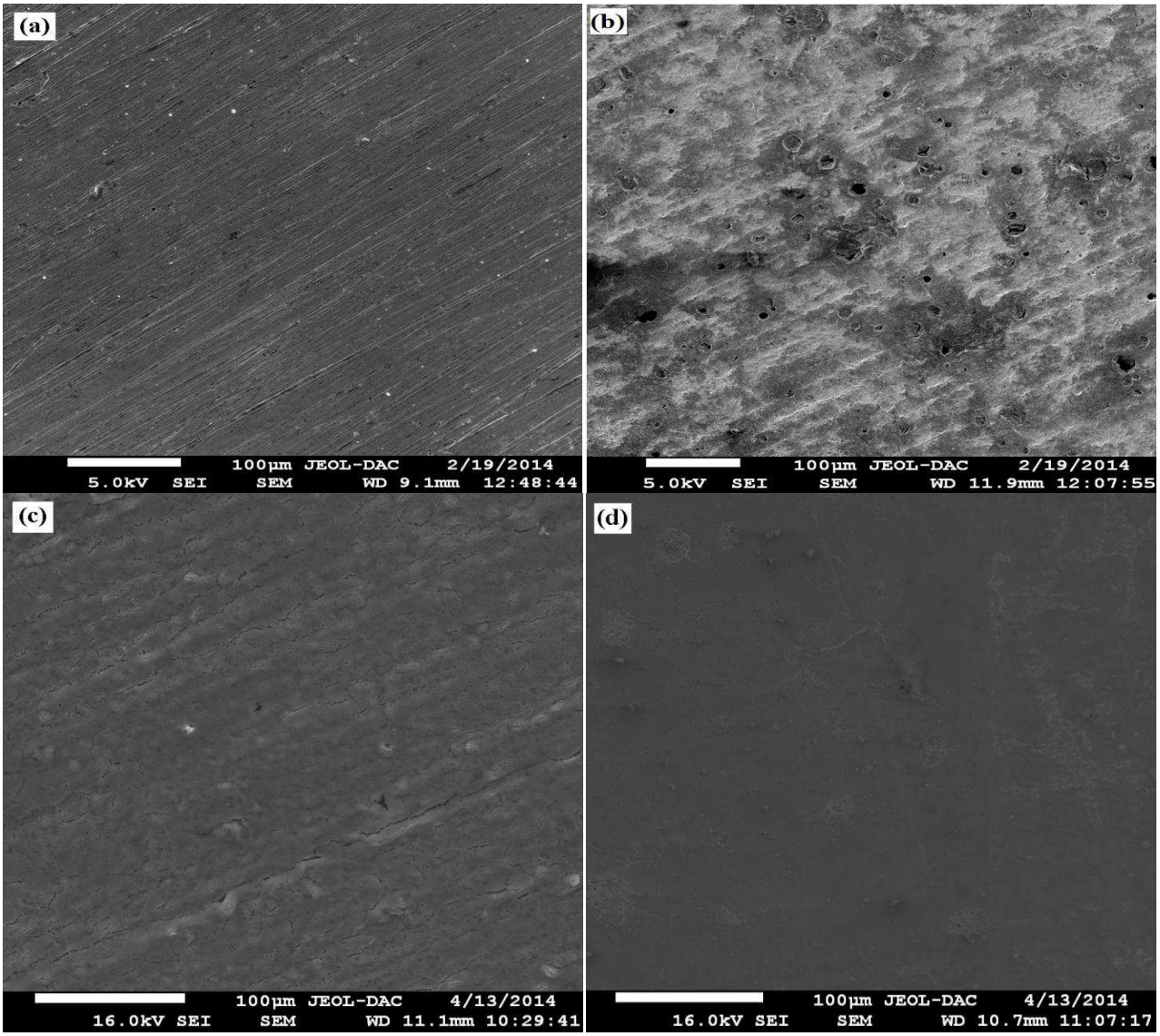


Figure III.37. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier doux X38 à température ambiante: avant l'immersion (a), après 24 heures d'immersion dans HCl (1M) (b), après 24 heures d'immersion dans HCl 1M en présence de **DBTDA** à $1x10^{-3}$ M (c), après 24 heures d'immersion dans HCl 1M en présence de **SB** à$1x10^{-3}$ M (d).

À partir de la figure III.37.a, il est clairement observé que la surface métallique avant l'immersion apparaît plus homogène et même les lignes de polissage peuvent même être observées. Toutefois, dans HCl 1M (figure III.37.b), la morphologie de la surface est strictement corrodée en absence d'inhibiteur. En présence des inhibiteurs **DBTDA** et **SB** (figure III.37.c, III.37.d), l'endommagement de la surface de l'acier doux est évidemment réduit. Cette observation prouve clairement que la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) peuvent présenter une bonne capacité inhibitrice sur la surface de l'acier doux. Les inhibiteurs peuvent former un film protecteur adsorbé sur la surface métallique, ce qui engendre une diminution du contact entre le métal et la solution d'acide chlorhydrique.

III.2.2. Etude théorique

III.2.2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les calculs de la chimie quantique (la chimie computationnelle ou la chimie théorique) ont une application potentielle à la conception et au développement des inhibiteurs organiques dans le domaine de la corrosion [56]. L'utilisation de ces méthodes de calcul est très importante dans l'étude de la corrélation entre la structure moléculaire et l'effet inhibiteur de la corrosion [57]. Ainsi; plusieurs publications ont intégré ces approches théoriques [22,27,32,37,44,45,58–62]. Récemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory, DFT) a été effectuée afin de déterminer le mécanisme d'adsorption à travers la relation entre la structure moléculaire de l'inhibiteur, le métal et le milieu agressif [42]. Dans le présent travail, les optimisations géométriques des inhibiteurs étudiés et les calculs de chimie quantique ont été effectués en phase gazeuse et aqueuse à l'état singulet de spin sans aucune contrainte de symétrie, en utilisant le programme de Gaussian-03 [63] à l'aide du programme de visualisation moléculaire GaussView [64]. Les géométries de toutes les molécules ont été optimisées en appliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle B3LYP (Becke de trois paramètres fonctionnels en combinaison avec la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr) [65,66]. La base étendue (6-31G (d,p)) a été utilisée [67]. Cette méthode de calcul est la plus populaire et convenable pour estimer les propriétés structurelles des inhibiteurs organiques.

Les paramètres de chimie computationnelle pour les molécules de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) tels que: l'énergie totale (E_{T}), l'énergie de le plus haut orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}) (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO), l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante (E_{LUMO}) (Lowest Unoccupied Molecular Orbital:

LUMO), le gap d'énergie ($\Delta E = E_{\mathrm{LUMO}} - E_{\mathrm{HOMO}}$), le moment dipolaire (μ), l'énergie d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), l'électronégativité (χ), la dureté globale (γ), la mollesse (σ), et la fraction d'électrons transférés entre la molécule inhibitrice et le fer (AN) ont été calculés et résumés dans le Tableau III.10.

Tableau III.10. Paramètres chimiques quantiques des molécules de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) en phase gazeuse et en phase aqueuse calculés en utilisant l'approche $\mathrm{DFT/B3LYP/6-31G\,(d,p)}$.

Paramètres	**SB**		**DBTDA**	
	Phase gazeuse	Phase aqueuse	Phase gazeuse	Phase aqueuse
E_{T} (a. u.)	-2150.85	-	-971.03	-
E_{HOMO} (eV)	-5.367	-6.829	-4.902	-5.116
E_{LUMO} (eV)	-1.777	-1.938	-0.756	-0.952
ΔE_{gap} (eV)	3.590	4.891	4.146	4.164
I (eV)	5.367	6.829	4.902	5.116
A (eV)	1.777	1.938	0.756	0.952
χ (eV)	3.572	4.384	2.829	3.034
γ (eV)	1.795	2.446	2.073	2.082
σ ($\mathrm{eV^{-1}}$)	0.557	0.409	0.482	0.480
ΔN	0.955	0.535	1.006	0.953
μ (D)*	4.031	4.933	3.573	4.672

I* Le moment dipolaire est exprimé en coulomb. Mètre (C m) mais en exprime souvent aussi en debye (D), le facteur de conversion est alors: $1\mathrm{D} = 3.33564\mathrm{x}10^{-30}$ C m.

L'énergie d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) sont définies comme suit:

$$I \simeq -E_{\mathrm{HOMO}} \qquad \text{(III.14)}$$

$$A \simeq -E_{\mathrm{LUMO}} \qquad \text{(III.15)}$$

Puis l'électronégativité absolue (χ) et la dureté globale (γ) des molécules des inhibiteurs testés sont calculées de la manière suivante [68]:

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad \text{(III.16)}$$

$$\gamma = \frac{I-A}{2} \quad \text{(III.17)}$$

La mollesse (σ) est l'inverse de la dureté globale [69]:

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \quad \text{(III.18)}$$

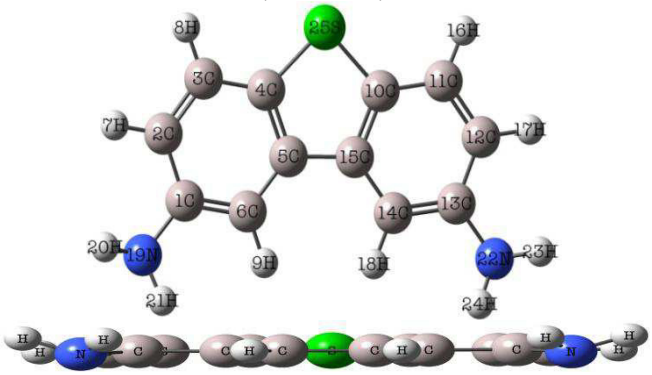
La fraction d'électrons transférés (ΔN) peut être exprimée par l'équation suivante [70,71]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\gamma_{Fe} + \gamma_{inh})} \quad \text{(III.19)}$$

où χ_{Fe} et χ_{inh} indiquent respectivement les électronégativités absolues des atomes de fer et des molécules de l'inhibiteur, γ_{Fe} et γ_{inh} sont respectivement la dureté globale du fer et de l'inhibiteur. La valeur théorique de $\chi_{Fe} = 7$ eV et $\gamma_{Fe} = 0$, en supposant que pour une vrac métallique $I = A$, car elles sont plus douces que les atomes métalliques neutres [69,72].

Les résultats de la chimie quantique des molécules optimisées de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d,p) tels que: La structure moléculaire optimisée, la carte de contour du potentiel électrostatique avec les charges de Mulliken, la surface totale de la densité d'électrons cartographiée avec un potentiel électrostatique et la distribution de la densité électronique des orbitales moléculaires frontières (OMF) sont présentées respectivement sur les figures III.38-III.41

(**DBTDA**)



(**SB**)

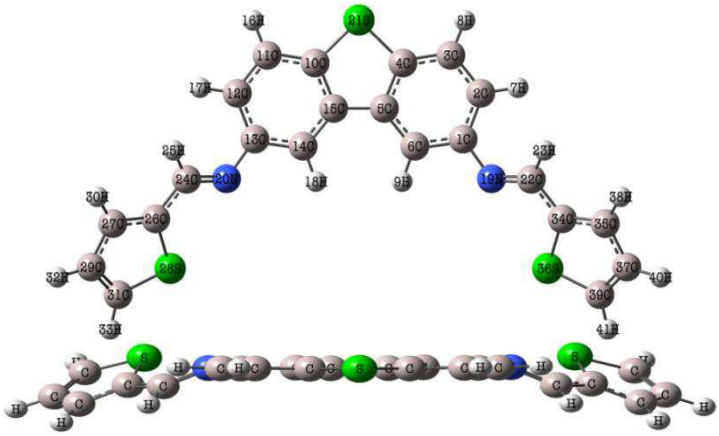
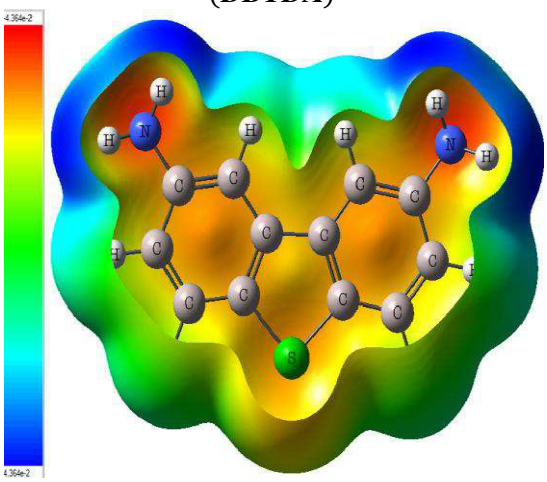


Figure III.38. La structure moléculaire optimisée par DFT/B3LYP/6-31G (d,p) des inhibiteurs **DBTDA** et **SB**

On peut voir d'après la figure III.38 que les deux molécules de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) présentent une structure presque plane. Cette forme de structure moléculaire peut être en faveur de la plus grande zone de contact lorsque la molécule est adsorbée sur la surface de l'acier doux avec un angle presque 0° de contact. Le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) est un facteur très utile pour connaître les sites pour l'attaque électrophile et les sites pour les réactions nucléophiles et il est lié à la densité électronique [73]. Les régions négatives (rouges) de potentiel électrostatique moléculaire sont liées à la réactivité nucléophile et les régions positives (bleues) sont liées à la réactivité électrophile. D'après les figures III.39 et III.40, il est clair que les régions les plus riches en électrons sont principalement

localisées autour des hétéroatomes et des liaisons conjuguées ce qui favorise la formation d'un chélate sur la surface de l'acier doux par transfert des électrons de groupements thiophène à l'orbitale "d" de l'atome de fer et la formation d'une liaison covalente de coordination grâce à l'adsorption chimique des inhibiteurs **DBTDA** et **SB**. De cette manière, l'acier doux qui agit comme un électrophile est susceptible d'attirer des sites chargés négativement des molécules de l'inhibiteur, et les centres nucléophiles des molécules inhibitrices sont normalement des hétéroatomes, des groupes fonctionnels électronégatifs et/ou des électrons π des liaisons conjuguées, qui sont facilement disponibles pour former des liaisons chimiques [74].

(**DBTDA**)



(**SB**)

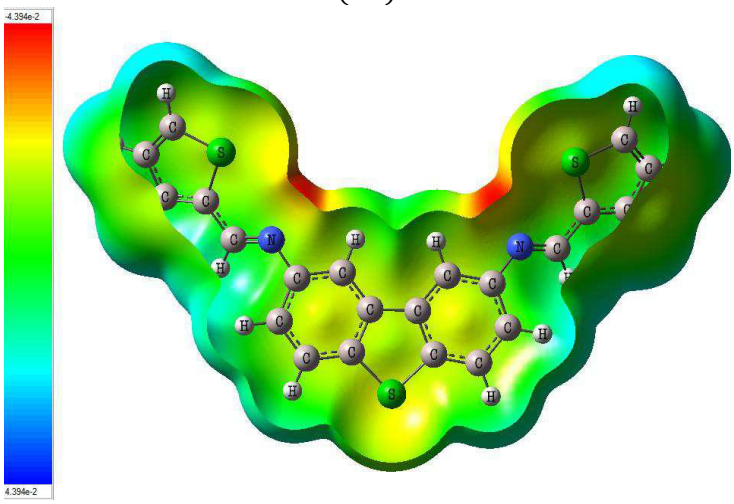
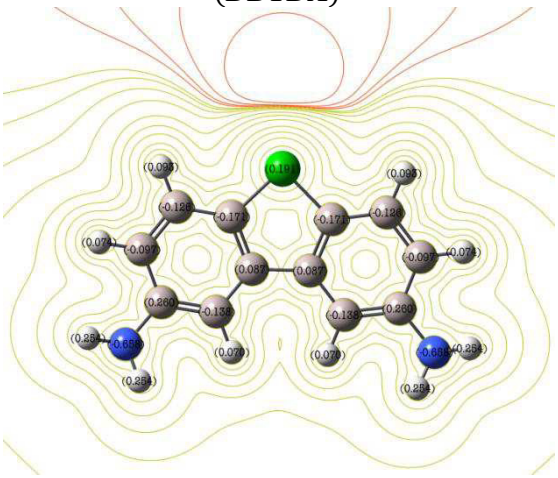


Figure III.39. La surface totale de la densité d'électrons cartographiée avec le potentiel électrostatique, optimisée à laide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d,p).

(DBTDA)



(SB)

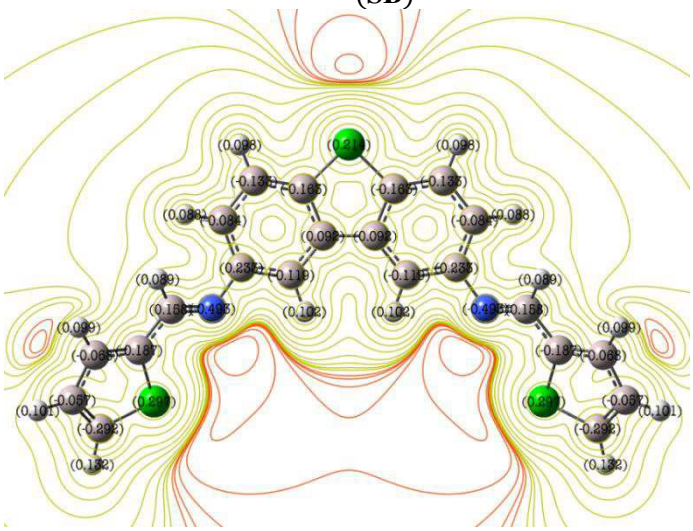


Figure III.40. La carte de contour du potentiel électrostatique avec les charges de Mulliken des inhibiteurs **DBTDA** et **SB**, optimisée à laide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d,p).

La réactivité moléculaire globale peut être étudiée selon la théorie de Fukui des orbitales moléculaires frontières (OMF) en termes d'interaction entre le plus haut orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire vacante (LUMO) [58]. La théorie d'OMF est utile pour la prédiction des centres d'adsorption des molécules de l'inhibiteur responsable de l'interaction avec les atomes de la surface métallique. En effet, selon cette approche, la réactivité chimique résulte de l'interaction entre les orbitales HOMO et LUMO des espèces réactives [75]. L'énergie HOMO est généralement associée à la capacité d'une molécule à donner des électrons. Par conséquent, Une grande valeur de E_{HOMO} peut faciliter nettement la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces acceptrices d'électrons possédant des orbitales moléculaires vacantes avec un niveau énergétique très faible et donc une bonne efficacité

inhibitrice [76,77]. En revanche, l'énergie de la LUMO indique la capacité d'une molécule à accepter des électrons, la valeur faible de E_{LUMO} peut montrer aussi que la molécule peut certainement accepter des électrons [29,77,78]. Les bons inhibiteurs sont ceux qui offrent non seulement des électrons à l'orbitale "d" inoccupé de l'atome du métal, mais aussi ont une bonne tendance à accepter et accueillir des électrons dans leurs orbitales inoccupés [79].

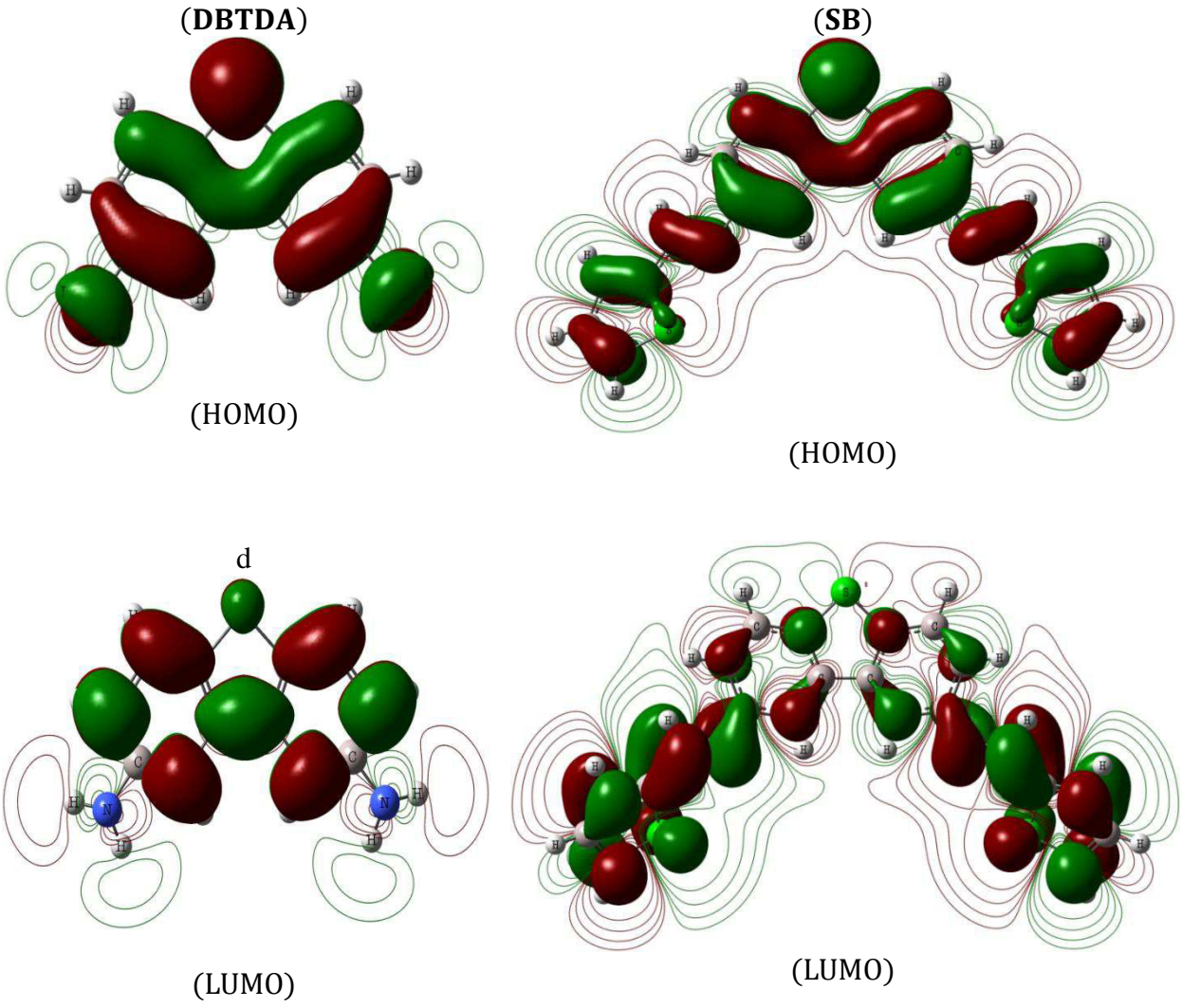


Figure III.41. Répartition de la densité électronique HOMO et LUMO des molécules de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6 − 31G (d, p).

D'après la figure III.41, il est clair que l'emplacement de l'HOMO dans les molécules de la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) est distribué principalement autour des hétéroatomes et des cycles aromatiques, indiquant les sites préférés pour l'attaque électrophile

par des cations métalliques sur les atomes d'azote et de soufre [80]. En outre, la densité de la LUMO est située surtout autour des liaisons conjuguées dans les deux inhibiteurs, ce qui indique que les sites actifs préférés pour accepter des électrons sont principalement situés dans ces régions.

À partir du tableau III.10, E_{LUMO} des deux inhibiteurs suivent l'ordre: **DBTDA > SB**, ce qui est en bonne corrélation avec l'efficacité inhibitrice obtenue expérimentalement. Par contre, la séquence de la E_{HOMO} n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux, ce qui indique qu'il y a une nature complexe des interactions intervenant dans le processus d'inhibition de la corrosion [81].

On sait aussi que la différence, ΔE_{gap} ($E_{\mathrm{LUMO}} - E_{\mathrm{HOMO}}$) est l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron dans une molécule, qui est généralement très important pour décrire la réactivité moléculaire statique. De cette façon, une valeur faible de ΔE_{gap} peut se traduire par une efficacité inhibitrice importante [61,62]. Dans notre étude, ΔE_{gap} de **SB** (3,59 eV) est inferieur à ΔE_{gap}de **DBTDA** (4.146 eV) (tableau III.10), ce qui facilite son adsorption à la surface métallique en augmentant son efficacité inhibitrice.

Le moment dipolaire (μ) est un autre paramètre chimique quantique important pour déterminer l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs organiques, et l'un des propriétés qui sont plus traditionnellement utilisées pour discuter et rationaliser la structure et la réactivité de nombreux systèmes chimiques. Le moment dipolaire est une mesure de la polarité de liaison pour les molécules, il est lié à la distribution des électrons dans la structure moléculaire [82,83]. La valeur élevée de μ favorise plus l'accumulation des molécules de l'inhibiteur sur la surface métallique par la force électronique et se traduit par une efficacité inhibitrice importante [84]. Dans ce travail, le moment dipolaire est 4.03 D pour **SB** et 3.57 D pour **DBTDA** (tableau III.10), qui est plus élevé que μ_{H_2O} (1.88 D), ce qui indique probablement d'une part une forte interaction dipôle-dipôle entre les molécules de l'inhibiteur lui même, et d'autre part, entre l'inhibiteur et la surface métallique. Notablement, μ (**SB**) > μ (**DBTDA**), ce qui montre la forte adsorption de **SB** sur la surface de l'acier par rapport à **DBTDA**.

La fraction d'électrons transférés (ΔN) de l'inhibiteur à la surface de l'acier doux est également calculée en utilisant une valeur théorique de fer ($\chi_{\mathrm{Fe}} = 7$ eV et $\gamma_{\mathrm{Fe}} = 0$). Les valeurs de ΔN sont reliées à l'efficacité inhibitrice résultante de don d'électrons. Selon Lukovits et al. [71], si $\Delta N < 3.6$, l'efficacité inhibitrice augmente avec la capacité du donneur d'électrons à la

surface du métal. Dans cette étude, les deux inhibiteurs testés présentent des valeurs de $\Delta N <$ 3,6 (tableau III.10) et par conséquent les molécules d'inhibiteurs sont des donneurs d'électrons et la surface de fer est un accepteur.

En outre, le paramètre d'électronégativité (χ) est lié au potentiel chimique, et la valeur élevée de χ indique une meilleure performance inhibitrice [69]. D'autre part, la dureté globale (γ) est égale à $\Delta E_{\text{gap}}/2$, et les valeurs faibles de γ signifient plus de polarisabilité et d'efficacité inhibitrice. Le facteur de la mollesse (σ), est réciproque à γ. Dans la présente étude, l'efficacité de l'inhibition suit l'ordre: **SB> DBTDA**, Ce qui montre qu'il y'a une bonne corrélation entre l'efficacité inhibitrice et les paramètres de χ, γ et σ.

L'utilisation de l'analyse de la charge de Mulliken pour identifier les centres d'adsorption d'inhibiteurs a été largement rapportée, elle est principalement employée pour identifier la répartition de la charge sur l'ensemble du squelette de la molécule [85,76]. La charge de Mulliken est liée directement aux propriétés vibrationnelles de la molécule et quantifie l'état des charges électroniques de la structure sous déplacements atomiques. Il est connu que l'hétéroatome chargé plus négativement à une capacité d'adsorption de type donneur-accepteur plus grande sur la surface métallique. Les distributions de la charge de Mulliken des composés étudiés ont été calculées et sont regroupées dans le tableau III.11. L'inspection de ces résultats montre que l'azote et quelques atomes de carbone des cycles thiophène et benzène dans les inhibiteurs testés ont des charges négatives avec une densité électronique élevée. Ces atomes sont des centres actifs qui ont une forte capacité pour se lier à la surface métallique.

L'analyse d'orbitale de la liaison naturelle (Natural Bond Orbital; NBO) développée par Weinhold et all. fournit des informations utiles pour l'étude des liaisons intra et intermoléculaires [86] et l'interaction entre les liaisons [87–89]. Elle fournit également une base pratique pour examiner le transfert de charge ou l'interaction entre les liaisons conjuguées dans les systèmes moléculaires. Afin d'étudier les interactions entre les orbitales remplies d'un sous-système et orbitales vacantes d'un autre système, les valeurs de NBO pour la diamine **DBTDA** et sa base de Schiff **SB** sont calculées et classées dans le tableau III.11. L'azote et certains atomes de carbone des cycles du thiophène et du benzène de **DBTDA** et **SB** ont des charges négatives montrant qu'elles sont les sites les plus favorisés pour la liaison à la surface de l'acier doux par des électrons donneurs. Cependant, les atomes de soufre (chargés positivement) peuvent respectivement donner et recevoir les électrons à partir du métal.

Tableau III.11. Les charges de Mulliken et de NBO des différents atomes présents dans la diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**).

SB			**DBTDA**		
Atome	Charge de Mulliken	Charge de NBO	Atome	Charge de Mulliken	Charge de NBO
C1	0.233	0.127	C1	0.260	0.166
C2	-0.084	-0.251	C2	-0.097	-0.273
C3	-0.133	-0.237	C3	-0.126	-0.227
C4	-0.163	-0.190	C4	-0.171	-0.209
C5	0.092	-0.064	C5	0.087	-0.053
C6	-0.119	-0.196	C6	-0.138	-0.262
H7	0.088	0.242	H7	0.074	0.235
H8	0.098	0.249	H8	0.093	0.246
H9	0.102	0.253	H9	0.070	0.230
C10	-0.163	-0.190	C10	-0.171	-0.209
C11	-0.133	-0.237	C11	-0.126	-0.227
C12	-0.084	-0.251	C12	-0.097	-0.273
C13	0.233	0.127	C13	0.260	0.166
C14	-0.119	-0.196	C14	-0.138	-0.262
C15	0.092	-0.064	C15	0.087	-0.053
H16	0.098	0.249	H16	0.093	0.246
H17	0.088	0.242	H17	0.074	0.235
H18	0.102	0.253	H18	0.070	0.230
N19	-0.493	-0.446	N19	-0.658	-0.848
N20	-0.493	-0.446	H20	0.254	0.399
C22	0.158	0.081	H21	0.254	0.399
H23	0.084	0.197	N22	-0.658	-0.848
C24	0.158	0.081	H23	0.254	0.399
H25	0.089	0.197	H24	0.254	0.399
C26	-0.187	-0.280	S25	0.191	0.391
C27	-0.068	-0.240			
S28	0.297	0.447			
C29	-0.057	-0.288			
H30	0.099	0.250			
C31	-0.292	-0.427			
H32	0.101	0.252			
H33	0.132	0.263			
C34	-0.187	-0.280			
C35	-0.068	-0.240			
S36	0.297	0.447			
C37	-0.057	-0.288			
H38	0.099	0.250			
C39	-0.292	-0.427			
H40	0.101	0.252			
H41	0.132	0.263			

III.2.2.2. Simulations de dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées pour étudier le comportement d'adsorption des inhibiteurs **DBTDA** et **SB** sur la surface de Fe (1 1 0). Parmi les trois types de

surface de fer; (Fe (1 1 0), Fe (1 1 1) et Fe (1 0 0), les deux dernières ont des structures relativement ouvertes tandis que la surface Fe (1 1 0) a une forme plus stable avec une densité tassée [90,91].

Les simulations de dynamique moléculaire de l'interaction entre les molécules des inhibiteurs testés et la surface de Fe (1 1 0) ont été effectuées en utilisant le logiciel; 'Materiels Studio 7.0' développé par Accelrys, Inc. [92]. Le processus de simulation a été réalisé dans une boîte en trois dimensions (17.198 Å × 17.198 Å × 17.198 Å) avec des conditions aux limites périodiques pour modéliser la partie représentative de l'interface dépourvue de tous les effets limites arbitraires. Avant la simulation, le plan Fe (1 1 0) a été d'abord clivé à partir du cristal de fer, la surface a été ensuite optimisée au minimum d'énergie. Le plan Fe (1 1 0) a été ensuite élargi de sorte qu'une super cellule appropriée pourrait être fabriquée. Après cela, une plaque de vide de 15 Å d'épaisseur a été construite au-dessus du plan Fe (1 1 0). En même temps, les molécules de **DBTDA** et **SB** ont également été construites et optimisées. Finalement, l'adsorption des molécules des inhibiteurs testés sur la surface de Fe (1 1 0) a été simulée à 298 K, contrôlée par le thermostat d'Andersen, dans l'ensemble de NVT avec un pas de temps de 0.1 fs et un temps de simulation de 15 ps en utilisant un champ de force adapté. Lorsque la température, l'énergie du système contenant la surface Fe (1 1 0) et les molécules étudiées atteignent un équilibre, les valeurs de E_{total}, E_{surface} et $E_{\text{Inhibiteur}}$ ont été calculées. Par conséquent, l'énergie d'interaction (d'adsorption) entre la molécule d'inhibiteur et la surface Fe (1 1 0) de l'acier doux X38 a été calculée selon l'équation suivante [93,94]:

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - (E_{\text{surface}} - E_{\text{Inhibiteur}}) \qquad \text{(III.20)}$$

où E_{total} est l'énergie totale du cristal de fer avec la molécule d'inhibiteur adsorbée, E_{surface} et $E_{\text{Inhibiteur}}$ sont respectivement l'énergie du cristal de fer et l'énergie de la molécule libre d'inhibiteur. L'énergie de liaison est la valeur négative de l'énergie d'interaction: $E_{\text{liaison}} = -E\text{interaction}$.

L'énergie totale est définie comme la somme des énergies des molécules adsorbées à savoir l'énergie d'adsorption rigide et l'énergie de déformation. Dans cette étude, l'énergie d'adsorption (en kcal mol^{-1}) présente l'énergie libérée (ou nécessaire) lorsque les molécules détendues d'inhibiteur sont adsorbées sur la surface métallique [95].

Les contacts entre les molécules d'inhibiteurs et la surface de fer, ainsi que les meilleures configurations d'adsorption pour ces composés sont représentés sur la figure III.42, et les paramètres de simulation sont indiqués dans le tableau III.12.

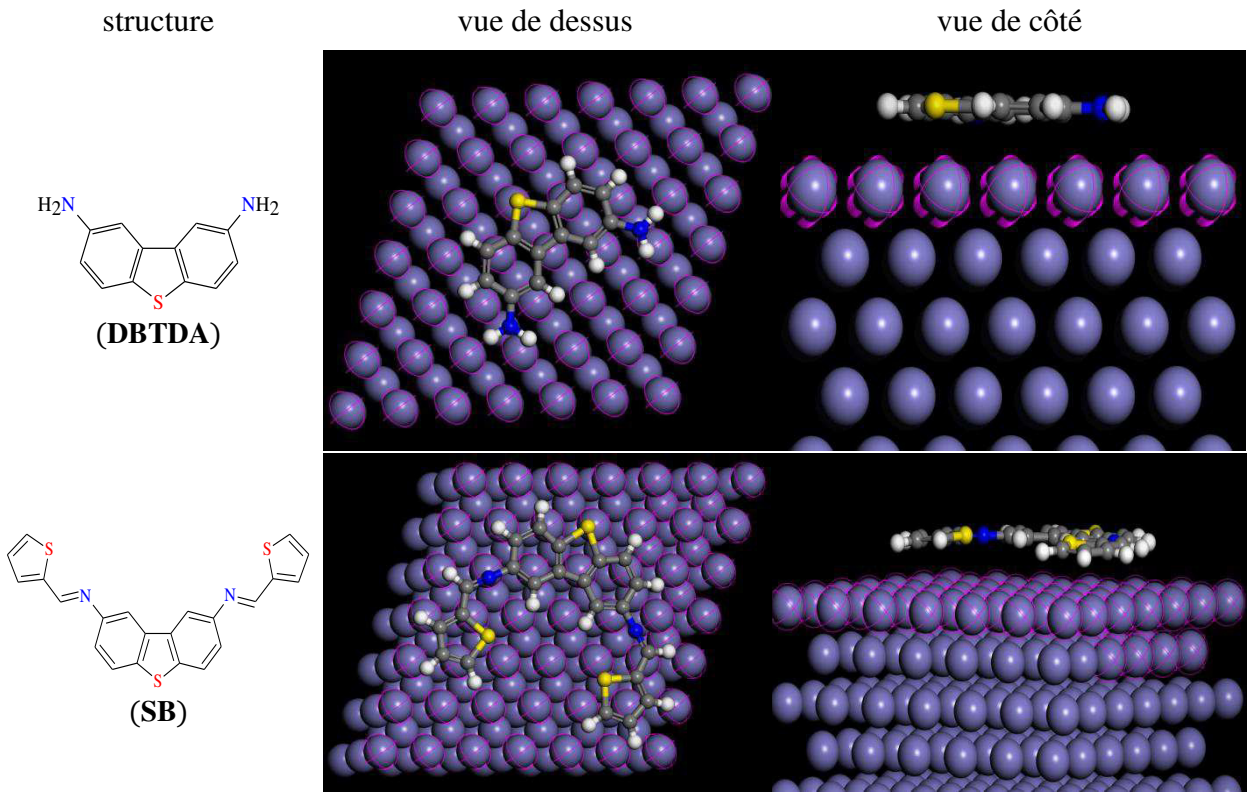


figure III.42. Configurations d'équilibre de l'adsorption effectuées pour les inhibiteurs **DBTDA** et **SB** sur la surface Fe (1 1 0) obtenues à partir des simulations de dynamique moléculaire.

D'après la figure III.42, il est clair que les deux molécules étudiées (**DBTDA** et **SB**) sont adsorbées à la surface de l'acier avec une orientation à proximité plat. D'après l'étude de chimie quantique, les atomes de soufre et les atomes d'azote des molécules testées peuvent donner des électrons à l'orbitale "d" inoccupée de fer pour former des liaisons de coordination alors que les orbitales des électrons π des cycles aromatiques peuvent accepter les électrons de l'orbitale "d" de fer pour former des liaisons de coordination. C'est ainsi que les deux molécules s'adsorbent d'une manière plane formant une couche protectrice sur la surface Fe (1 1 0). L'amplitude de l'énergie de liaison est une indication de la stabilité du système d'adsorption. La valeur positive et élevée de l'énergie de liaison indique que les inhibiteurs s'adsorbent plus facilement sur la surface de l'acier doux [39,81]. D'après le tableau III.12, les énergies de liaison des systèmes d'adsorption sont respectivement 100,03 kcal mol^{-1} pour le **DBTDA** et 714,07 kcal mol^{-1} Pour

SB, montrant que le système d'adsorption de **SB** est plus stable, et présente une efficacité inhibitrice supérieur par rapport à **DBTDA**.

Tableau III.12. Les descripteurs obtenus à partir de calculs de dynamique moléculaire.

Paramètres (kcal mol^{-1})	System	
	DBTDA-Fe (1 1 0)	**SB**-Fe (1 1 0)
Énergie totale	-11.3502	-27.4887
Énergie d'adsorption	-100.0253	-714.0695
Énergie d'adsorption rigide	-5.5761	-201.6923
Énergie de déformation	-94.4492	-512.3773
Énergie de liaison	100.0253	714.0695

Un accord satisfaisant a été trouvé entre les données calculées et les résultats expérimentaux.

III.3. Conclusion

Les deux nouveaux composés hétérocycliques à savoir la diamine **DBTDA** et sa base de Schiff correspondante **SB** ont été synthétisés, et leurs structures moléculaires ont été caractérisées en utilisant l'analyse élémentaire, UV-vis, FT-IR, RMN ^{1}H, RMN ^{13}C et R-X. L'efficacité inhibitrice de ces dérivés vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 dans le milieu HCl 1M a été étudiée par la gravimétrie, les courbes de polarisation potentiodynamique (PP), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB) et les calculs des paramètres chimiques quantiques à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G(d, p).

D'après les résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être tirées:

1. La diamine **DBTDA** et la base de Schiff **SB** agissent comme de bons inhibiteurs de corrosion de l'acier doux dans la solution de HCl 1M. Leurs efficacités inhibitrices augmentent avec la concentration en inhibiteur selon l'ordre: **SB > DBTDA**, et atteignent une valeur de 89,10 % pour **DBTDA** et 92,95 % pour **SB** à $1x10^{-3}$ M.
2. Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que **DBTDA** et **SB** agissent comme inhibiteurs de type mixte (anodique et cathodique), sans modification du mécanisme d'évolution de l'hydrogène et s'adsorbent selon l'isotherme de Langmuir.

3. Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique se présentent sous forme d'une boucle capacitive individuelle. L'addition de ces inhibiteurs à la solution de HCl 1 M augmente la résistance de transfert de charge, tandis qu'elle réduit la capacité de la double couche. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique.
4. L'étude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température ce qui confirme que l'adsorption des composés **DBTDA** et **SB** à la surface se fait par une adsorption intermédiaire entre la physisorption et la chimisorption.
5. Les résultats obtenus par les mesures gravimétriques et les techniques électrochimiques sont en bon accord.
6. L'étude de la morphologie de la surface de l'acier doux X38 par MEB montre l'existence d'un dépôt adhérent et compact qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal.
7. Les distributions de la densité des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) indiquent que les dérivés étudiés s'adsorbent sur la surface métallique à travers les centres actifs des atomes de l'azote et de soufre et les électrons π des cycles aromatiques et de thiophène. La meilleure efficacité inhibitrice de **SB** par rapport à **DBTDA** a été expliquée en se basant sur les paramètres chimiques quantiques de $E_{\mathrm{LUMO}}, E_{\mathrm{HOMO}}, \Delta E, \mu, \chi, \gamma, \sigma$ et ΔN.
8. Les résultats de la simulation de dynamique moléculaire montrent que les molécules des inhibiteurs testés s'adsorbent sur la surface du fer d'une manière plane, et l'énergie de liaison entre **SB** et le surface métallique est le plus élevé parmi les deux systèmes inhibiteur-fer étudiés.
9. Les calculs théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux; ils montrent que ces deux dérivés hétérocycliques ont des structures moléculaires intéressantes pour inhiber le processus corrosif.

Références bibliographiques

[1] A. Ghames, T. Douadi, D. Haffar, S. Chafaa, M. Allain, M.A. Khan, G.M. Bouet, Polyhedron 25 (2006) 3201–3208.

[2] I. Kaabi, D. Haffar, T. Douadi, S. Chafaa, M. Allain, M.A. Khan, G.M. Bouet, Transit. Metal. Chem. 32 (2007) 666–673.

[3] Y.P. Cai, C.Y. Su, A.W. Xu, B.S. Kang, Y.X. Tong, H.Q. Liu, S. Jie, Polyhedron 20 (2001) 657–662.

[4] F. Averseng, P.G. Lacroix, I. Malfant, N. Périssé, Inorg. Chem. 40 (2001) 3797–3804.

[5] P.E. Aranha, S. Romera, L.A. Ramos, E.R. Dockal, E.T.G. Cavalheiro, Thermochim. Acta 453 (2007) 9–13.

[6] J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Ed Dunod, Paris (1997).

[7] G. Alpaslan, M. Macit, Spectrochim. Acta Part A 121 (2014) 372–380.

[8] M. Al-Noaimi, R.J. Crutchley, M. Al-Damen, A.M. Rawashdeh, M.A. Khanfar, K. Seppelt, Polyhedron 30 (2011) 2075–2082.

[9] L.N. Pauling. The nature of the chemical bond. Cornell University Press, Ithaca, NY. (1939).

[10] G.R. Desiraju, Perspective in Supramolecular Chemistry, Crystal Design: Structure and Function, John Wiley &Sons, Ltd. 7 (2003) 5–6.

[11] S. Goswami, V.K. Gupta, D.I. Brahmbhatt, U.R. Pandya, J. Chem. Crystallogr. 37 (2007) 213–217.

[12] X.S. Tan, J. Chen, Z.N. Chen, P.J. Zheng, W.X. Tang, Inorg. Chim. Acta 234 (1995) 27–33.

[13] M.M.H. Khalil, M.M. Aboaly, R.M. Ramadan. Spectrochim. Acta A 61 (2005) 157–16.

[14] E. Brillas, R. Oliver, F. Estrany, E. Rodriguez, S. Tejero. Electrochim. Acta 47 (2002) 1623–1631.

[15] A. Aytaç, J. Mater. Sci. 45 (2010) 6812–6818.

[16] K.C. Emregül, O. Atakol, Mater. Chem. Phys. 83 (2004) 373–379.

[17] R. Hasanov, M. Sadıkoğlu, S. Bilgic, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 3913–3921.

[18] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 382–392.

[19] M. Abdallah, Corros. Sci. 44 (2002) 717–728.

[20] R. Solmaz, Corros. Sci. 79 (2014) 169–176.

[21] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berradaa, M. Charrouf, A. Bennamara, H. Hannache, Desalination 237 (2009) 175–189.

[22] M.A. Hegazy, Corros. Sci. 51 (2009) 2610–2618.

[23] X. Li, S. Deng, X. Xie, Corros. Sci. 81 (2014) 162–175.

[24] S.A. Umoren, Y. Li, F.H. Wang, Corros. Sci. 52 (2010) 1777–1786.

[25] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Electrochim. Acta 54 (2009) 1881–1887.

[26] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, Mater. Chem. Phys. 119 (2010) 330–336

[27] M. Lebrini, M. Lagrenee, M. Traisnel, L. Gengembre, H. Vezin, F. Bentiss, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 9267– 9276.

[28] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, Benzimidazole, Corros. Sci. 51 (2009) 1836–1843.

[29] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengenbre, Y. Harek, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 6130–6139.

[30] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M.K. Awad, M. Rezk, Corros. Sci. 81 (2014) 54–64

[31] M. Mahdavian, S. Ashhari, Electrochim. Acta 55 (2010) 1720–1724.

[32] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y. Chen, Corros. Sci. 78 (2014) 260–268.

[33] X. Li, X. Xie, S. Deng, G. Du, Corros. Sci. 87 (2014) 27–39

[34] M. Hosseini, S.F.L. Mertens, M. Ghorbani, M.R. Arshadi, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 800–808.

[35] V.P. Singh, P. Singh, A.K. Singh, Inorg. Chim. Acta 379 (2011) 56–63.

[36] H. Bentrah, Y. Rahali, A. Chala, Corros. Sci. 82 (2014) 426–431.

[37] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Corros. Sci. 52 (2010) 198–204.

[38] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, Corros. Sci. 51 (2009) 1073–1082.

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

[40] A. Anejjar, A. Zarrouk, R. Salghi, H. Zarrok, D. Ben Hmamou, B. Hammouti, B. Elmahi, S.S. Al-Deyab, J. Mater. Environ. Sci. 4 (2013) 583–592.

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

[42] K.R. Ansari, M.A. Quraishi, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 2819–2829.

[43] X. Li, S. Deng, H. Fu, Corros. Sci. 53 (2011) 302–309.

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

[45] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Corros. Sci. 52 (2010) 3033–3041.

[46] G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris, Corros. Sci. 76 (2013) 206–218.

[47] A.M. Badiea, K.N. Mohana, Corros. Sci. 51 (2009) 2231–2241.

[48] S. Ghareba, S. Omanovic, Electrochim. Acta 56 (2011) 3890–3898.

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

[50] G. Avci, Mater. Chem. Phys. 112 (2008) 234–238.

[51] M.A. Hegazy, M.F. Zaky, Corros. Sci. 52 (2010) 1333–1341.

[52] M. Bobina, A. Kellenberger, J.P. Millet, C. Muntean, N. Vaszilcsim, Corros. Sci. 69 (2013) 389–395.

[53] D.K. Yadav, D.S. Chauhan, I. Ahamad, M.A. Quraishi, RSC Adv. 3 (2013) 632–646.

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

[55] S.F. Mertens, C. Xhoffer, B.C. De cooman, E. Temmerman, Corrosion 53 (1997) 381–388.

[56] K.F. Khaled, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 1811–1818.

[57] H. Ma, S. Chen, Z. Liu, Y. Sun, J. Mol. Struct. Theochem. 774 (2006) 19–22.

[58] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Touir, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, Corros. Sci. 80 (2014) 442–452.

[59] C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, Corros. Sci. 67 (2013) 281–291.

[60] A.M. Al-Sabagh, N.M. Nasser, A.A. Farag, M.A. Migahed, A.M.F. Eissa, T. Mahmoud, Egypt. J. Pet. 22 (2013) 101–116.

[61] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Corros. Sci. 79 (2014) 50–58.

[62] T. Ghailane, R.A. Balkhmima, R. Ghailane, A. Souizi, R. Touir, M. Ebn Touhami, K. Marakchi, N. Komiha, Corros. Sci. 76 (2013) 317–324.

[63] Gaussian 03, Revision B.03, M.J. Frisch et all, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).

[64] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, (2007).

[65] P. Geerlings, F.D. Proft, W. Langenaeker, Chem. Rev. 103 (2003) 1793–1873.

[66] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785–789.

[67] G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, J. Chem. Phys. 89 (1988) 2193–2218.

[68] V.S. Sastri, J.R, Corrosion 53 (1997) 671–678.

[69] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A.T. Benjelloun, M. Ebn Touhami, Corros. Sci. 68 (2013) 223–230.

[70] K.F. Khaled, Mater. Chem. Phys. 112 (2008) 104–111.

[71] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, Corrosion 57 (2001) 3–8.

[72] R.G. Pearson, Inorg. Chem. 27 (1988) 734–740.

[73] N. Okulik, A.H. Jubert, Internet Electron. J. Mol. Des. 4 (2005) 17–30.

[74] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, Corros. Sci. 73 (2013) 281–291.

[75] A.Y. Musa, A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, A.B. Rohoma, H. Mesmari, J. Mol. Struct. 969 (2010) 233–237.

[76] M. Özcan, İ. Dehri, M. Erbil, Appl. Surf. Sci. 236 (2004) 155–164.

[77] M. Touil, Thèse doctorat ès-sciences, université ibn tofail de kenitra, Kenitra (2012).

[78] L. Herrag, B. Hammouti, A. Aouniti, S. El Kadiri, R. Touzani. Acta Chim. Slov. 54 (2007) 419–423.

[79] S.E. Nataraja, T.V. Venkatesha, H.C. Tandon, B.S. Shylesha, Corros. Sci. 53 (2011) 4109–4117.

[80] K.F. Khaled, Corros. Sci. 52 (2010) 2905–2916.

[81] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, Corros. Sci. 61 (2012) 1–9.

[82] N.O. Eddy, B.I. Ita, J. Mol. Model. 17 (2011) 359–376.

[83] E.S.H. El Ashry, A. El Nemr, S.A. Esawy, S. Ragab, Electrochim. Acta 51 (2006) 3957–3968.

[84] M.A. Quraishi, R. Sardar, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 425–431.

[85] N.O. Obi-Egbedi, K.E. Essien, I.B. Obot, E.E. Ebenso, Int. J. Electrochem. Sci. 6 (2011) 913–930.

[86] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI (2001).

[87] M. Snehalatha, C. Ravikumar, I.H. Joe, N. Sekar, V.S. Jayakumar, Spectrochim. Acta A 72 (2009) 654–662.

[88] N.R. Kestner, J.E. Combariza, Rev. Comput. Chem. 13 (1999) 99–132.

[89] S. Filipuzzi, P.S. Pregosin, M.J. Calhorda, P.J. Costa, Organometallics 27 (2008) 2949–2958.

[90] J. Zhou, S. Chen, L. Zhang, Y. Feng, H. Zhai, J. Electroanal. Chem. 612 (2008) 257–268.

[91] K.F. Khaled, Electrochim. Acta 53 (2008) 3484–3492.

[92] Materials Studio, version 7.0, Accelrys Inc., San Diego, USA, 2013.

[93] Y. Tang, X. Yang, W. Yang, R. Wana, Y. Chen, X. Yin, Corros. Sci. 52 (2010) 1801–1808.

[94] S. Xie, Z. Liu, G. Han, W. Li, J. Liu, Z. Chen. Comput. Theor. Chem. 1063 (2015) 50–62.

[95] K.F. Khaled, Electrochim. Acta 54 (2009) 4345–4352.

CHAPITRE IV

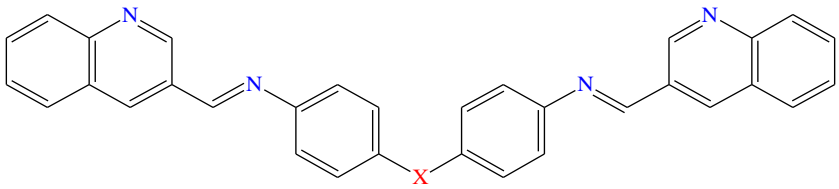
Effet anticorrosif d'une nouvelle série base de Schiff de la famille quinoléine sur l'acier doux X38 en milieu HCl 1M

Effet anti corrosif d'une nouvelle série de bases de Schiff de la famille quinoléine sur l'acier doux X38 en milieu HCl 1M

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude de l'effet anti corrosif d'une nouvelle série de bases de Schiff hétérocycliques de la famille quinoléine sur la corrosion de l'acier doux X38 en milieu acide chlorhydrique 1M. Cette étude a été évaluée en utilisant plusieurs techniques telles que les courbes de polarisation en mode potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, la microscopie électronique à balayage (MEB). Pour consolider les résultats expérimentaux, une étude théorique basée sur les théories de la densité fonctionnelle à l'aide de l'approche DFT/ B3LYP/6 − 31G(d, p) et les simulations de la dynamique moléculaire a été réalisée.

IV.1. Synthèse et caractérisation des bases de Schiff tétradentâtes L_1, L_2 et L_3.

Pour étudier en détail l'influence de la nature du pont X sur les diamines aromatiques, trois bases de Schiff tétradentâtes ont été synthétisées (figure IV.1).



X : -O- (**L_1**), -S- (**L_2**) et -CH_2- (**L_3**)

Figure IV.1. Structures moléculaires des bases de Schiff **L_1**, **L_2 et L_3**.

IV.1.1. Synthèse des bases de Schiff tétradentâtes L_1, L_2 et L_3

Les bases de Schiff **L_1**, **L_2** et **L_3** sont obtenues de façon analogue à celle utilisée pour le ligand (**SB**), à partir de 0.002 moles de quinoléine-3-carboxaldehyde (0.314 g) avec 0.001 moles de 4,4'-diaminodiphényléther (0.20 g) pour le ligand **L_1**, avec 0.001 moles de 4,4'-diaminodiphénylsulfane (0.216 g) pour le ligand **L_2** et avec 0.001 moles de 4,4'-diamnodiphénylméthane (0.198 g) pour le ligand **L_3** (schéma. IV.1). La pureté de ces ligands a été vérifiée par la chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant l'éthanol/ dichlorométhane (1/9, v/v) comme éluant.

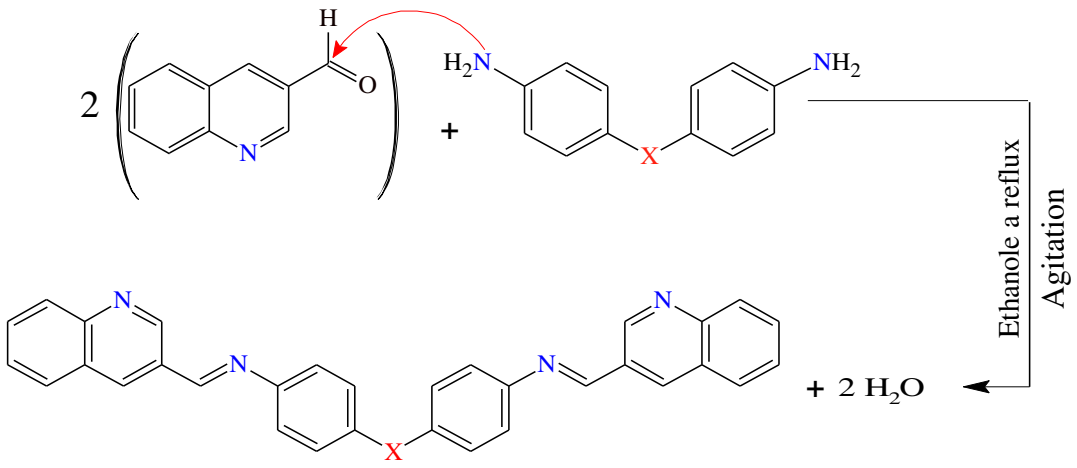


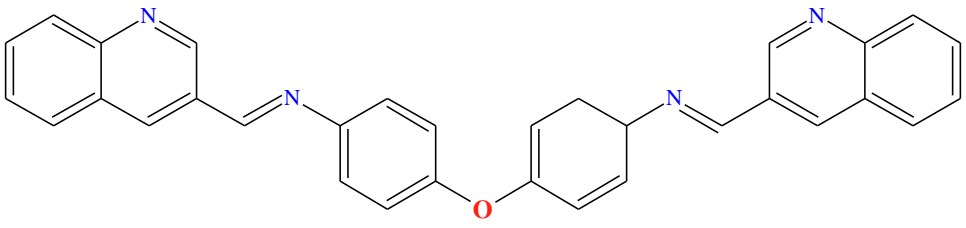
Schéma. IV.1. Réaction de la synthèse des bases de Schiff **L_1**, **L_2** et **L_3**.

IV.1.2. Caractérisation des ligands bases de Schiff tétradentâtes L_1, L_2 et L_3.

La caractérisation de ces produits a été faite à partir des résultats d'analyses élémentaires et des études spectrales (l'analyse élémentaire, l'infrarouge (IR) et l'UV-vis).

IV.1.2.1. La base de Schiff (L_1)

Le 4,4'-Oxybis{N-[(E)-quinoléine-3-ylmethylidene]aniline} (**L_1**), de formule brute $C_{32}H_{24}N_4O$ (M = 480.56 g/mol) est récupéré sous forme de poudre jaune claire avec un rendement de 81%. La température de fusion est T_f = 192 °C.



Analyse élémentaire

Calculée (%): C, 79.97; H, 5.03; N, 11.66; O, 3.32.

Trouvée (%): C, 78.83; H, 5.16; N, 11.07; O, 3.80.

Spectroscopie IR (KBr) (figure IV. 2)

υ (O—H) = 3480 cm^{-1} (élongation intense et large); υ (C=C_{Arom}) = 1500 cm^{-1} (élongation forte);

υ (C—H_{Arom}) = 3035 cm^{-1} (élongation très faible); υ (C—O) = 1250 cm^{-1} (élongation forte);

υ (C=N_{imine}) = 1622 cm^{-1} (élongation moyenne); υ (C—H_{Arom}) = 750 cm^{-1} (déformation forte).

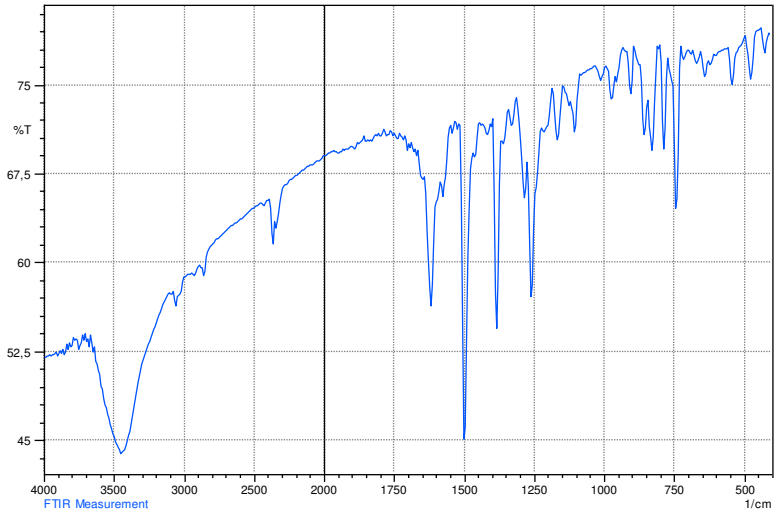


Figure IV.2. Spectre infrarouge du ligand base de Schiff ($\mathbf{L_1}$).

Spectrophotométrie UV-vis

Le solvant utilisé est le dichlorométhane(figure IV. 3).

λ_{max} = 253.5 nm, (A = 1.65); λ_{max} = 351.0 nm, (A = 1.05).

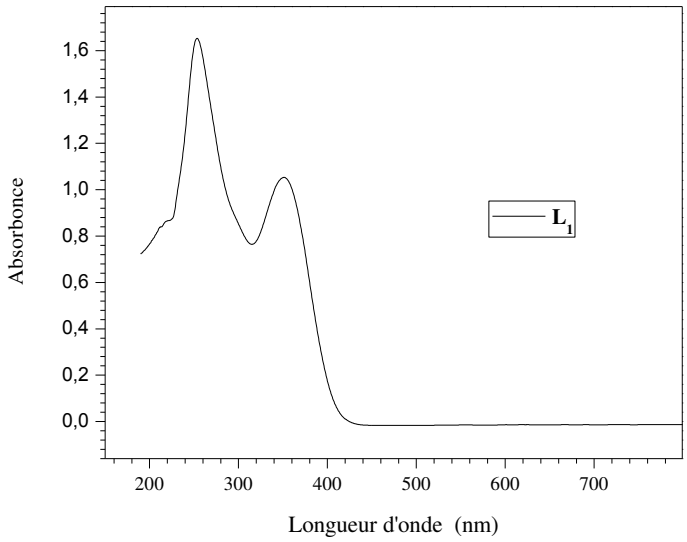
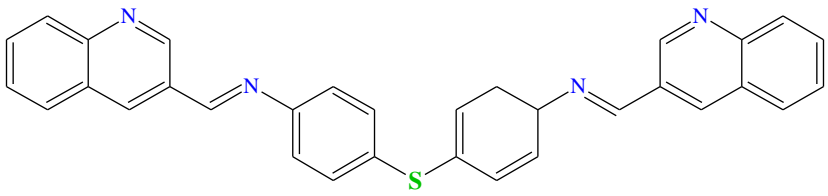


Figure IV.3. Spectre UV-visible du ligand $\mathbf{L_1}$.

IV.1.2.2. La base de Schiff (L_2)

Le 4,4'-Soufre bis{N-[(E)-quinoléine-3-ylmethylidene]aniline} (**L_2**) de formule brute $C_{32}H_{24}N_4S$ ($M = 496.62$ g/mol) est récupéré sous forme de poudre jaune foncé avec un rendement de 83 %. La température de fusion est $T_f = 234$ °C.



Analyse élémentaire:

Calculée (%): C, 77.39; H, 4.87; N, 11.28; S, 6.45.

Trouvée (%): C, 78.14; H, 5.04; N, 10.96; S, 5.99.

Spectroscopie IR (KBr): (figure IV.4)

υ (O—H) = 3480 cm^{-1} (élongation intense et large; υ (C=C Aro) = 1475 cm^{-1} (élongation forte);

υ (C—H_{Arom}) = 3050 cm^{-1} (élongation très faible); υ (C—S—C) = 865 cm^{-1} (élongation faible);

υ (C—H_{alcane}) = 2350 cm^{-1} (élongation faible); υ (C—H $_{Aro}$) = 750 cm^{-1} (déformation moyenne).

υ (C=N_{imine}) = 1600 cm^{-1} (élongation moyenne);

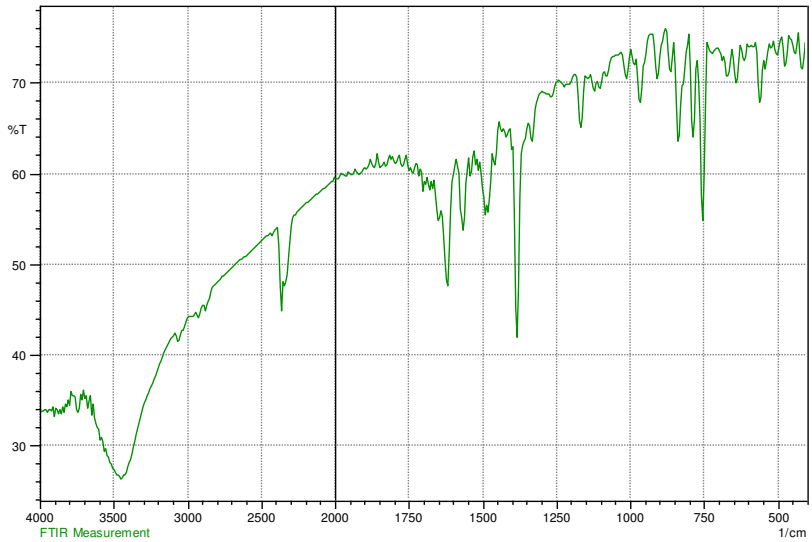


Figure IV.4. Spectre infrarouge de la base de Schiff (**L_2**).

Spectrophotométrie UV-vis

Le solvant utilisé est le dichlorométhane (figure IV. 5).

$\lambda_{max} = 257.5$ nm, (A = 0.91); $\lambda_{max} = 361.5$ nm, (A = 0.49).

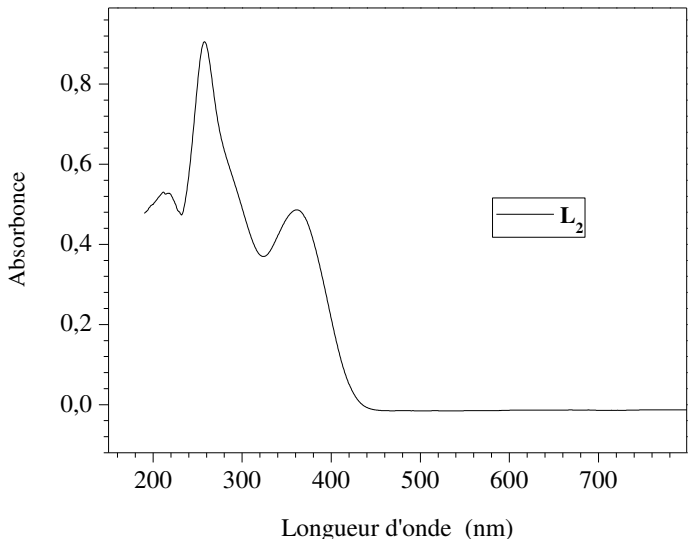
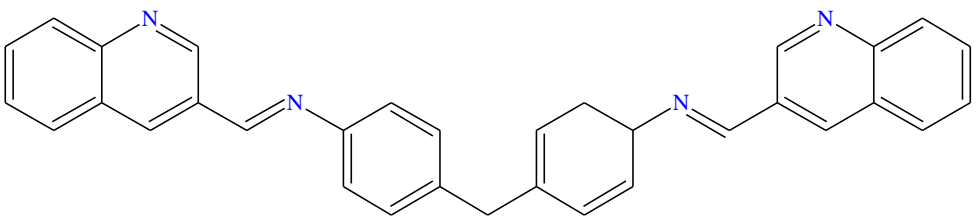


Figure IV.5. Spectre UV-visible de la base de Schiff ($\mathbf{L_2}$).

IV.1.2.3. La base de Schiff (L_3)

4,4'-Methylenebis{N-[(E)-quinoléine-3-ylmethylidene]aniline} ($\mathbf{L_3}$) de formule brute $C_{33}H_{26}N_4$ ($M = 478.59$ g/mol) est récupéré sous forme de plaques jaune avec un rendement de 81%, et sa température de fusion est $T_f = 252$ °C.



Analyse élémentaire:

Calculée (%): C, 82.81; H, 5.47; N, 11.71.

Trouvée (%): C, 82.05; H, 5.74; N, 10.86.

Spectroscopie IR (KBr): (figure IV. 6)

υ (O—H) = 3450 cm^{-1}(élongation intense et large); υ (C=C $_{Aro}$) = 1500 cm^{-1}(élongation moyenne);

υ (C—H $_{Aro}$) = 3070 cm^{-1} (élongation très faible); υ (C—H $_{alcane}$) = 1475 cm^{-1}(déformation moyenne);

υ (C—H $_{alcane}$) = 2400 cm^{-1}(élongation faible); υ (C—H $_{Aro}$) = 750 cm^{-1} (déformation forte).

υ (C=N $_{imine}$) = 1625 cm^{-1} (élongation moyenne);

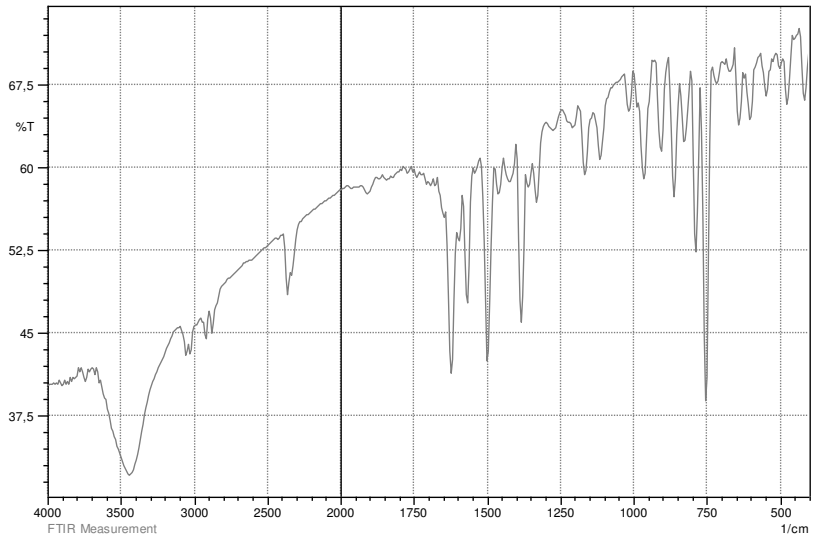


Figure IV.6. Spectre infrarouge de la base de Schiff ($\mathbf{L_3}$).

Spectrophotométrie UV-vis

Le solvant utilisé est le dichlorométhane (figure IV. 7).

λ_{max} = 253 nm, (A = 1.95); λ_{max} = 336 nm, (A = 0.98)

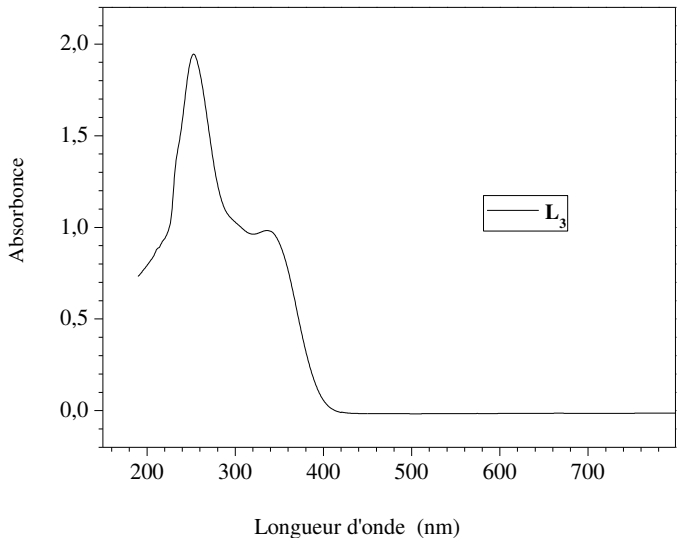


Figure IV. 7. Spectre UV-Visible du ($\mathbf{L_3}$).

IV.1.3. Discussion des résultats

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR) des composés synthétisés, **L_1**, **L_2** et **L_3** expose les principales bandes caractéristiques de vibration. Les vibrations du groupement imine υ (C=N) dans les bases de Schiff tétradentâtes **L_1**, **L_2** et **L_3** se produisent entre 1650-1581 cm^{-1} [1] et l'apparition des bandes d'absorption dans le domaine des liaisons de vibration (C—H) aliphatique (alcane) et (C—H, C=C) aromatiques sont toujours observés. Une bande large située entre 3500-3450 cm^{-1} est caractéristique du groupement hydroxyde (OH), due à la présence des traces de molécules d'eau (H_2O) (KBr Hydraté) et d'éthanol [2,3].

Les spectres d'absorption UV-vis des composés **L_1**, **L_2** et **L_3** présentent des bandes d'absorption entre 253et275.5 nm presque identiques et peuvent être attribuées aux transitions $n-n^*$ du cycle aromatique et des groupes imines [4]. Ces bases de Schiff présentent également des transitions n– π^* entre 336 et 361.5 nm correspondant aux groupes imines [5].

Ces bases de Schiff sont des produits pures, stables, non toxiques et solubles dans l'acide chloridrique HCl 1M ce qui nous a permis de les tester comme inhibiteurs de corrosion.

A notre connaissance, ces bases de Schiff décrites dans ce travail n'ont jamais fait l'objet d'une étude de leurs propriétés inhibitrices.

IV.2. Etude expérimentale et modélisation théorique de l'effet anticorrosif des bases de Schiff L_1, L_2 et L_3 sur l'acier doux X38 en milieu HCl 1M

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu acide chloridrique 1M en présence de nouvelles bases de Schiff, à savoir **L_1**, **L_2** et **L_3**, a été évaluée en utilisant plusieurs techniques telles que les courbes de polarisation en mode potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ainsi, pour déterminer le mode d'action de ces composés organiques, nous avons calculé et interprété certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption ($K_{\mathrm{ads}}, \Delta G^0_{\mathrm{ads}}$). Afin de visualiser le film protecteur, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB). Pour confirmer nos résultats, nous avons fait appel à une étude théorique basée sur la théorie de la densité fonctionnelle à l'aide l'approche $\mathrm{DFT/B3LYP/6-31G(d,p)}$, ainsi que les simulations de la dynamique moléculaire.

IV.2.1. Etude expérimentale

IV.2.1.1. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation de l'acier doux X38 dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en **L_1**, **L_2** et **L_3** sont mesurées à l'abandon après un temps de stabilisation d'environ une heure, et sont représentées sur la figure IV.8.

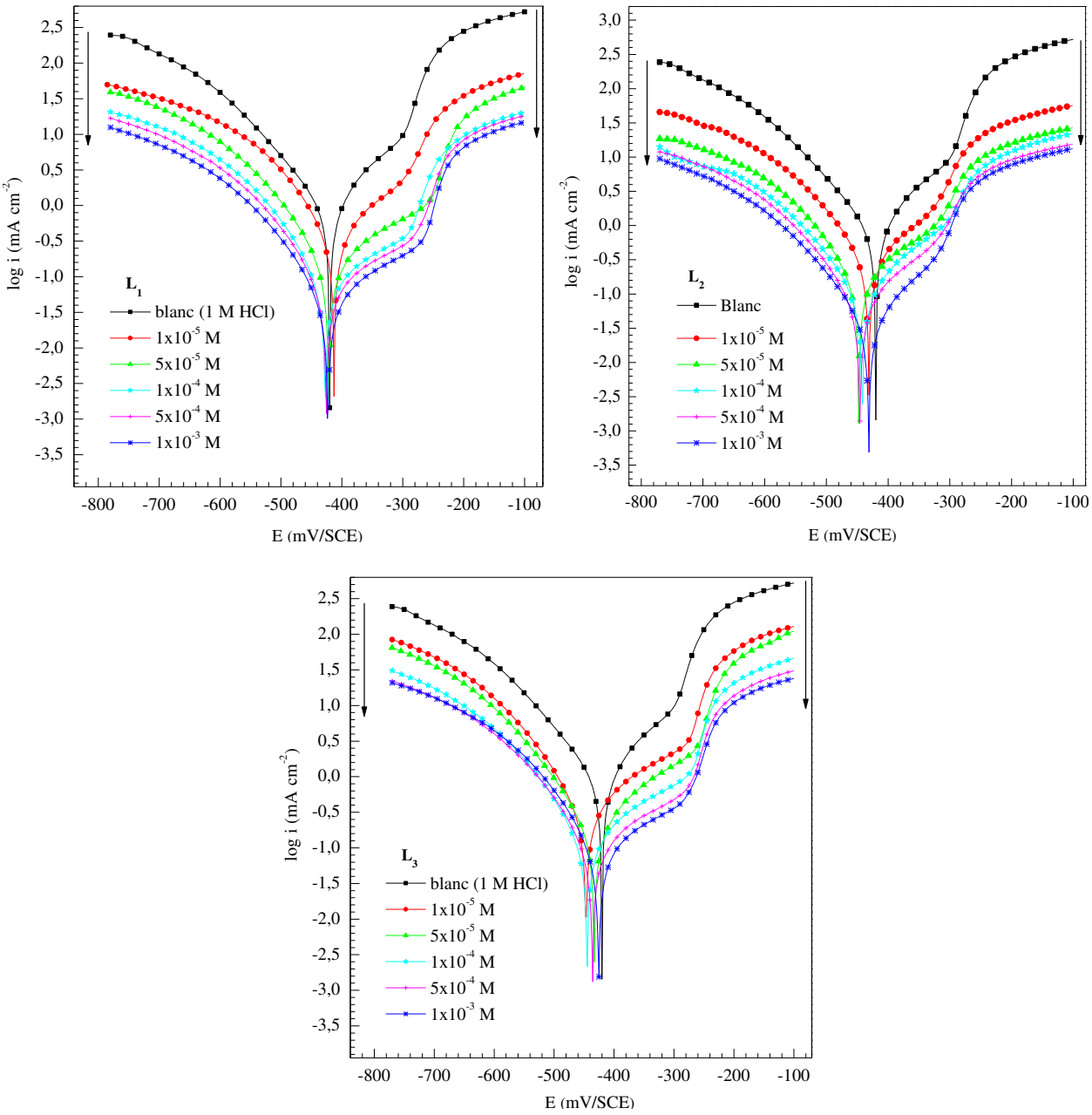


Figure IV.8. Courbes de polarisation anodiques et cathodiques de l'acier doux dans HCl 1M, en absence et en présence de différentes concentrations de **L_1, L_2** et **L_3** après une heure d'immersion à température ambiante (25 °C).

Les paramètres de corrosion de l'acier X38 dans HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteurs, tels que le potentiel de corrosion E_{corr} (mV/SCE), la densité du courant de corrosion i_{corr} (µA cm^{-2}), la pente cathodique βc (mV/dec), le taux de recouvrement θ et l'efficacité inhibitrice η_{P} (%) sont réunis dans le tableau III.5.

Tableau IV.1. Paramètres de corrosion de l'acier doux à 25 °C dans une solution de HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de **L_1, L_2** et **L_3** obtenus par le tracé des courbes de polarisation.

Inhibiteur	C_{inh} (M)	-E_{corr} (mV/SCE)	$-\beta$c (mV/dec)	i_{corr} (µA cm^{-2})	θ	η_{P} (%)
	Blanc	420	94.8	720.2	-	-
L_1	1x10^{-5}	412.8	78.2	282.7	0.61	60.74
	5x10^{-5}	421.7	86.6	142.4	0.80	80.23
	1x10^{-4}	427.1	91.8	99.9	0.86	86.13
	5x10^{-4}	425.3	96.5	82.95	0.88	88.48
	1x10^{-3}	422.9	98.6	57.17	0.92	92.06
L_2	1x10^{-5}	431.2	100.9	358.3	0.50	50.25
	5x10^{-5}	437.6	104.8	215.2	0.70	70.12
	1x10^{-4}	-441.9	101.6	157.8	0.78	78.09
	5x10^{-4}	445.5	98.7	132.4	0.82	81.62
	1x10^{-3}	431.3	96.1	119.7	0.83	83.38
L_3	1x10^{-5}	446.8	81.2	421.2	0.42	41.52
	5x10^{-5}	433.2	83.4	323.7	0.55	55.05
	1x10^{-4}	444.8	82.4	216.0	0.70	70.00
	5x10^{-4}	435.8	96.7	184.9	0.74	74.33
	1x10^{-3}	425.3	96.5	192.9	0.73	73.22

L'analyse du tableau IV.5 et des courbes de polarisation précédemment obtenues (figure IV.8) nous a permis de constater que:

- Les densités de courant de corrosion i_{corr} diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît.

- L'addition des bases de Schiff **L_1**, **L_2** et **L_3** se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques due à leur adsorption sur la surface de l'acier **[**6–8**]**. Cette observation montre clairement que ces composés peuvent être classés comme inhibiteurs mixtes.

- L'efficacité inhibitrice η_P (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteurs et atteint 92.06 % pour **L_1**, 83.38 % pour **L_2** et 73.22 % pour **L_3**. l'efficacité inhibitrice croit selon cet ordre : **$L_1 > L_2 > L_3$**.

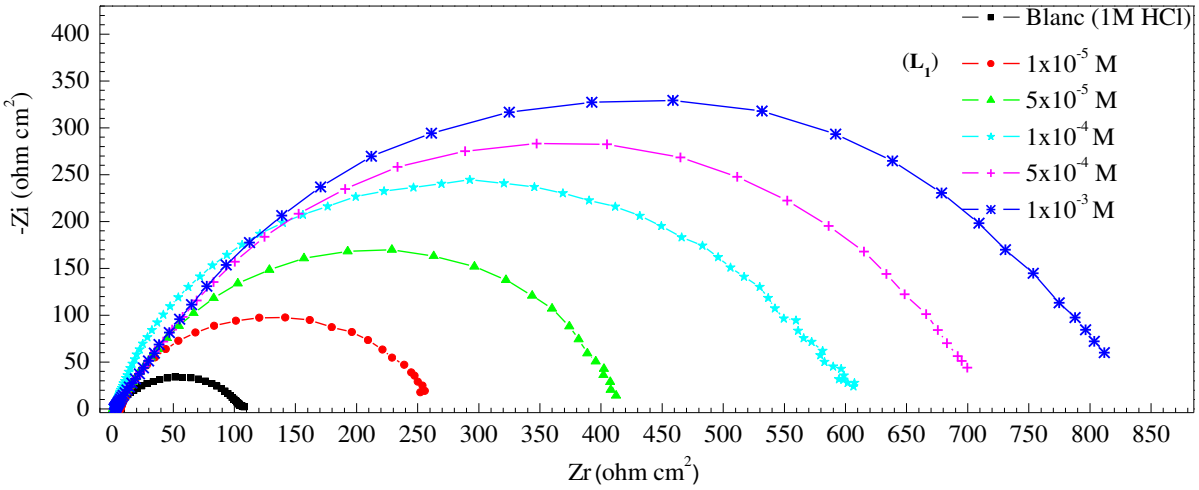
- Les branches anodiques et cathodiques en présence des inhibiteurs se présentent sous forme parallèles indiquant que les mécanismes de la dissolution du métal et de la réaction de réduction de H^+ à la surface de l'acier ne sont pas modifiés. Un comportement de ce type a été également observé dans de nombreux travaux [9,10].

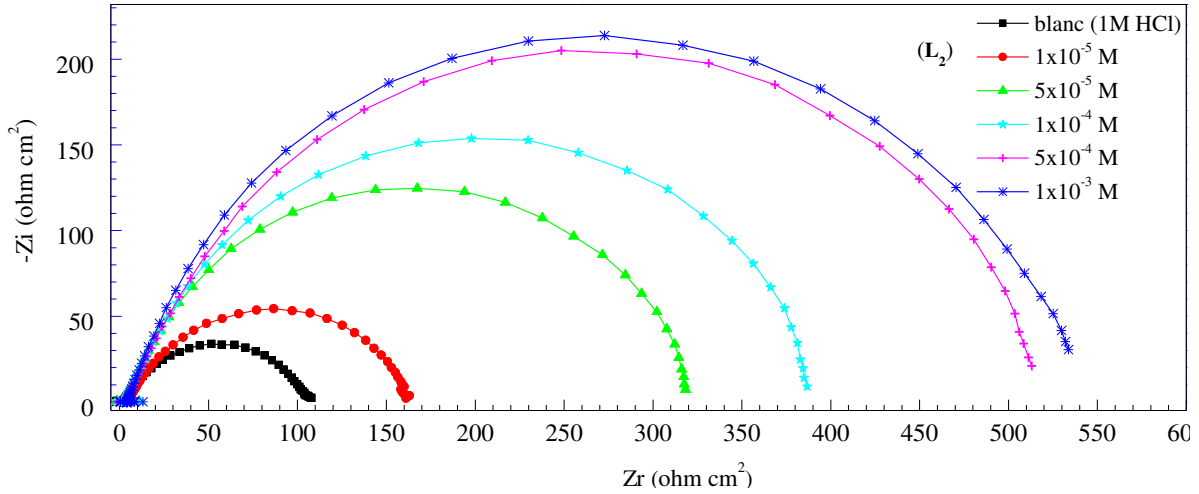
IV.2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) pour différentes concentrations a été étudiée dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier en milieu HCl 1M. Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs **L_1**, **L_2** et **L_3** sont représentés sur la figure IV.9.

Les diagrammes d'impédance obtenus apparaissent sous forme d'une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, ce qui peut être attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale [11,12], habituellement due à l'hétérogénéité de la surface de l'acier doux. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation des couches poreuses [13,14]. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière [15–17].

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice $\eta(\%)$ en absence et en présence des bases de Schiff **L_1**, **L_2** et **L_3** à différentes concentrations pour la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont regroupées dans le tableau. IV.2.





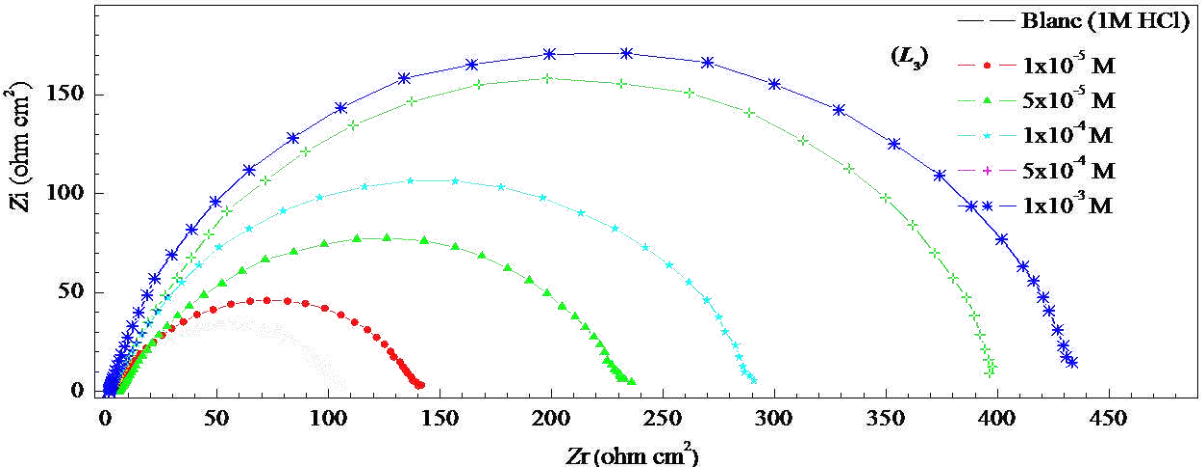


Figure IV.9. Les diagrammes de Nyquist obtenus de l'acier doux dans HCl (1 M), en absence et en présence de différentes concentrations de **L_1, L_2** et **L_3** après une heure d'immersion à température ambiante.

Tableau IV.2. Paramètres de la corrosion de l'acier doux à 25 °C dans une solution de HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de **L_1**, **L_2** et **L_3** obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Inhibiteur	C (M)	R_s (Ω cm^2)	R_{ct} (Ω cm^2)	η_{Imp} (%)
	Blanc	2.24	104.7	-
L_1	1x10^{-5}	6.73	249.8	58.08
	5x10^{-5}	2.46	440.7	54.42
	1x10^{-4}	1.68	587.9	64.01
	5x10^{-4}	3.72	755.1	74.27
	1x10^{-3}	4.17	879.5	88.09
L_2	1x10^{-5}	4.44	161.5	47.90
	5x10^{-5}	2.79	325.1	67.79
	1x10^{-4}	3.36	398.0	73.69
	5x10^{-4}	4.55	522.4	79.95
	1x10^{-3}	4.86	532.5	80.33
L_3	1x10^{-5}	3.53	137.0	23.57
	5x10^{-5}	6.55	229.7	76.24
	1x10^{-4}	2.64	290.9	82.19
	5x10^{-4}	3.39	406.9	86.13
	1x10^{-3}	1.52	429.8	75.64

Par analyse de ces résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes:

- Les valeurs de la résistance de transfert de charges (R_t) deviennent plus importantes avec l'accroissement de la concentration des bases de Schiff testés. L'efficacité inhibitrice de ces produits croit aussi avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs et atteint la valeur de 88.09 % dans le cas de **L_1** à 1x10^{-3} M, il présente une meilleur performance inhibitrice par rapport à **L_2** et **L_3**.

- L'addition de **L_1**, **L_2** et **L_3** à la solution de HCl 1M diminue considérablement les valeurs de la capacité de la double couche. Cette diminution est due à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de l'acier [18].

- Les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par les deux méthodes ; à savoir les courbes de polarisations et la spectroscopie de l'impudence électrochimique en fonction de

la concentration des trois composés hétérocycliques (**L_1**, **L_2** et **L_3**) en milieu HCl 1M sont en bon accord.

Il est généralement admis que l'adsorption des inhibiteurs à l'interface métal-solution est la première étape dans le mécanisme d'action des inhibiteurs dans les milieux acides agressifs. L'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution chlorhydrique par les composés organiques peut être expliquée par leur adsorption. Certains types d'adsorption peuvent avoir lieu en impliquant des molécules organiques à l'interface de la solution-métal, l'attraction électrostatique entre molécules chargées et le métal chargé, l'interaction entre les pairs électroniques des hétéroatomes (N, S et O) et le métal et l'interaction des électrons (π) avec le métal [19]. Il est clair que l'adsorption de **L_1**, **L_2** et **L_3** sur la surface du métal peut se faire directement par des interactions accepteur-donneur entre les doublets libres des hétéroatomes et les électrons (π) des molécules quinoléines et les orbitales (d) inoccupées du fer [20], ce qui améliore l'adsorption des composés sur la surface du métal. Ces composés inhibent la corrosion en contrôlant à la fois la réaction anodique et cathodique.

IV.2.1.3. Isothermes d'adsorption

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations des ligands bases de Schiff **L_1**, **L_2** et **L_3** obtenues par les courbes de polarisations en milieu HCl 1M à 25 °C ont été utilisées pour tester différentes isothermes telles que l'isotherme d'adsorption de Langmuir, Temkin et Frumkin. Les figures. IV.10, IV.11 et IV.12 représentent les différentes isothermes d'adsorption.

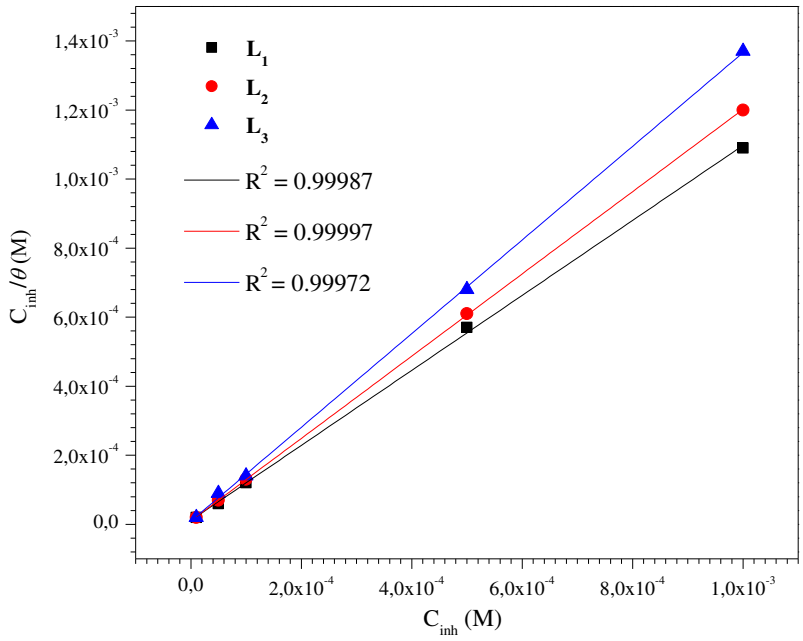


Figure. IV.10. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs **L_1**, **L_2** et **L_3** à 25 °C.

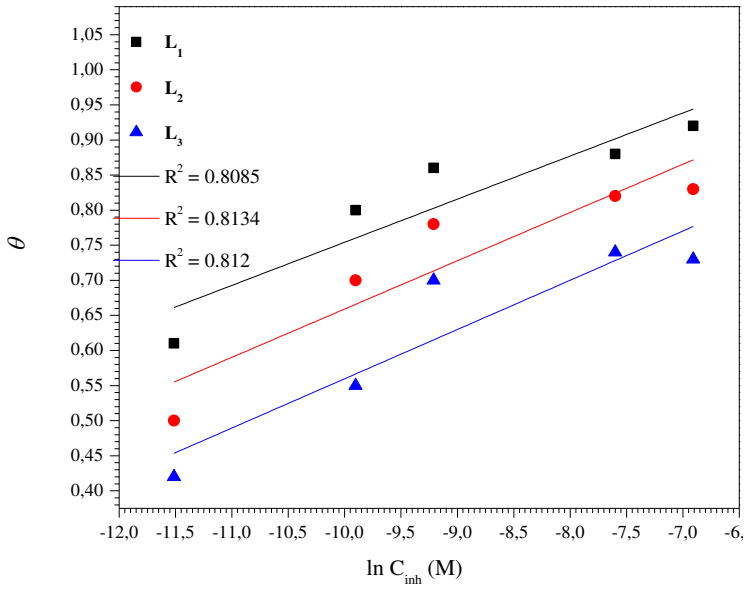


Figure. IV.11. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs **L_1**, **L_2** et **L_3** à 25 °C.

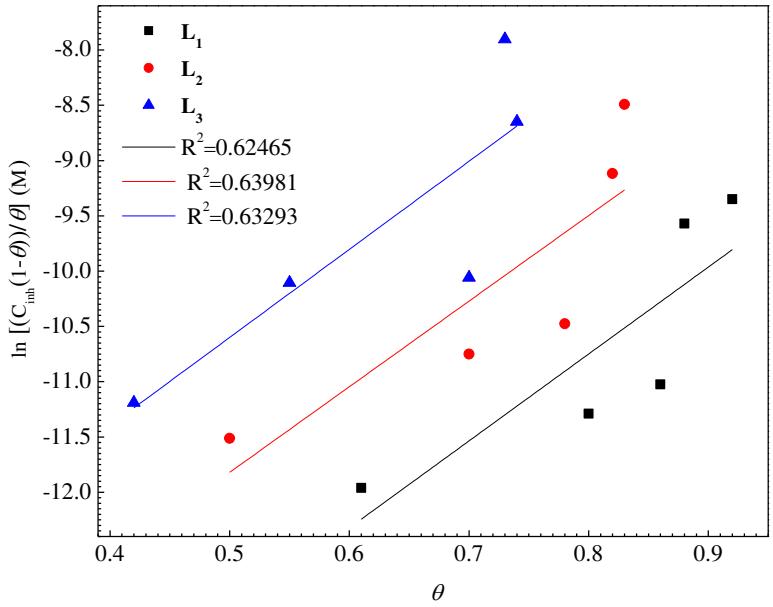


Figure. IV.12. Isotherme d'adsorption de Fremkin de l'acier X38 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs **L_1**, **L_2** et **L_3** à 25 °C.

La représentation graphique de l'isotherme d'adsorption de Langmuir présente une variation linéaire avec une valeur du coefficient de régression très proche de l'unité. Ceci montre que l'adsorption des inhibiteurs **L_1**, **L_2** et **L_3** à 25 °C sur la surface de l'acier X38 en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir (figure. IV.10). Ce mode d'adsorption est souvent rencontré dans le cas des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieu acide.

Le tableau. IV.3 regroupe les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs **L_1**, **L_2** et **L_3** dans HCl 1M à 25 °C.

Tableau IV.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des bases de Schiff **L_1**, **L_2** et **L_3** sur l'acier X38 dans HCl 1M à 25 °C.

Inhibiteur	$K_{ads}(M^{-1})$	R^2	$-\Delta G^0_{ads}$(kJ mol^{-1})
L_1	8232.4	0.99987	32.289
L_2	3126.12	0.99997	29.890
L_3	1637.53	0.99972	28.288

Les valeurs négatives de ΔG^0_{ads} et les valeurs élevées de K_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique. La constante d'équilibre K_{ads} suit l'ordre K_{ads} (**L_1**) > K_{ads} (**L_2**) > K_{ads} (**L_3**). Ceci suggère que parmi les trois quinoléines, **L_1** permet un meilleur recouvrement, d'où sa plus grande efficacité

de protection contre la corrosion. Les valeurs de ΔG^0_{ads}, voisines de -20 kJ mol^{-1} ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption physique), alors que celles proches de -40 kJ mol^{-1} ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [21-23]. D'après le tableau IV.9, les valeurs de ΔG^0_{ads} calculées sont voisines de -30 kJ mol^{-1} montrant que l'interaction de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier doux se fait par adsorption mixte (chimique et physique).

IV.2.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

A fin de pouvoir déterminer l'état de surface de l'acier en présence des inhibiteurs **L_1**, **L_2** et **L_3** à $1x10^{-3}$ M, nous avons effectué l'analyse de la surface de l'acier par MEB après 24 h d'immersion dans HCl 1M à 25 °C . L'image de la surface de l'acier doux X38 après 24 h d'immersion dans HCl 1M seul à 25 °C (figure IV.13b) montre clairement que cette dernière est attaquée et que l'acier a subi une corrosion en comparaison avec la surface de l'acier non immergé (figure IV.13a) . Par contre, en présence de **L_1**, **L_2** et **L_3**, nous constatons à travers l'image de la surface de l'acier doux X38 obtenue dans les mêmes conditions (figure IV.13c, IV.13d, IV.13e) qu'elle est recouverte d'une couche sous forme de plaquette traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier.

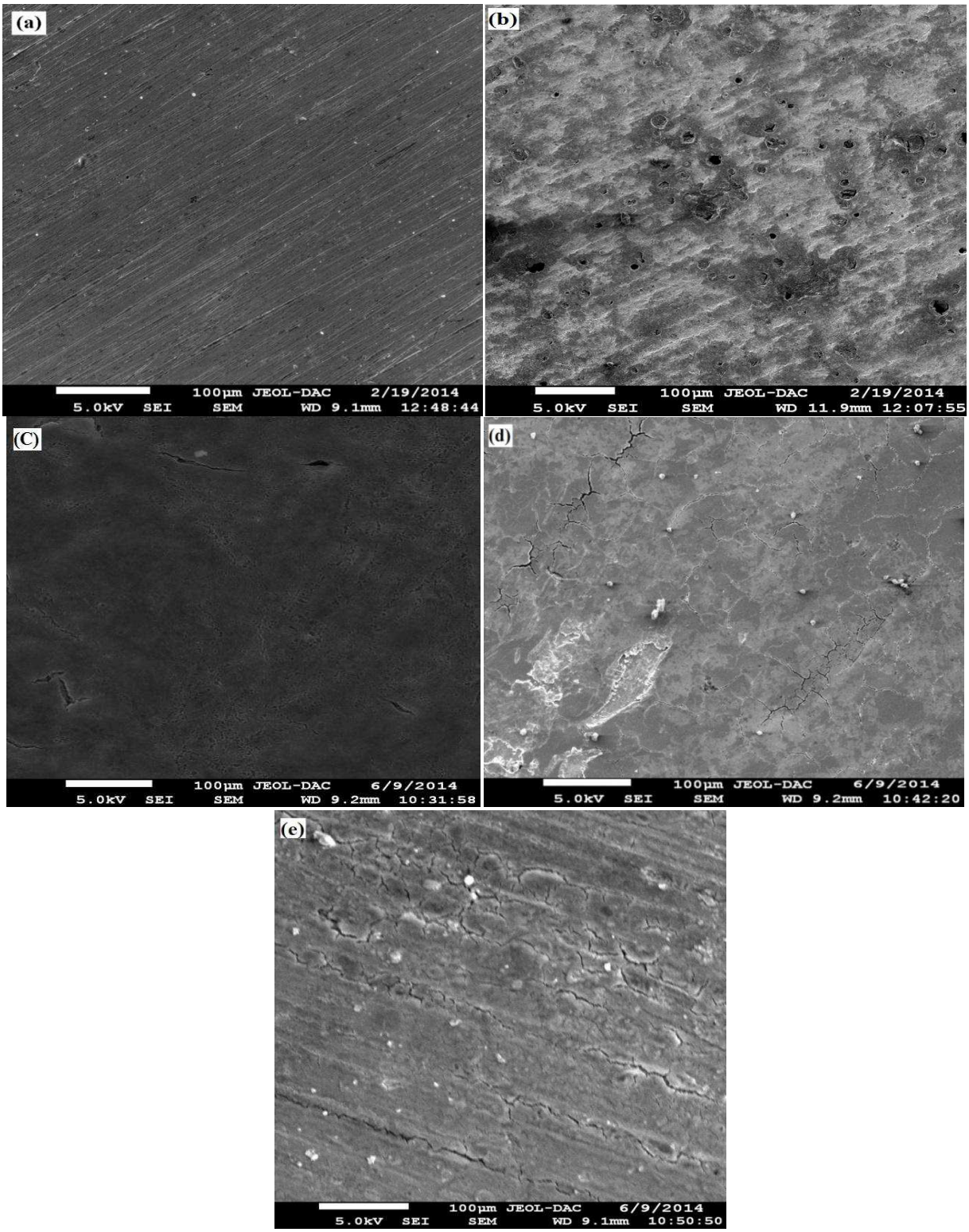


Figure. IV.13. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier doux X38 à température ambiante: avant l'immersion (a), après 24 heures d'immersion dans HCl (1M) (b), après 24 heures d'immersion dans HCl 1M en presence de $\mathbf{L_1}$ à $1x10^{-3}$ M (c), après 24 heures d'immersion dans HCl 1M en présence de $\mathbf{L_2}$ à$1x10^{-3}$ M (d), après 24 heures d'immersion dans HCl 1M en présence de $\mathbf{L_3}$ à$1x10^{-3}$ M (e).

IV.2.2. Etude théorique

IV.2.2.1. Calculs de chimie computationnelle

Dans cette partie de la thèse, les calculs théoriques des différents paramètres ont été faites en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT/B3LYP/6-31G (d,p). Pour étudier l'effet de la structure moléculaire sur le mécanisme d'inhibition et l'efficacité inhibitrice des quinoléines, certains calculs de chimie quantique ont été effectués. Les paramètres chimiques quantiques tels que E_{HOMO}, E_{LUMO}, le gap ($\Delta E = E_{\mathrm{LUMO}} - E_{\mathrm{HOMO}}$), le moment dipolaire (μ) et la fraction d'électrons transférés (ΔN) des structures optimisées des inhibiteurs **L_1**, **L_2** et **L_3** (figure IV.14, IV.15, IV.16) ont été calculés et présentés sur le tableau IV.4.

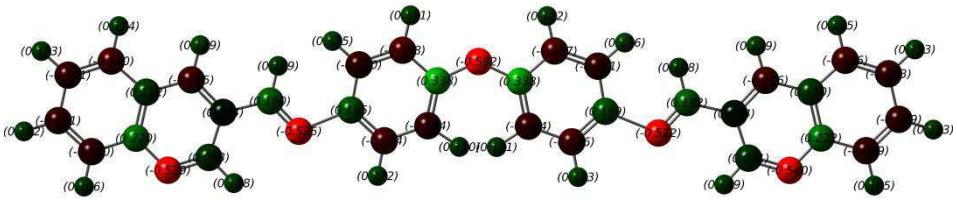
Tableau IV.4. Paramètres chimiques quantiques des molécules **L_1**, **L_2** et **L_3** en phase aqueuse calculés en utilisant l'approche $\mathrm{DFT/B3LYP/6-31G\,(d,p)}$.

Inhibiteur	E_{LUMO} (eV)	E_{HOMO} (eV)	ΔE_{gap} (eV)	ΔN	μ (Debye)
L_1	-0.756	-4.902	4.146	1.006	1.89
L_2	-0.952	-5.116	4.164	0.352	0.88
L_3	-1.777	-5.367	3.590	0.955	6.05

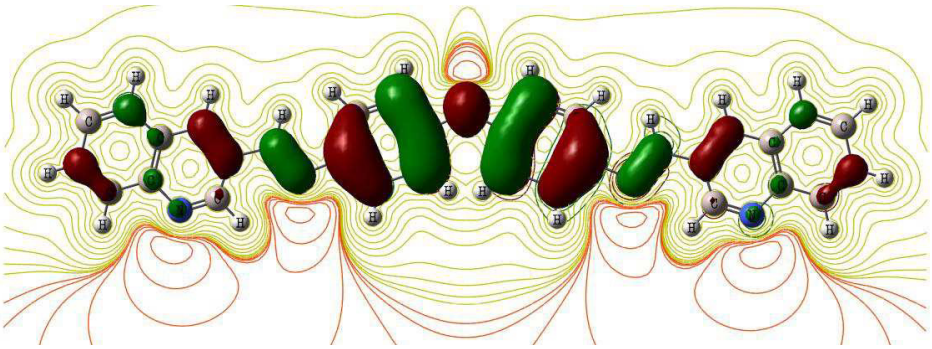
A partir de ce tableau IV.4, on remarque que:

- Les valeurs de E_{HOMO} évoluent dans le sens : $L_1 > L_2 > L_3$.
- Les valeurs de ΔE suivent l'ordre suivant : $L_1 < L_2 < L_3$ ce qui signifie que la molécule **L_1** s'adsorbe facilement à la surface métallique et présente une meilleure efficacité inhibitrice.
- Les résultats des calculs théoriques (tableau IV.4) indiquent aussi que le composé **L_1** a la plus grande valeur de ΔN et donc a la plus grande aptitude à donner des électrons. Une bonne corrélation entre l'efficacité inhibitrice (η) et la fraction (ΔN) d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à l'atome superficiel du métal est observée [24].

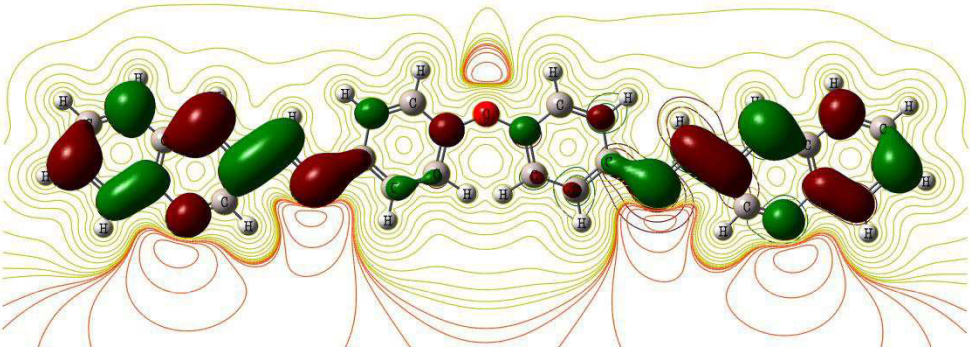
Les valeurs élevées des charges négatives de Mulliken portées par les atomes d'azote des groupements imines et des carbones insaturés indiquent que ces atomes sont des centres actifs.



(a)

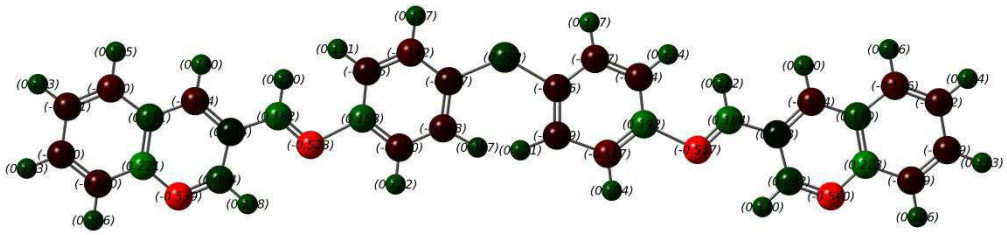


(b)

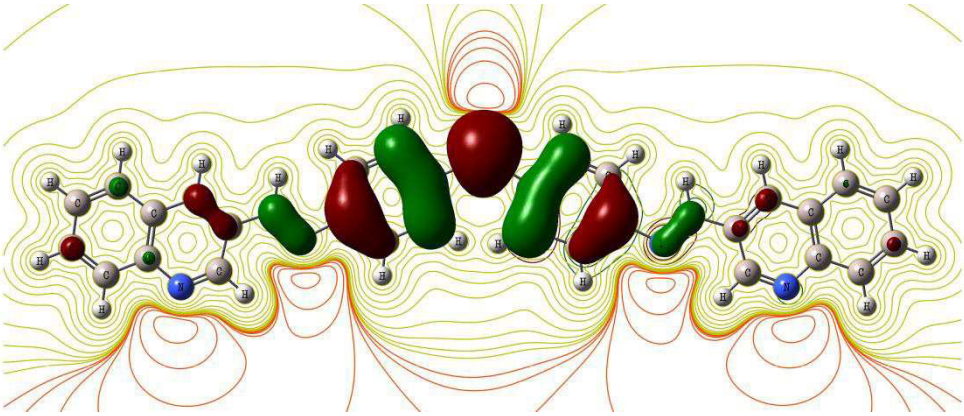


(c)

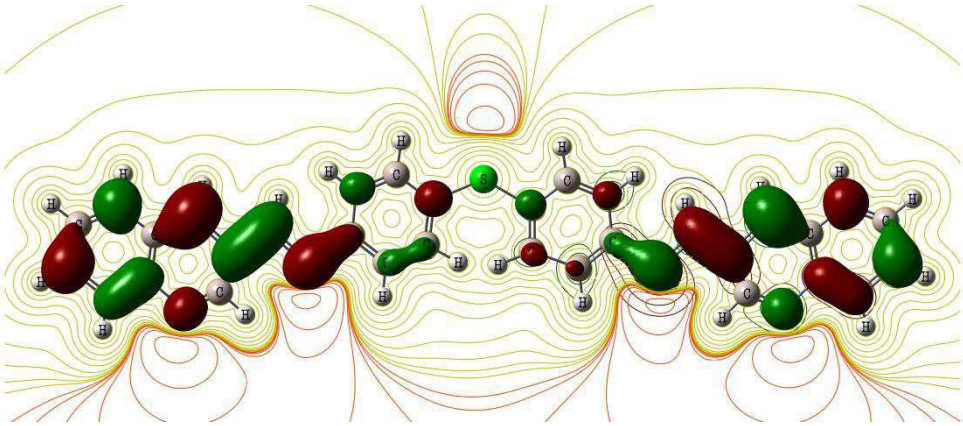
Figure IV.14. Structure moléculaire optimisée avec les valeurs des charges de Mulliken (a), et la répartition de la densité électronique HOMO (b) et LUMO (c) de la molécule $\mathbf{L_1}$ en utilisant la méthode $\mathrm{DFT/B3LYP/6-31G\,(d,p)}$.



(a)

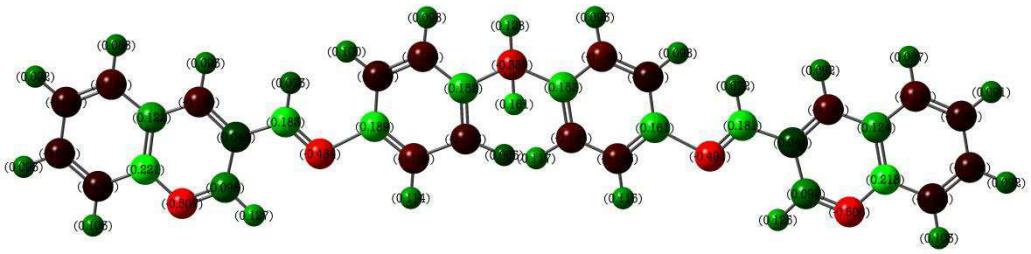


(b)

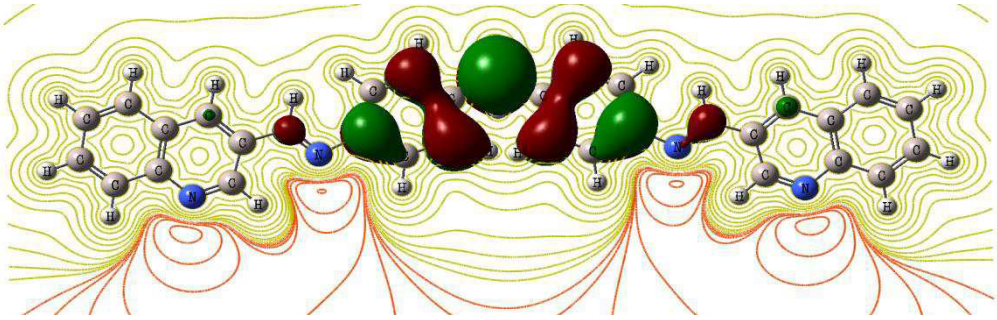


(c)

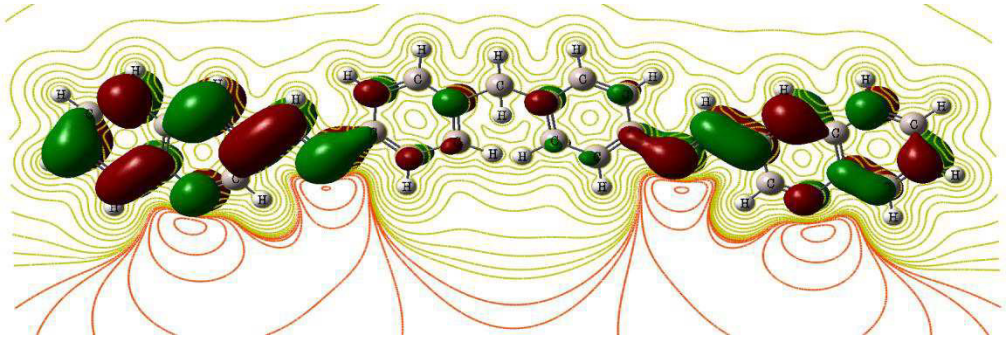
Figure IV.15. Structure moléculaire optimisée avec les valeurs des charges de Mulliken (a), et la répartition de la densité électronique HOMO (b) et LUMO (c) de la molécule $\mathbf{L_2}$ en utilisant la méthode $\mathrm{DFT/B3LYP/6-31G\,(d,p)}$.



(a)



(b)



(c)

Figure IV.16. Structure moléculaire optimisée avec les valeurs des charges de Mulliken (a), et la répartition de la densité électronique HOMO (b) et LUMO (c) de la molécule $\mathbf{L_2}$ en utilisant la méthode $\mathrm{DFT/B3LYP/6-31G\,(d,p)}$.

IV.2.2.2. Simulations de dynamique moléculaire (SDM)

Le processus de simulation a été réalisé dans une boîte à trois dimensions (17.198 Å × 17.198 Å × 17.198 Å) avec des conditions aux limites périodiques pour modéliser la partie représentative de l'interface dépourvue de tous les effets limites arbitraires. Avant la simulation, le plan Fe (1 1 0) a été d'abord clivé à partir du cristal de fer, la surface a été ensuite optimisée au minimum d'énergie. Le plan Fe (1 1 0) a été ensuite élargi de sorte qu'une supercellule appropriée pourrait être fabriqué. Après cela, une plaque de vide de 15 Å d'épaisseur a été construite au-dessus du plan Fe (1 1 0). En même temps, les molécules des quinoléines ont également été construites et optimisées. Finalement, l'adsorption des molécules des inhibiteurs

testés sur la surface de Fe (1 1 0) a été simulée sous 298K, contrôlée par le thermostat d'Andersen, dans l'ensemble de NVT avec un pas de temps de 0.1 fs et un temps de simulation de 15 ps en utilisant un champ de force adapté.

Les contacts entre les molécules d'inhibiteurs et la surface de fer, ainsi que les meilleures configurations d'adsorption pour ces composés sont représentées sur la figure IV.17, et les paramètres de simulation sont indiqués dans le tableau IV.5.

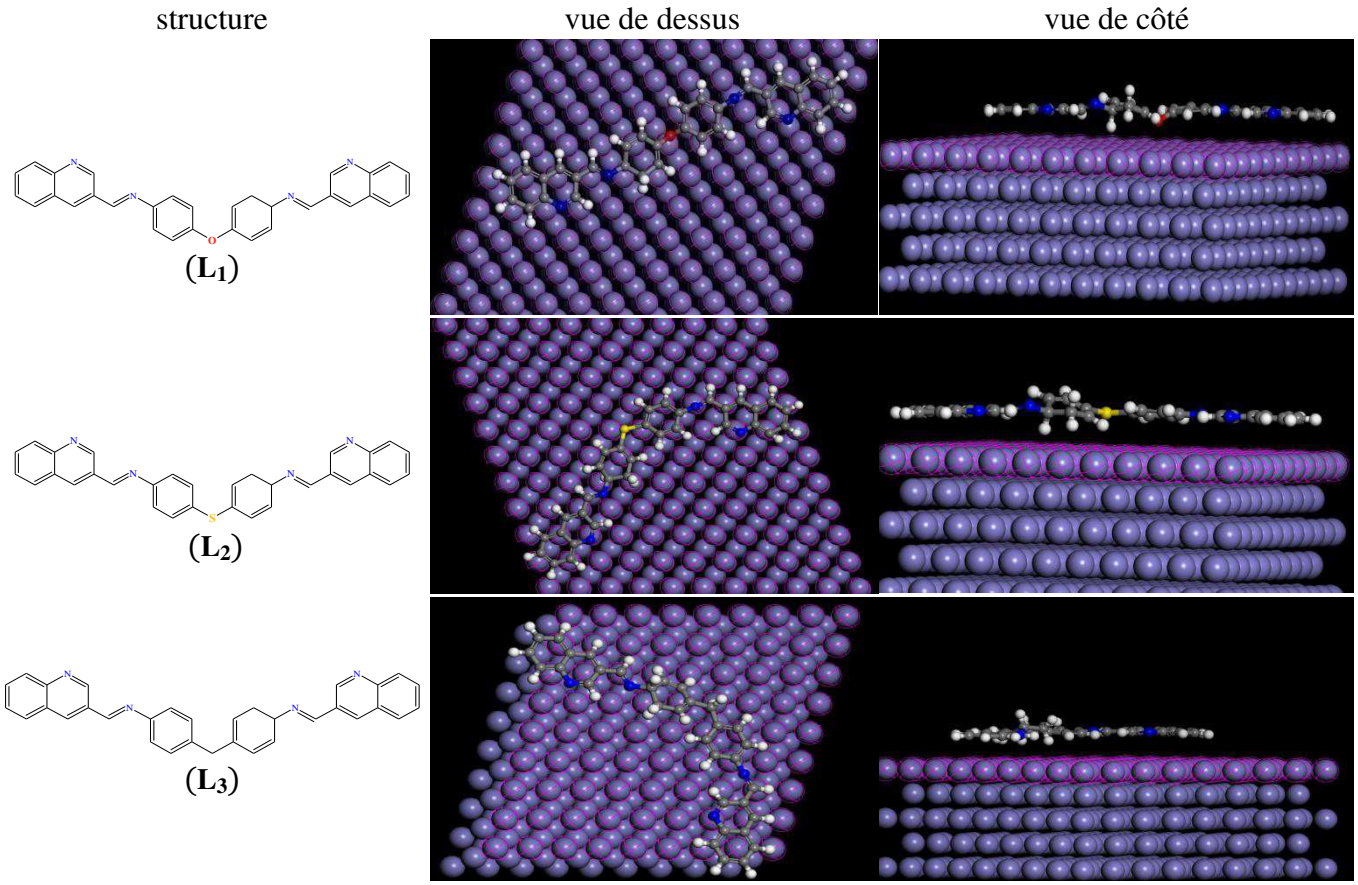


Figure IV.17. Configurations d'équilibre de l'adsorption effectuées pour les inhibiteurs **L_1**, **L_2** et **L_3** sur la surface Fe (110) obtenues à partir des simulations de dynamique moléculaire.

D'après la figure IV.17, on remarque que les trois molécules inhibitrices sont adsorbées sur la surface de Fe (110) avec une disposition presque parallèle au plan; ce qui confirme que des interactions fortes se produisent entre la molécule d'inhibiteur et les atomes de fer. L'orientation plane de la molécule d'inhibiteur par rapport à la surface Fe va évidemment assurer une plus grande zone de blocage d'adsorption et donc une grande efficacité inhibitrice.

Les valeurs calculées des énergies d'interaction des systèmes d'adsorption sont respectivement: -991.3419, -983.986 et -975.5136 kcal mol^{-1} pour **L_1**, **L_2** et **L_3** respectivement. Les valeurs négatives et plus élevées de l'énergie d'interaction peuvent être attribuées à la forte adsorption des molécules inhibitrices sur la surface Fe [25–27]. Par ailleurs, la capacité d'adsorption peut également être mesurée à partir de l'énergie de liaison de la molécule à la surface de Fe. Plus la valeur de l'énergie de liaison est plus élevée, plus l'adsorption de la molécule sur la surface de Fe est plus stable. D'apes le tableau IV.5, l'énergie de liaison suit l'ordre suivant **$L_1 > L_2 > L_3$**, ce qui indique que **L_1** a une meilleure capacité d'adsorption sur la surface de l'acier par rapport à **L_2** et **L_3**. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus à partir des mesures expérimentales ainsi qu'avec les calculs de la chimie quantique.

Tableau IV.5. Les descripteurs obtenus à partir de calculs de dynamique moléculaire des quinoléines **L_1**, **L_2** et **L_3**.

Paramètres (kcal mol^{-1})	System		
	L_1-Fe (1 1 0)	**L_2**-Fe (1 1 0)	**L_3**-Fe (1 1 0)
Énergie totale	157.099	-144.130	-158.402
Énergie d'adsorption	-991.342	-983.986	-975.514
Énergie d'adsorption rigide	-280.741	-276.290	-278.484
Énergie de déformation	-710.601	-724.697	-697.033
Énergie de liaison	991.342	983.986	975.514

IV.3. Conclusion

A partir des résultats expérimentaux (électrochimiques, thermodynamiques et de l'analyse de surface) et théorique (DFT, SDM) des quinoléines synthétisés **L_1**, **L_2** et **L_3** vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier X38 en milieu HCl 1M, les conclusions suivantes sont tirées:

1. Les bases de Schiff **L_1**, **L_2** et **L_3** agissent comme de bons inhibiteurs de corrosion de l'acier doux dans la solution de HCl 1M. Leur pouvoir inhibiteur augmente avec la concentration en inhibiteur selon l'ordre: **$L_1 > L_2 > L_3$**.
2. Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que les quinoléines agissent sur les cinétiques cathodique et anodique en fonction de leur concentration. Ce sont donc des inhibiteurs mixtes.

3. Les paramètres thermodynamiques calculés à partir des courbes de polarisation pour les trois quinoléines confirment l'adsorption physicochimique de ces bases de Schiff sur la surface métallique.
4. L'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme de Langmuir.
5. L'analyse de la surface par microscopie électronique à balayage montre la formation d'un film.
6. Les calculs théoriques montrent que les molécules ayant un faible gap d'énergie présentent une bonne efficacité inhibitrice.
7. les simulations de la dynamique moléculaire montrent que les molécules des quinoléines sont adsorbées sur la surface de l'acier d'une manière plane, et l'énergie de liaison entre $\mathbf{L_1}$ et la surface métallique est la plus élevée parmi les trois systèmes inhibiteur-Acier étudié.
8. l'étude théorique est en bon accord avec Les résultats expérimentaux.

Références bibliographiques

[1] M. Joseph, V. Suni, M.R.P. Kurup, M. Nethaji, A. Kishore, S.G. Bhat, Polyhedron 23 (2004) 3069–3080.

[2] S. Gupta, P.B. Hitchcock, Y.S. Kushwah, G.S. Argal. Inorg. Chim. Acta 360 (2007) 2145–2152.

[3] Y. Wang, Z.Y. Yang. J. lumin. 128 (2008) 373–376.

[4] S. İlhan, H. Temel, M. Şekerci, Synth. React. Inorg. M. 32 (2002) 1625–1634.

[5] H. Temel, B. Ziyadanoğullari, H. Alp, I. Aydin, F. Aydin, S. Ilhan, Russ. J. Coord. Chem. 32 (2006) 282–286.

[6] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, Corros. Sci. 53 (2011)1484–1488.

[7] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, Appl. Surf. Sci. 316 (2014) 582–589.

[8] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Corros. Sci. 79 (2014) 50–58.

[9] H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, Corros. Sci. 51 (2009) 1628–1635.

[10] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenee, Appl. Surf. Sc. 253 (2007) 3696–3704.

[11] M.A. Hegazy, A.M. Badawi, S.S. Abd El Rehim, W.M. Kamel, Corros. Sci. 69 (2013) 110–122.

[12] M. Motamedi, A.R. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian, Corros. Sci. 70 (2013) 46–54.

[13] P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, Corros. Sci. 85 (2014) 352–363.

[14] K. Benchekroun, F. Dalard, J.J Rameau, New J. Chem. 26 (2002) 946–952.

[15] M. Moradi, J. Duan, X. Du, Corros. Sci. 69 (2013) 338–345.

[16] Shuduan Deng a, Xianghong Li b,c, Xiaoguang Xie , Corros. Sci. 80 (2014) 276–289.

[17] E. Mc Cafferty, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 146–154.

[18] S. Muralidharan, N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. Iyer Venkatakrishna, J.Electrochem. Soc.142 (1995)1478–1483.

[19] D. Schweinsberg, G. George, A. Nanayakkara, D. Steiner, Corros. Sci. 28 (1988) 33–42.

[20] S. Muralidharan, M.A. Quraishi, S. Iyer, Corros. Sci. 37 (1995) 1739–1750.

[21] F. M. Donahue, K. Nobe, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 886–891.

[22] E. Kamis, F. Bellucci, R.M. Latanision, E.S.H. El-Ashry, Corrosion 47 (1991) 677–686.

[23] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 1751–1756.

[24] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, Corrosion 57 (2001) 3–8.

[25] B.M. Mistry, S. Jauhari, Chem. Eng. Commun. 201(2014)961–981.

[26] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, Corros. Sci. 52 (2010) 3331–3340.

[27] S.Kr. Saha, P. Ghosh, A. Hens, N.C. Murmu, P. Banerjee, Physica E 66 (2015) 332–341.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans cette thèse a été consacré à la synthèse et à la caractérisation d'une nouvelle série de bases de Schiff dans le but d'étudier leurs propriétés anticorrosives sur l'acier. Cette étude s'articule sur deux étapes consécutives:

- **La synthèse**

Les bases de Schiff auxquelles nous nous sommes intéressés peuvent être regroupées selon deux familles, à savoir les thiophènes (la diamine **DBTDA** et sa base de Schiff **SB**) et les quinoléines (**L_1**, **L_2** et **L_3**).Un simple protocole de synthèse a été réalisé par des réactions de condensation de l'aldéhyde et de la diamine correspondante. Leurs structures moléculaires ont été confirmées en utilisant l'analyse élémentaire, UV-vis, FT-IR, RMN ^{1}H, RMN ^{13}C et R-X.

Ces nouveaux composés obtenus sont des produits purs avec de bons rendements, stables, non toxiques et présentent une bonne solubilité vis-à-vis de la plupart des solvants organiques et minéraux .Ce qui nous a permis de les utiliser dans des études électrochimiques et anticorrosives

- **Application : corrosion**

L'efficacité inhibitrice de ces composés sur la corrosion de l'acier doux X38 dans le milieu HCl 1 M a été étudiée par la gravimétrie, les courbes de polarisation potentiodynamique (PP), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la microscopie électronique à balayage (MEB) et les calculs de la chimie computationnelle à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G(d, p).

Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- La diamine (**DBTDA**) et sa base de Schiff (**SB**) agissent comme de bons inhibiteurs de corrosion. Leur pouvoir inhibiteur augmente avec la concentration selon la séquence:

  SB > DBTDA, et atteint la valeur de 89 % pour la **DBTDA** et 93 % pour la **SB** à $1x10^{-3}$M

- L'efficacité inhibitrice des dérivés quinoléines augmente avec leur concentration et atteint les valeurs de 92 % pour **L_1**, 83 % pour **L_2** et 74 pour **L_3** à $1x10^{-3}$ M. L'inhibiteur **L_1** est plus efficace que les deux autres composés **L_2** et **L_3** dans le milieu considéré grâce au pont oxygène.

- Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que tous ces composés agissent comme des inhibiteurs mixtes (anodique et cathodique).

- La vitesse de corrosion diminue lorsque la concentration en inhibiteurs augmente.
- Les diagrammes de la spectroscopie d'impédance électrochimique se présentent sous forme d'une boucle capacitive individuelle. L'addition de ces inhibiteurs dans le milieu HCl 1 M augmente la résistance de transfert de charge, tandis qu'elle réduit la capacité de la double couche. Ce résultat est attribué à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique dû à l'adsorption de ces bases de Schiff.
- L'action de ces composés organiques est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface de l'acier doux, bloquant ainsi les sites actifs et, diminuant par conséquent la vitesse de corrosion. Leur adsorption à la surface métallique a conduit à la formation d'un film monocouche et adhérent. Cette adsorption se fait selon l'isotherme de Langmuir.
- L'influence de la température sur la cinétique de la corrosion a contribué à la compréhension du mode d'action de ces inhibiteurs ainsi que les mécanismes mis en jeu lors de cette corrosion.
- La comparaison des résultats obtenus à travers les méthodes pondérales et électrochimiques montre une concordance satisfaisante entre ces résultats.
- L'étude de la morphologie de la surface de l'acier doux X38 en présence d'inhibiteurs par microscopie électronique à balayage (MEB) montre la présence d'une couche protectrice et adhérente sur la surface métallique, qui limite la pénétration de l'électrolyte.
- Les distributions de densité des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) indiquent que les dérivés étudiés s'adsorbent sur la surface métallique à travers les centres actifs des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, ainsi les électrons π des cycles aromatiques et hétérocycliques. L'inhibition de ces composés est expliquée aussi en se basant sur les paramètres chimiques quantiques de E_{LUMO}, E_{HOMO}, ΔE, μ, χ, γ, σ et ΔN.
- Les résultats de simulation de dynamique moléculaire montrent que les molécules des inhibiteurs examinés s'adsorbent sur la surface de l'acier doux X38 d'une manière plane. L'efficacité inhibitrice de ces composés augmente en fonction de l'énergie de liaison de leur système inhibiteur-acier.
- Les calculs théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux; ils montrent que ces dérivés hétérocycliques ont des structures moléculaires intéressantes pour inhiber le processus corrosif.

Ce travail prévoit multiples perspectives:

- On peut considérer que les recherches doivent être concentrées sur la formulation des mélanges d'inhibiteurs efficaces (l'effet de synergie) dans des conditions du fonctionnement réelles.
- L'application de ces composés dans d'autres milieux agressifs et sur des autres matériaux est nécessaire.

Annexe

Corrosion Science 94 (2015) 21–37

Contents lists available at ScienceDirect

Corrosion Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/corsci

Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study

Djamel Daoud [a,b,*], Tahar Douadi [a], Hanane Hamani [a], Salah Chafaa [a], Mousa Al-Noaimi [c]

[a] Laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes (LEMMC), Département de Génie des Procèdes, Faculté de Technologie, Université Ferhat ABBAS de Sétif-1, 19000 Sétif, Algeria
[b] Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables, URAER, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER, 47133 Ghardaïa, Algeria
[c] Department of Chemistry, Hashemite University, P.O. Box 150459, Zarqa 13115, Jordan

ARTICLE INFO

Article history:
Received 6 November 2014
Accepted 14 January 2015
Available online 4 February 2015

Keywords:
A. Mild steel
B. EIS
B. SEM
B. Weight loss
C. Acid corrosion

ABSTRACT

The inhibition ability of a new S-heterocyclic Schiff base (SB) and the corresponding amine (DBTDA) towards mild steel corrosion in HCl solution was studied at various concentrations and temperatures using weight loss, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscope (SEM) methods. The experimental results reveal that SB and DBTDA are efficient mixed type corrosion inhibitors, and their inhibition efficiencies increase with increasing concentration. The adsorption of these inhibitors on mild steel surface obeys Langmuir isotherm. Quantum chemical parameters are calculated using the Density Functional Theory method (DFT). Correlation between theoretical and experimental results is discussed.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The study of corrosion inhibition of mild steel using organic inhibitors mainly in acidic media is one of the most important subjects of current research in different industries [1–3]. Mild steel is widely used as structural material in engineering as well as daily life applications [4,5]. However, it is easily attacked and solubilized in acidic solutions which are widely used to remove of undesirable scales and rusts in several industrial sectors [6]. As acidic media, the use of hydrochloric acid solution in various and important industrial processes such as acid pickling, industrial cleaning, acid de-scaling and acidization of oil wells is more economical, efficient and trouble-free, compared to other mineral acids [7,8]. To prevent from acidic solutions aggression, the use of organic inhibitors is one of the most practical methods and cost-effective choices for protect metals against corrosion. These organic inhibitors are usually adsorbed on the metal surface via formation of a coordinate covalent bond (chemical adsorption) or the electrostatic interaction between the metal and inhibitor (physical adsorption) [9]. This adsorption produces a uniform film, which isolates the metal surface from the aggressive medium and consequently reduces the corrosion extent [10]. In general, the adsorption depends on (i) the nature and the state of the metal surface, (ii) the type of corrosive environment and (iii) the chemical structure of inhibitor [11,12]. Organic compounds containing heteroatoms with electronic lone pair (N, O, S and P), or π systems, or conjugated bonds, or aromatic rings, are generally considered to be effective corrosion inhibitors [13–15]. As important S-heterocyclic compounds, Schiff's bases are also used as efficient inhibitors for mild steel corrosion in HCl media due to the presence of —C═N— group [16,17]. The lone pair of electrons on N and S atoms, and the planarity of the molecule are useful for its adsorption to the metal surface [18]. As they are non-toxic and biodegradable; the examination of their anticorrosive proprieties is significant in the context of the current priority to synthesize inhibitors with low environmental impact.

Theoretical chemistry, including quantum chemical calculation has been proved to be a very powerful tool for studying the mechanism of corrosion inhibition [19]. This theoretical approach has been widely used to investigate a correlation between molecule structure and inhibition efficiency of an organic compound [20,21]. Therefore, it is worthwhile to compute the structural parameters including the highest occupied molecular orbital energy (E_{HOMO}), the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}), dipole moment (μ), atomic charge, etc.

In the present work, the corrosion inhibition efficiency of two novel S-heterocyclic derivatives of a synthesized Schiff base (SB) and the corresponding amine (DBTDA), on mild steel in 1 M

* Corresponding author at: Laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes (LEMMC), Département de Génie des Procèdes, Faculté de Technologie, Université Ferhat ABBAS de Sétif-1, 19000 Sétif, Algeria. Tel.:+213 662688933.
E-mail address: daoudkamal88@yahoo.fr (D. Daoud).

http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.025
0010-938X/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

hydrochloric acid solution was studied using weight loss measurement, potentiodynamic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscope SEM. Effects of inhibitors concentration and temperature on inhibition action were investigated. The quantum chemical parameters from the inhibitor molecules to iron were calculated in gas phases using density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31G(d,p) level.

2. Experimental and theoretical calculation

2.1. Inhibitors

The molecular structures of investigated inhibitors are shown in Fig. 1. dibenzo[*b*,*d*]thiophene-2,8-diamine (DBTDA) was prepared by a condensation in ethanol (800 mL) of 2,8-dinitrodibenzothiophene (2.70 g, 9.8 m mol) with 2.0 g of carbon (10% palladium) at 60 °C. Then we added 50 mL of hydrazine hydrate solution in 200 mL of ethanol and heated to reflux for 6 h. The yellow precipitate was filtered, washed with ethanol and dried in vacuum. Yield: 49%; M.P = 201 °C. UV–Vis (Ethanol) (λ_{max}/nm): 236.5, 316.5, 365.4. FT-IR (FT-IR spectra of DBTDA obtained for its solid state, υ (cm^{-1})) (Fig. 2a): 3361–3388 (N—H), 3178–3284 (aromatic C—H), 1473–1596 (phenyl rings C=C, C—C), 1321 (C—N), 1236–1274 (S—C). ^{1}H NMR (Acetonitrile-d_3 ($CD3CN$), δ (ppm), 300 MHz) (Fig. 3a): 4.237 (s, 4H, NH_2), 6.8815 (d, 2H, Ar—H), 7.326 (s, 2H, Ar—H), 7.511 (d, 2H, Ar—H). Anal. Calc. For $C_{12}H_{10}N_2S$ (M = 214.28 g/mol): C, 67.26%; H, 4.70%; N, 13.08%; S, 14.96%, Found: C, 66.89%; H, 4.73%; N, 12.97%; S, 14.91%.

(*E*,*E*)-*N*,*N*′-dibenzo[*b*,*d*]thiene-2,8-diylbis[1-(thiophen-2-yl)methanimine] (SB) Schiff base was synthesized by reacting the mixture of dibenzo[*b*,*d*]thiophene-2,8-diamine (0.01 mol) and thiophene-2-carbaldhyde (0.02 mol) in 30 mL of boiling ethanol for 4 h, after the end of the reaction; the separated solid was filtered, washed with heated ethanol, and finally dried under vacuum [22,23]. Yield: 79%; M.P = 168 °C. UV–Vis, (Ethanol), (λ_{max}/nm): 273.1, 348. FT-IR (FT-IR spectra of SB obtained for its solid state, υ (cm^{-1})) (Fig. 2b): 3025–3112 (aromatic C—H), 1581–1612 (C=N), 1358–1476 (phenyl rings C=C, C—C), 809–877 (S—C). ^{1}H NMR (DMSO-d_6 (CD_3SOCD_3), δ (ppm), 250 MHz) (Fig. 3b): 6.91 (m, 2H, H_2, H'_2); 7.16, 7.19 (dd, 2H, H_3, H'_3); 7.40,7.42 (dd, 2H, H_6, H'_6); 7.51 (d, H, H_5); 7.63 (d, H, H'_5); 7.68, 7.71(dd, 2H, H_1, H'_1); 8.04, 8.06 (ss, 2H, H_7, H'_7); 8.65, 8.7 (ss, 2H, H_4, H'_4). ^{13}C NMR (DMSO-d_6 (CD_3SOCD_3), δ (ppm), 250 MHz) (Fig. 4): 124.142 (C12, C17); 131.845 (C7); 133.745 (C10); 138.345 (C16, C13); 141.099 (C2, C5); 143.584 (C3, C20); 146.71 (C9); 147.55 (C8); 153.297 (C1, C22); 158.869 (C14, C15); 164.11(C6, C11); 171.683 (C19); 172.152 (C18); 172.344 (C5); 172.618 (C4). Anal. Calc. For $C_{22}H_{14}N_2S_3$ (M = 402.55 g/mol): C, 65.64%; H, 3.51%; N, 6.96%, S, 23.89%. Found: C, 64.91%; H, 3.54%; N, 7.03%; 23.67%.

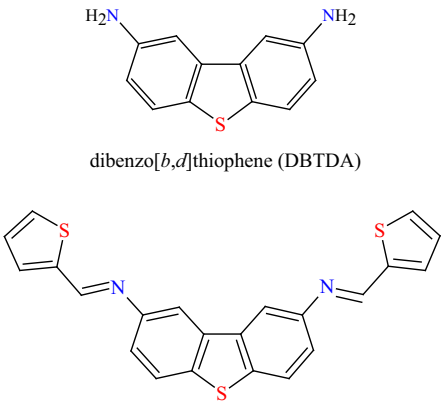


Fig. 1. Chemical structures of the synthesized inhibitors.

2.2. Electrolytic solution

The corrosive solution, 1 M HCl was prepared by dilution of analytical grade 37% HCl of predetermined normality with double distilled water. The concentration range of the used inhibitors C_{RW} was 1×10^{-5}–1×10^{-3} M.

2.3. Gravimetric measurement

Gravimetric experiments were performed according to the standard methods [24], the mild steel specimens of dimension 3.1 cm × 2.4 cm × 1 cm with a composition (in wt%): C = 0.076; P = 0.012; Si = 0.026; Mn = 0.192; Cr = 0.050; Cu = 0.135; Al = 0.023; Ni = 0.050 and the rest Fe, were abraded successively with different grades of emery papers, washed with distilled water, cleaned with acetone After being weighed accurately with high sensitivity balance, the specimens were immersed in 300 mL 1 M HCl with and without various concentrations of the studied thiophene derivatives (SB, DBTDA) at different temperatures (25–65 °C) in aerated condition. After a 6 h immersion, the specimens were taken out, rinsed thoroughly with distilled water, dried and weighed accurately again. Experiments were carried out in triplicate. The average weight loss ΔW (mg) was calculated using the following equation:

$$\Delta W = W_1 - W_2 \tag{1}$$

where W_1 and W_2 are the average weight of specimens before and after immersion, respectively.

The corrosion rates C_{RW} (mg cm^{-2} h^{-1}), the surface coverage θ and the values of inhibition efficiency η_W (%) obtained from gravimetric testes were calculated using the following equations [25,26]:

$$C_{RW} = \frac{\Delta W}{St} = \frac{W_1 - W_2}{St} \tag{2}$$

$$\theta = \frac{C^{\circ}_{RW} - C_{RW}}{C^{\circ}_{RW}} \tag{3}$$

$$\eta_W\% = \left(\frac{C^{\circ}_{RW} - C_{RW}}{C^{\circ}_{RW}}\right) \times 100 \tag{4}$$

where W_1 and are the weight of specimens before and after immersion, respectively, ΔW is the average weight loss (mg), S is the surface area of the specimen (cm^2), t is the immersion time (h), C°_{RW} and C_{RW} are corrosion rates in the absence and presence of inhibitors, respectively.

2.4. Electrochemical measurements

The electrochemical tests were performed at room temperature (25 °C) without stirring in a three electrodes assembly. The counter-electrode (CE) was a large grid of platinum (2 cm^2 area) and the saturated calomel electrode (SCE) was also used as a reference electrode (RE). A mild steel electrode was used as a working electrode (WE). This electrode was prepared from cylindrical steel, it was mounted in polyester, and so only its cross section (0.2 cm^2) was allowed to contact the aggressive solution. The contact section of this electrode had been abraded using different grades of emery paper (800 and 1800 grades). Then, it was rinsed with distilled water and degreased with acetone before their immersion in experimental solution. After immersing the working electrode into the solution, its open circuit potential (OCP) was monitored for

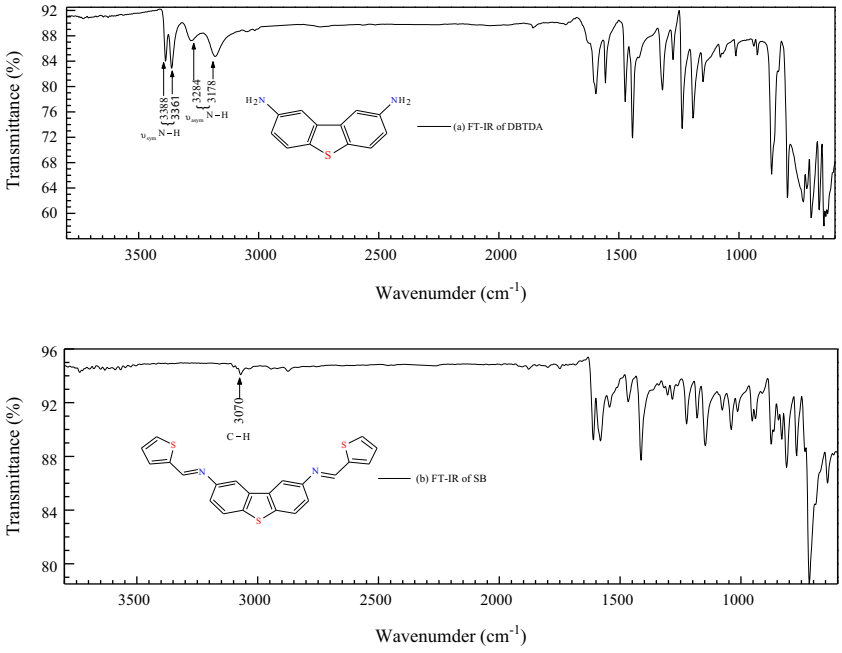


Fig. 2. Experimental FT-IR spectrum of the title compounds.

60 min. All electrochemical experiments were performed after 60 min immersion times since, the rest potential stabilized within this period in both stagnant and hydrodynamic conditions. The electrochemical measurements were performed using a PGZ 301 Voltalab 40 model potentiostat/galvanostat. Data were analyzed using Volta Master IV software.

The polarization curves were recorded by using three-electrode system. After measuring the open circuit potential, potentiodynamic polarization curves were obtained with a 0.5 mV/s scan rate in the −800 to −100 mV potential range. Corrosion current densities values were obtained by Tafel extrapolation method at points 50 mV more positive and more negative than the corrosion potential (E_{corr}). The inhibition efficiency η_P(%) obtained from polarization measurement was calculated according following equation [27]:

$$\eta_P\% = \left(\frac{i^{\circ}_{corr} - i_{corr}}{i^{\circ}_{corr}}\right) \times 100 \quad (5)$$

where i°_{corr} and i_{corr} are the corrosion current densities in the absence and presence of inhibitors, respectively.

The corrosion rate C_{RP} (mg cm^{-2} h^{-1}) obtained from polarization measurement was theoretically calculated using the following equation [27]:

$$C_{RP} = \frac{i_{corr}}{F} \times t \times M_{Fe} \quad (6)$$

where i_{corr} is the corrosion current density (A cm^{-2}), t is the immersion time (s), M_{Fe} is the equivalent molar weight of iron, F is Faraday constant.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments were carried out at OCP in the 100 kHz to 30 mHz frequency range, with a signal amplitude perturbation of 5 mV using alternating current (AC) signal. The inhibition efficiency η_{EIS} of the inhibitors was calculated from the charge transfer resistance values using the following equation [28,29]:

$$\eta_{EIS}\% = \frac{R_{ct} - R^{\circ}_{ct}}{R_{ct}} \times 100 \quad (7)$$

where R°_{ct} and R_{ct} are the charge transfer resistance in the absence and presence of inhibitors, respectively.

2.5. Scanning electron microscope (SEM)

In order to get insight into the changes on surface of corrosive samples before and after the addition of inhibitors, the specimens were first immersed in 1 M HCl in the absence and presence of 1×10^{-3} M SB and DBTDA for 24 h at room temperature, respectively, then taken out from the test solutions, cleaned with bi-distilled water and acetone, and dried with air. The surface morphology of the mild steel samples in the absence and presence of inhibitors were investigated by scanning electron microscopy (SEM) technique using Model JOEL-JSM-7001F-Japan.

2.6. Quantum chemical calculations

Geometric optimizations of investigated compounds and quantum chemical calculations were performed using the Gauss View Molecular Visualization program [30] and standard Gaussian-03 software package [31] on an Intel(R) core(TM) i5-3470 CPU(3.2 GHz and 4 GB RAM) personal computer. Geometry optimization of the title compounds in the ground state (in vacuo) were carried out by density functional theory (DFT) level with the non-local hybrid density functional B3LYP [32], combining Becke's three-parameter hybrid exchange functional with the correlation functional of Lee et al. [33] at basis sets 6-31G(d,p) [34].

The computed quantum chemical parameters of the two molecules such as: the total energy (E_T), the energy of the highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}), the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}), the dipole moment (μ), the ionization potential (I), the electron affinity (A), the electronegativity (χ), the global hardness (γ), the global softness (σ), and the fraction of electron transferred (ΔN) from the inhibitor molecules to iron were calculated. The ionization potential (I) and the electron affinity (A) are defined as follows:

$$I = -E_{HOMO} \quad (8)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (9)$$

Then theoretical absolute electronegativity (χ) and global hardness (γ) of the inhibitor molecules are calculated as follows [35,36]:

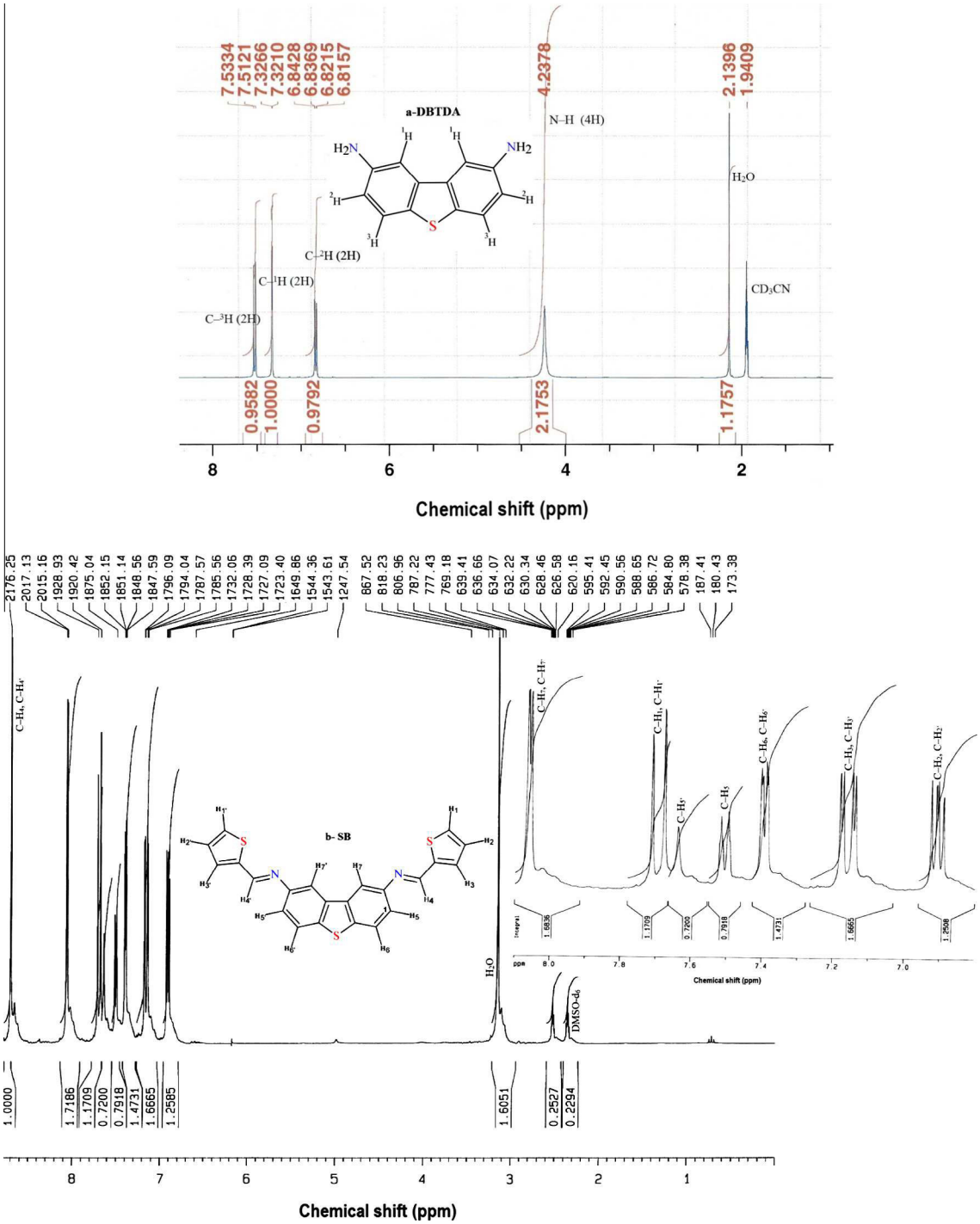


Fig. 3. ^{1}H NMR spectrum of DBTDA and SB.

$$\chi = \frac{I + A}{2} \tag{10}$$

$$\gamma = \frac{I - A}{2} \tag{11}$$

The fraction of electron transferred ΔN was calculated using the following equation [37]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\gamma_{Fe} + \gamma_{inh})} \tag{12}$$

where χ_{Fe} and χ_{inh} represent the absolute electronegativity of iron atom (Fe) and the inhibitor molecule, respectively; γ_{Fe} and γ_{inh} represent the absolute hardness of Fe atom and the inhibitor molecules, respectively. A theoretical value for the electronegativity of bulk iron was used χ_{Fe} = 7 eV/mol and a global hardness of γ_{Fe} = 0, by assuming that for a metallic bulk $I = A$, because they are softer than the neutral metallic atoms [37].

3. Results and discussion

Generally, the inhibition effect of an organic substance depends on many factors including adsorption centers, interaction mode, molecular size, molecular geometry, concentration, nature and state of the metal, type of the medium and other experimental conditions,

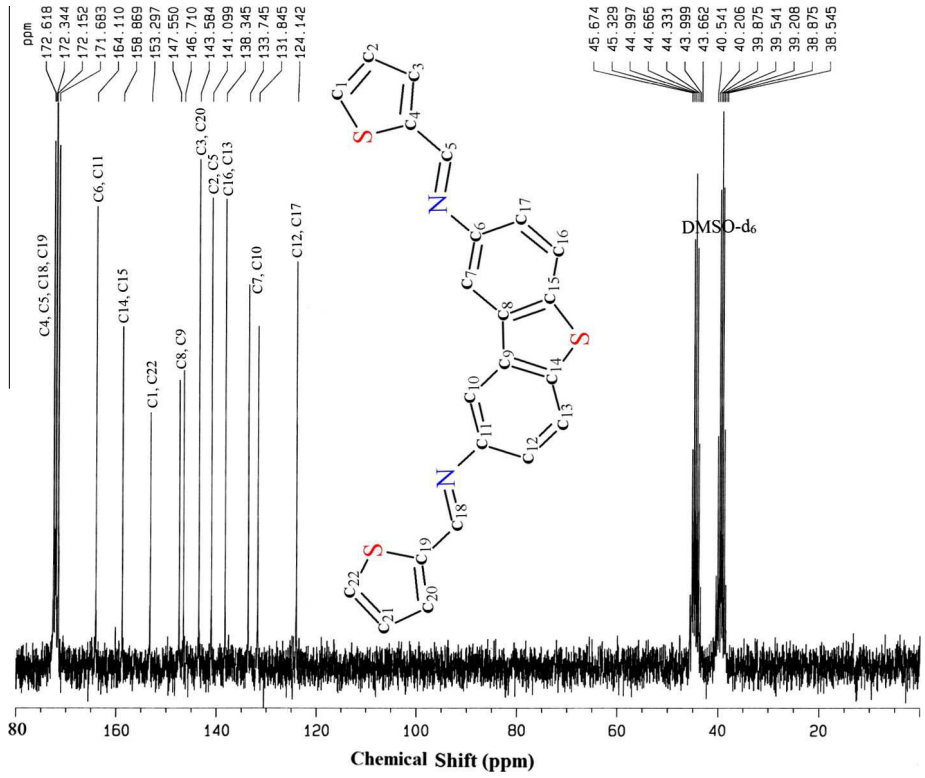


Fig. 4. ^{13}C NMR spectrum of SB.

Table 1
Corrosion parameters obtained from weight loss measurements of mild steel after 6 h immersions in 1 M HCl solution with and without addition of various concentrations of SB and DBTDA at different temperatures.

Temperature (°C)	Concentration (M)	SB			DBTDA		
		C_{RW} (mg cm^{-2} h^{-1})	θ	η_W (%)	C_{RW} (mg cm^{-2} h^{-1})	θ	η_W (%)
25	Blank	1.560	–	–	1.560	–	–
	1×10^{-5}	0.731	0.53	53.14	0.636	0.59	59.23
	5×10^{-5}	0.304	0.81	80.51	0.363	0.77	76.73
	1×10^{-4}	0.214	0.86	86.28	0.273	0.82	82.50
	5×10^{-4}	0.152	0.90	90.26	0.202	0.87	87.05
	1×10^{-3}	0.110	0.93	92.95	0.170	0.89	89.10
35	Blank	2.493	–	–	2.493	–	–
	1×10^{-5}	1.115	0.55	55.27	1.017	0.59	59.21
	5×10^{-5}	0.646	0.74	74.09	0.804	0.68	67.75
	1×10^{-4}	0.474	0.81	80.99	0.538	0.79	78.42
	5×10^{-4}	0.290	0.88	88.36	0.401	0.84	83.91
	1×10^{-3}	0.243	0.90	90.25	0.322	0.87	87.08
45	Blank	3.552	–	–	3.552	–	–
	1×10^{-5}	1.728	0.51	51.35	2.025	0.43	42.99
	5×10^{-5}	0.991	0.72	72.1	1.369	0.62	61.46
	1×10^{-4}	0.815	0.77	77.05	0.907	0.74	74.46
	5×10^{-4}	0.530	0.85	85.07	0.703	0.80	80.21
	1×10^{-3}	0.437	0.88	87.69	0.591	0.83	83.36
55	Blank	5.773	–	–	5.773	–	–
	1×10^{-5}	2.910	0.50	49.59	3.110	0.46	46.13
	5×10^{-5}	1.676	0.71	70.97	2.336	0.60	59.54
	1×10^{-4}	1.393	0.76	75.87	1.831	0.68	68.28
	5×10^{-4}	1.039	0.82	82.00	1.528	0.74	73.53
	1×10^{-3}	0.965	0.83	83.28	1.423	0.75	75.35
65	Blank	6.854	–	–	6.854	–	–
	1×10^{-5}	3.523	0.49	48.60	4.245	0.38	38.07
	5×10^{-5}	2.338	0.66	65.89	3.582	0.48	47.74
	1×10^{-4}	2.009	0.71	70.69	2.948	0.57	56.99
	5×10^{-4}	1.617	0.76	76.41	2.538	0.63	62.97
	1×10^{-3}	1.441	0.79	78.98	2.365	0.65	65.49

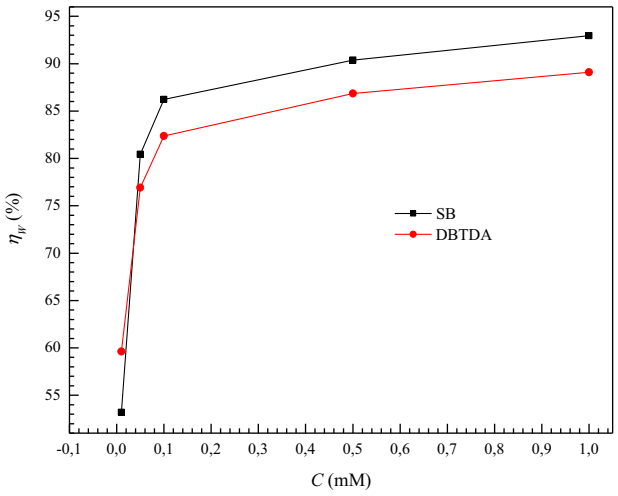


Fig. 5. Relationship between inhibition efficiency (η_W) and concentration of inhibitors (C) in 1 M HCl at 25 °C obtained by weight loss measurement.

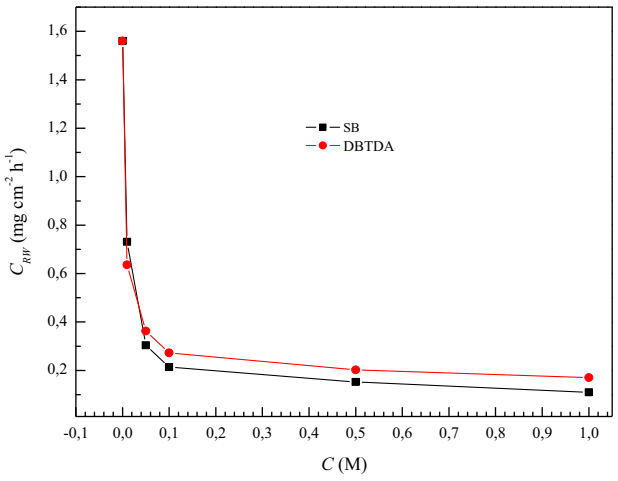


Fig. 6. Relationship between corrosion rate (C_R) and concentration of inhibitor (C) in 1 M HCl at 25 °C obtained by weight loss measurement.

such as temperature and pH [38–40]. We have studied the effects of some of these parameters on mild steel corrosion.

3.1. Gravimetric measurements

3.1.1. Effect of inhibitors concentration

The inhibitive effect of SB and DBTDA addition at different concentrations on the mild steel corrosion in 1 M HCl at room temperature (25 °C) was investigated by gravimetric (weight loss) measurement. The corrosion rate C_{RW} (mg cm^{-2} h^{-1}), the surface coverage θ and the values of inhibition efficiency η_W (%) obtained are summarized in Table 1. It is clear that the inhibition efficiency η_W (%) increases with increasing inhibitors concentration (Fig. 5). At 1×10^{-3} M concentration, SB and DBTDA exhibit maximum η_W (92.95% and 89.10%, respectively), which represent efficient inhibitive ability. It can be seen from Fig. 6 that corrosion rate C_{RW} of mild steel decrease with increasing inhibitors concentration. This behavior can be attributed to the increase in adsorption of SB and DBTDA at the metal/solution interface as their concentration increase [41]. Without inhibitor, the corrosion rate is as high as 3.12 mg cm^{-2} h^{-1} and in presence of 1×10^{-3} M inhibitor, the

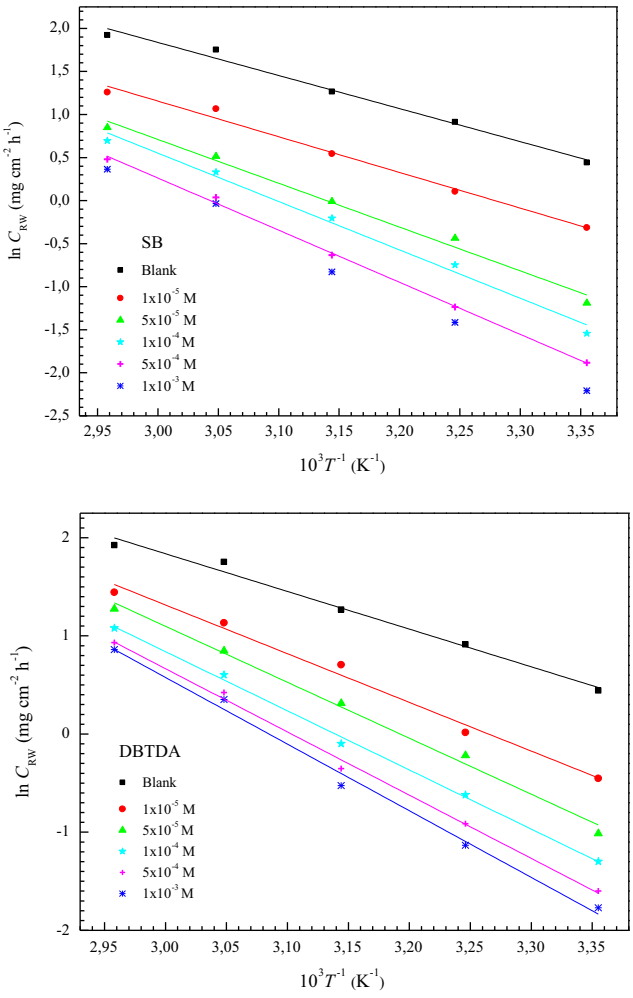


Fig. 7. Arrhenius plots for mild steel in 1 M HCl in the absence and presence of different concentrations of SB and DBTDA.

C_{RW} values are reduced to 0.22 and 0.34 mg cm^{-2} h^{-1} for SB and DBTDA, respectively. In most cases the corrosion rate of examined inhibitors follows the order: C_{RW} (SB) < C_{RW} (DBTDA), which shows that SB exhibits better inhibitive performance compared with the corresponding amine (DBTDA). This phenomenon may be due to the higher molecular size of SB and the presence of imine (—C═N—) and thienyl groups in its structure.

3.1.2. Effect of temperature

The effects of temperature on the corrosion of mild steel in 1 M HCl in the 25–65 °C range, after 6 h of immersion are presented in Table 1. The temperature can modify the interaction between the mild steel electrode and the acidic medium in the absence and in the presence of the inhibitor [42]. In acidic media, dissolution of metal is generally accompanied with evolution of hydrogen gas and rise in temperature usually accelerates the corrosion reactions, resulting in higher dissolution of metal. It can be seen from Table 1 that η_W (%) values decrease as the temperature increases from 25 to 65 °C, this is due to an appreciable decrease in adsorption of inhibitor molecules on metal surface with rise in temperature and further cause desorption of inhibitor molecules because these two opposite processes are in equilibrium. However, it is clear that η_W values of SB decrease slowly compared with those of DBTDA (at 65 °C and in 1×10^{-3} M, η_W reduced to 78.92% for SB and 65.49% for DBTDA). These results confirm that SB exhibits the best inhibitive performance among these two additives for temperatures between 25 and 65 °C.

Table 2
Activation parameters for mild steel in 1 M HCl in the absence and presence of different concentrations of SB and DBTDA.

Inhibitor	C (M)	E_a (kJ/mol)	ΔH_a° (kJ/mol)	ΔS_a° (J mol^{-1} K^{-1})
	Blank	31.918	29.283	−142.70
SB	1×10^{-5}	34.438	29.823	−147.239
	5×10^{-5}	42.295	39.692	−120.858
	1×10^{-4}	46.701	44.091	−108.976
	5×10^{-4}	50.310	47.699	−100.562
	1×10^{-3}	54.724	52.122	−88.091
DBTDA	1×10^{-5}	41.256	38.637	−118.987
	5×10^{-5}	47.417	44.797	−102.300
	1×10^{-4}	50.110	47.500	−96.347
	5×10^{-4}	53.569	50.950	−87.434
	1×10^{-3}	56.463	53.868	−79.435

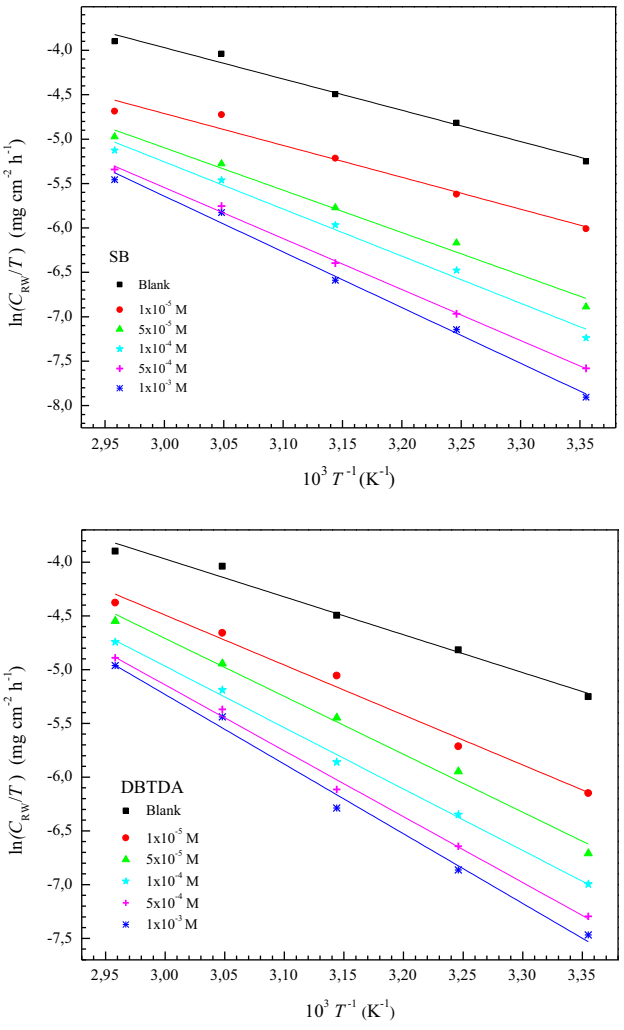


Fig. 8. Alternative Arrhenius plots for mild steel in 1 M HCl in the absence and presence of different concentrations of SB and DBTDA.

The activation parameters play an important role in under-standing the inhibition mechanism of inhibitors. Results of η_W (%) obtained at different temperatures reveal that, increasing temperature increases the corrosion rate and decreases η_W (%). The relation between corrosion rate (C_{RW}) and temperature can be expressed by the following Arrhenius Eq. (13) [43]:

$$C_{RW} = A_r \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (13)$$

where E_a is the apparent activation energy, T is the absolute temperature, A_r is the Arrhenius pre-exponential constant and R is the gas constant. The apparent activation energy for various concentrations of the inhibitors was calculated from the plots of logarithm of C_{RW} ($\ln C_{RW}$) versus $1/T$ (Fig. 7). The linear regression coefficients are close to 1, indicating that corrosion of mild steel in 1 M HCl can be explained using the kinetic model. The values of activation energies are given in Table 2. It revealed an increase of E_a values in presence of inhibitors. For two inhibitors, E_a (inhibited solution) > E_a (uninhibited solution), and E_a follows the order of E_a (DBTDA) > E_a (SB), which further confirm η_W (%) decreases with increase in temperature, and the decreased degree with temperature becomes more notable for DBTDA.

Enthalpy and entropy of activation were calculated using the alternative form of Arrhenius Eq. (14):

$$C_{RW} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (14)$$

where h is Planck's constant and N is Avogadro's constant, R is the gas constant, ΔH_a° is the activation enthalpy and ΔS_a° is the activation entropy. Fig. 8 shows the plot of $\ln(C_{RW}/T)$ versus $1/T$. Straight lines were obtained with a slope of $\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right)$ and an intercept of $[\ln(R/Nh) + \Delta S_a^\circ/R]$ from which the values of ΔH_a° and ΔS_a° were calculated and listed in Table 2. It was found that, in the presence of inhibitors ΔH_a° shows higher values than those obtained for the uninhibited solution.

3.1.3. Adsorption isotherm and thermodynamic calculations

As known, organic molecules reduce metallic corrosion by adsorption at the metal/solution interface, while the adsorption isotherm can give important information about the interaction mechanism between the inhibitor and the metal surface [44]. Two major categories of interaction can be used to describe the adsorption behavior of the inhibitors: physisorption and chemisorption [45]. The physical adsorption occurs between active positive centers on the metal surface and benzene ring π-bonds, while the chemical adsorption is due to the formation of coordination bonds between the inhibitor molecules and the d-orbitals of iron atoms on the steel surface, through the electronic lone pair of N, O and S atoms [8]. In this study, some adsorption isotherms including Frumkin, Temkin and Langmuir isotherms are applied to fit the surface coverage (θ) values at different concentrations of inhibitor. According to these isotherms, θ is related to the inhibitor concentration C via following equations [46]:

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\exp(2a\theta) = K_{ads}C \quad \text{(Frumkin isotherm)} \quad (15)$$

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C \quad \text{(Temkin isotherm)} \quad (16)$$

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + c \quad \text{(Langmuir isotherm)} \quad (17)$$

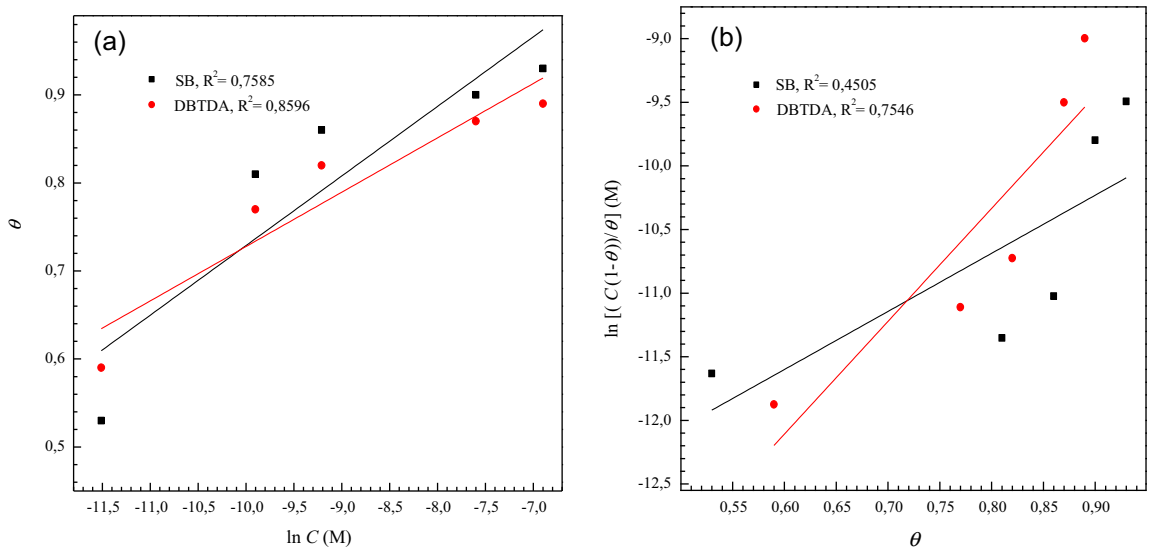


Fig. 9. Temkin (a) and Frumkin (b) isotherm plots for mild steel in 1 M HCl solution containing different concentration of SB and DBTDA at 25 °C.

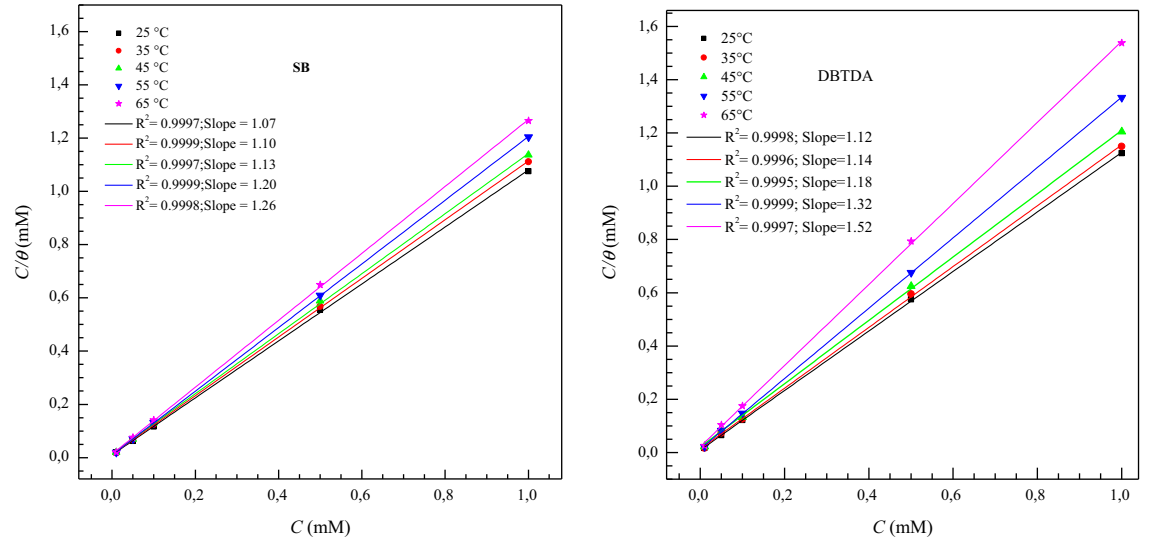


Fig. 10. Langmuir isotherm plots for mild steel in 1 M HCl solution containing different concentration of SB and DBTDA at different temperatures.

where C is the concentration of inhibitor; θ is surface coverage, which have been calculated by weight loss measurement and listed in Table 1; K_{ads} is the adsorption equilibrium constant and "a" is the molecular interaction parameter.

To choose the isotherm that best fit to experimental data, the correlation coefficient (R^2) was used and the best fit was obtained from the Langmuir isotherm (Figs. 9 and 10), which suggests that the adsorption process of SB and DBTDA on mild steel surface in 1 M HCl solution obeys the Langmuir adsorption isotherm. This model supposes that the solid surface contains a fixed number of adsorption sites and each site holds one adsorbed species [47].

On the other hand, the adsorption equilibrium constant (K_{ads}) is related to the standard free energy of adsorption (ΔG^0_{ads}) of the inhibitor molecules by the following equation [48]:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5}\exp\left(\frac{-\Delta G^0_{ads}}{RT}\right) \quad (18)$$

where R is the universal gas constant, T the thermodynamic temperature in K, and 55.5 represents the molar concentration of water in the solution. The values of K_{ads} and ΔG^0_{ads} are summarized in Table 3.

Generally, a high value of K_{ads} indicates that the inhibitor is easily and strongly adsorbed on the metal surface, leading to a better inhibition performance. In our case, the strong interaction of inhibitors with mild steel can be attributed to the presence of heteroatoms, such as N and S, and π-electrons in the inhibitor molecules [49]. It can be seen from Table 3 that K_{ads} values follow the order: K_{ads} (SB) > K_{ads} (DBTDA) (in the same conditions), indicating that the Schiff base SB exhibits a better inhibitive performance than the corresponding amine. At last, K_{ads} values decrease with increase temperature, this is in good agreement with the values of η_W obtained from Table 1.

The adsorption enthalpy and entropy (ΔH^0_{ads} and ΔS^0_{ads}) can be calculated using the following equation:

Table 3
Thermodynamic parameters of adsorption for mild steel in 1 M HCl at different temperatures from Langmuir adsorption isotherm.

Inhibitor	Temperature (°C)	K_{ads} (mM^{-1})	ΔG^0_{ads} (kJ mol^{-1})	$-\Delta H^0_{ads}$ (kJ mol^{-1})	ΔS^0_{ads} (J mol^{-1} K^{-1})
SB	25	94.60	−38.39	−7.150	104.420
	35	81.83	−39.23		
	45	74.18	−40.25		
	55	72.38	−41.47		
	65	65.79	−42.44		
DBTDA	25	91.07	−38.24	−16.146	73.781
	35	75.35	−39.02		
	45	48.37	−39.12		
	55	46.72	−40.27		
	65	44.54	−41.35		

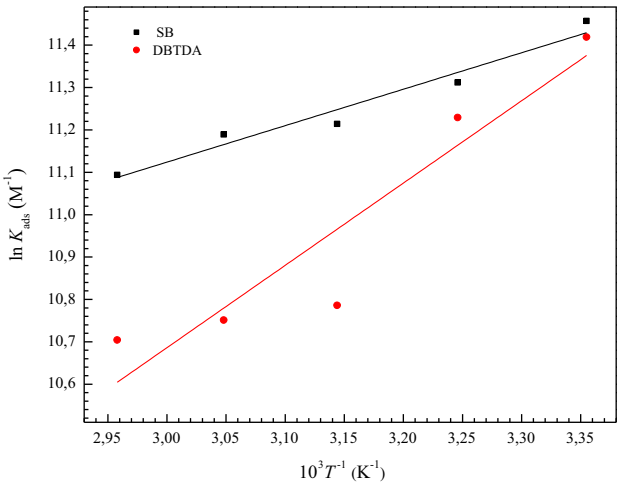


Fig. 11. Plot of ln K_{ads} versus $1/T$ of SB and DBTDA.

$$\ln K_{ads} = \ln \frac{1}{55.5} - \frac{\Delta H^0_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^0_{ads}}{R} \quad (19)$$

Using Eq. (18), the values of ΔH^0_{ads} and ΔS^0_{ads} were evaluated from the slope and the intercept of the plot of lnK_{ads} versus $1/T$ (Fig. 11). The values of ΔH^0_{ads} and ΔS^0_{ads} were calculated and listed in Table 3.

3.2. Electrochemical measurements

3.2.1. Potentiodynamic polarization

Fig. 12 shows the representative Tafel polarization curves recorded on mild steel in 1 M HCl in absence and in presence of different concentrations of SB and DBTDA at 25 °C. In order to obtain information about the kinetics of the corrosion, some electrochemical parameters, such as corrosion potential E_{corr} (mV/SCE), cathodic and anodic Tafel slopes β_c and β_a (mV/dec), corrosion current density i_{corr} (μA cm^{-2}), corrosion rate C_{RP} (mg cm^{-2} h^{-1}), and inhibition efficiency η_P (%) values are calculated from the corresponding polarization curves. This data is reported in Table 4. It is clear that i_{corr} values decrease sharply in the presence of each inhibitor, and decrease with increasing the inhibitor concentration. Correspondingly, η_P increases with the inhibitor concentration. η_P for 1×10^{-3} M inhibitor reaches up to a maximum of 93.05% for SB; and 88.69% for DBTDA. These values suggest that two S-heterocyclic compounds act as efficient inhibitors on mild steel corrosion in 1.0 M HCl, and η_P follows the same order: SB > DBTDA. Furthermore, the corrosion rate (C_{RP}) values obtained from polarization curves are

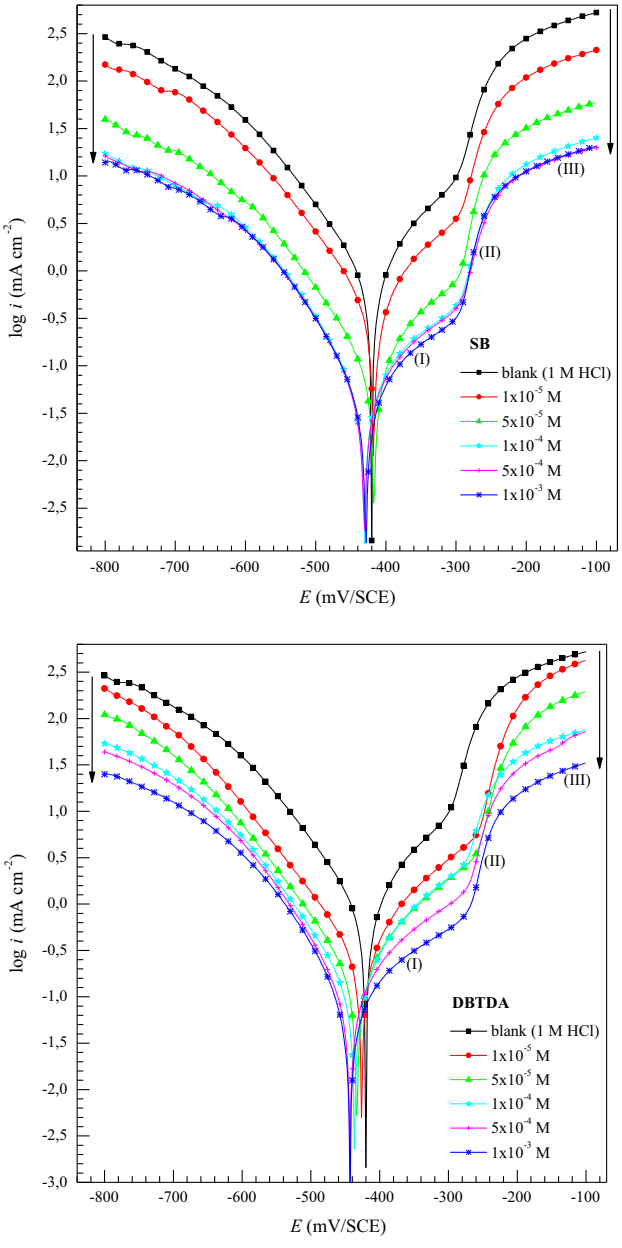


Fig. 12. Tafel polarization curves for mild steel obtained at 25 °C in 1 M HCl solution containing different concentrations of title compounds.

in good agreement with those (C_{RW}) obtained from weight loss measurements: (C_{RP}) decreases with increasing inhibitor concentration. This effect is due to the increase in the blocked fraction of the

Table 4
Polarization parameters and corresponding inhibition efficiency for the mild steel obtained at 25 °C in 1 M HCl solution with and without addition of different concentrations of SB and DBTDA.

Inhibitor	C (M)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{corr} (μA cm^{-2})	C_{RP} (mg cm^{-2} h^{-1})	η_P (%)
	Blank	420	94.8	720.2	1.498	–
SB	1×10^{-5}	417	98.9	370.11	0.769	48.61
	5×10^{-5}	416.7	97	93.75	0.195	86.98
	1×10^{-4}	430.7	94.3	66.51	0.138	90.77
	5×10^{-4}	430.6	94.1	59.92	0.124	91.68
	1×10^{-3}	428.3	89.2	50.03	0.104	93.05
DBTDA	1×10^{-5}	426.1	105.1	268.40	0.558	62.73
	5×10^{-5}	433.1	98.4	159.52	0.331	77.85
	1×10^{-4}	436.5	90.4	106.71	0.221	85.18
	5×10^{-4}	443.1	83.8	90.71	0.188	87.40
	1×10^{-3}	443.2	85.2	81.46	0.169	88.69

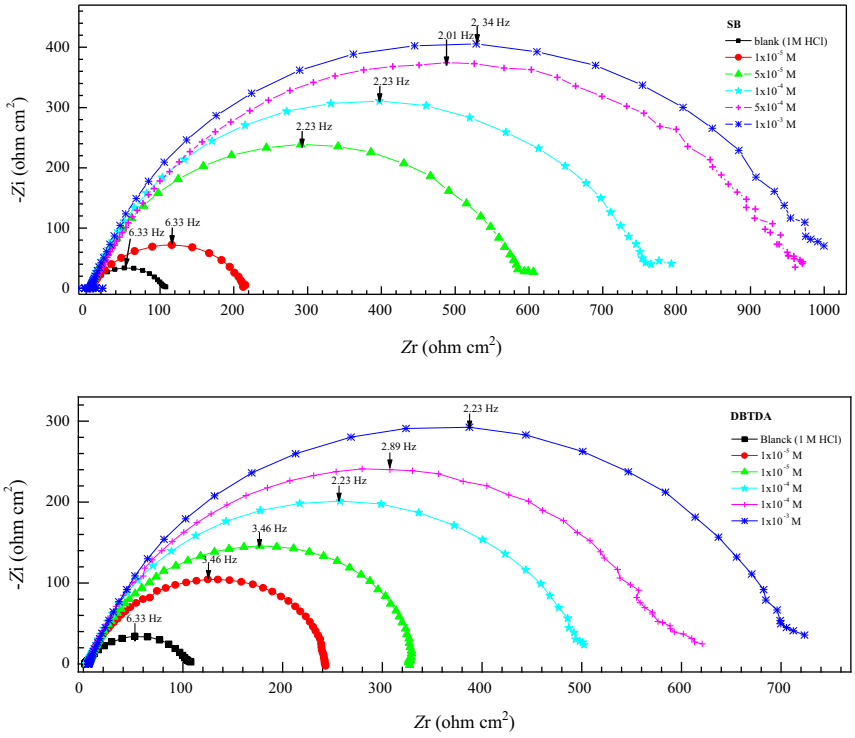


Fig. 13. Nyquist impedance diagrams for mild steel obtained at 25 °C in 1 M HCl solution containing different concentrations of title compounds.

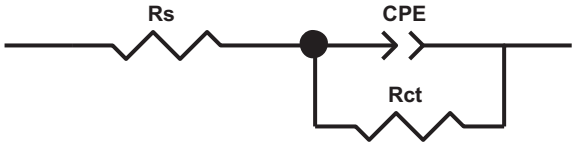


Fig. 14. Equivalent circuits compatible with the experimental impedance data in Fig. 10.

electrode surface by adsorption [50] through nonbonding electron pairs from nitrogen and sulfur atoms as well as π-electrons [51]. It is expected that, a higher coverage of the inhibitor film on the mild steel surface is obtained at higher inhibitor concentrations. In addition, as it can be seen from Fig. 12 that the presence of SB and DBTDA molecules in acid solution modifies both cathodic and anodic polarization branches and slightly shifts the corrosion potential towards more negative potentials, compared to the result obtained in absence of inhibitors. This result indicates that the addition of inhibitors reduces mild steel anodic dissolution and also delays the hydrogen reduction. These compounds act as mixed-type inhibitors and show more consequent influence in the cathodic polarization plots compared to anodic plots [52]. Moreover, cathodic Tafel curves give rise to parallel lines with increasing inhibitor concentration; this shows that the addition of SB or DBTDA does not modify the hydrogen evolution mechanism. The reduction of H^+ ions at the mild steel surface take place mainly through a charge transfer mechanism [53]. For anodic polarization curves, it is worth noting that three sections (I, II, and III) are observed, which represent the inhibited region, flat region and uninhibited region, respectively. With increasing anodic potentials the anodic currents increase with a β_{a1} slope in section I. Then, for further potential values, the desorption potential (E_{des}), the anodic currents increase sharply and dissolve at a small β_{a2} slope section II and a flat is observed at this stage. This flat can be attributed to the equilibrium of adsorption and desorption of inhibitor molecules on mild steel surface [54], and the desorption finishes at the end of this region. For section III, the anodic current densities change considerably, resulting in a sharp increase in Tafel slope β_{a3} in the high polarization potential

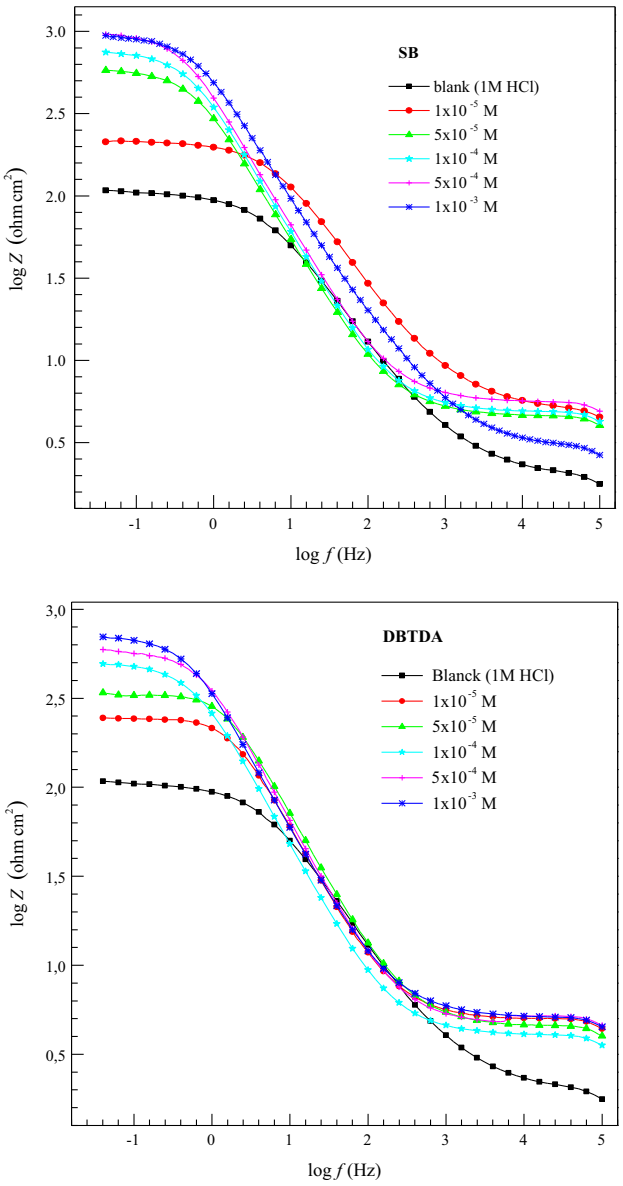


Fig. 15. Bode plots of mild steel in 1 M HCl in the absence and presence of different concentrations of SB and DBTDA at 25 °C.

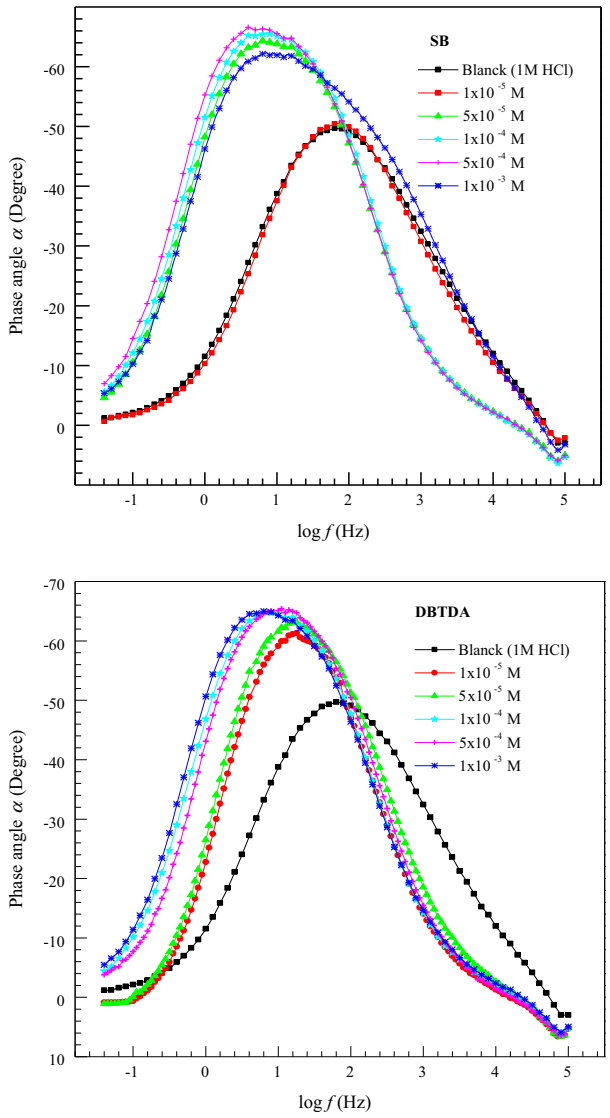


Fig. 16. Phase angle plots of mild steel in 1 M HCl solution in the absence and presence of different concentrations of SB and DBTDA at 25 °C.

region. The sharp increase in current is related to marked desorption of adsorbed inhibitor [55].

3.2.2. Electrochemical impedance spectroscopy

In order to improve the results extracted from gravimetric and polarization measurements and to acquire more information about corrosion mechanisms, Nyquist plots for mild steel after 1 h immersion in 1 M HCl solution in the absence and presence of different concentrations of SB and DBTDA at 25 °C are given in Fig. 13. It is clear from this figure that all impedance spectra exhibit one single capacitive loop, which suggests that the corrosion of mild steel in 1 M HCl with and without inhibitors is mostly controlled by charge transfer process under the open circuit conditions, and usually related to the double layer behavior [56]. Moreover, these diagrams have a similar shape for all tested concentrations, indicating that there is quite no change in the corrosion mechanism [57]. In addition, these Nyquist plots are not perfect semicircles and this may be attributed to the frequency dispersion of interfacial impedance [58]. This behavior is a result of the surface roughness, the chemical heterogeneity of surface, and adsorption–desorption process of inhibitive molecules on mild steel surface [59]. Furthermore, the diameter of the semicircles in the presence of SB and DBTDA is larger than observed in blank solution (1 M HCl) and increases with increasing inhibitors concentration, which may be related to the increase of surface coverage of inhibitive molecules on mild steel surface. Accordingly, the EIS data are simulated by the proposed equivalent circuit presented in Fig. 14, where R_s is the solution resistance, R_{ct} denotes the charge-transfer resistance and CPE is constant phase element. The CPE element is used to explain the depression of the capacitance semi-circle, which corresponds to surface heterogeneity resulting from surface roughness, impurities, dislocations, grain boundaries, adsorption of inhibitors, formation of porous layers, etc. The impedance function of the CPE is represented by the expression [53,54]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}} \tag{20}$$

where Q is the magnitude of the CPE, j is the imaginary number ($j^2 = -1$), ω is the angular frequency. α is the deviation parameter

Table 5
Electrochemical parameters of impedance and corresponding inhibition efficiency for the mild steel obtained at 25 °C in 1 M HCl solution with and without addition of different concentrations of SB and DBTDA.

Inhibitor	C (M)	OCP (at 60 min) (mV/SCE)	R_s (Ω cm^2)	R_{ct} (Ω cm^2)	CPE		f_{max} (Hz)	C_{dl} (μF cm^{-2})	η_{Imp} (%)
					Q ($\mu\Omega^{-1}$ s$^{\alpha}$ cm^{-2})	α			
	Blank	−431	2.24	104.7	357.854	0.838	6.33	237.31	–
SB	1×10^{-5}	−446	4.79	210.8	217.040	0.856	6.33	148.414	50.33
	5×10^{-5}	−448	5.29	586.8	208.713	0.820	2.23	129.784	82.15
	1×10^{-4}	−447	5.88	759.4	169.976	0.859	2.23	117.155	86.21
	5×10^{-4}	−443	5.90	963.4	160.030	0.849	2.01	100.533	89.13
	1×10^{-3}	−451	7.04	997.3	94.080	0.746	2.34	36.919	89.50
DBTDA	1×10^{-5}	−439	4.51	249.50	222.398	0.762	3.46	164.366	58.03
	5×10^{-5}	−450	5.43	345.50	220.639	0.872	3.46	156.416	69.70
	1×10^{-4}	−451	4.61	499.9	211.445	0.829	2.23	134.643	79.06
	5×10^{-4}	−457	5.67	587.10	191.436	0.870	2.89	131.332	82.17
	1×10^{-3}	−452	6.48	770.03	190.862	0.847	2.23	119.166	86.40

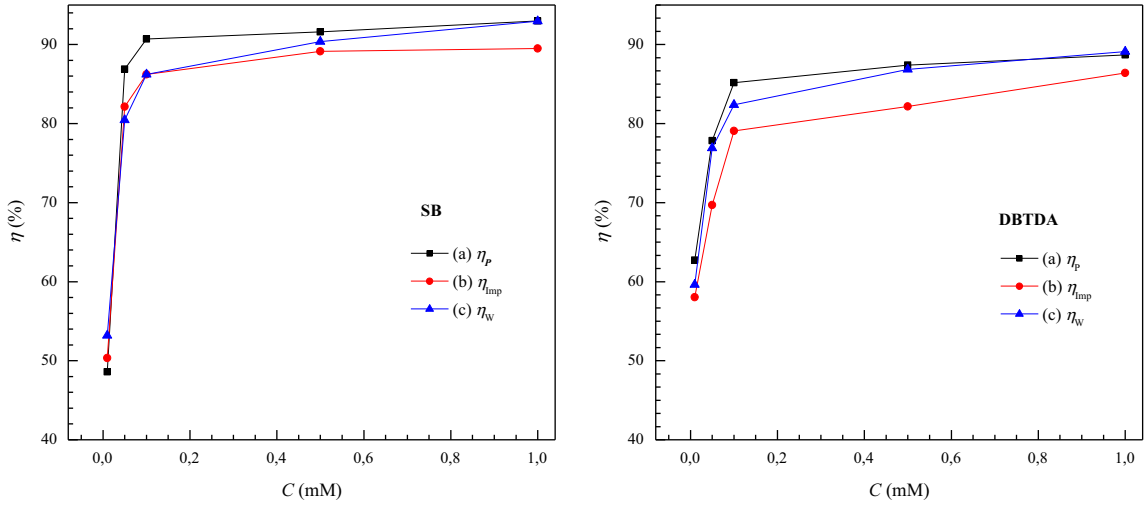


Fig. 17. Variation of inhibition efficiency η (%) with inhibitor concentration at 25 °C measured by different methods.

($-1 \leqslant \alpha \leqslant +1$), has the meaning of a phase shift. While $\alpha = 0$, the CPE represents a pure resistor, for $\alpha = -1$ an inductor and for $\alpha = +1$, a pure capacitor [60]. In addition, the double layer capacitances, C_{dl}, for a circuit including a CPE were calculated by using the following equation [61]:

$$C_{dl} = Q(2\pi w_{max})^{\alpha-1} \quad (21)$$

where $w_{max} = 2\pi f_{max}$ and f_{max} is the frequency at the maximum value of the imaginary part of the impedance spectrum.

The corresponding Bode impedance magnitude and phase angle plots recorded for mild steel electrode immersed in 1 M HCl with and without different concentrations of inhibitors at its open potential circuit are given in Figs. 15 and 16. As seen from Fig. 15, Bode plots refer to the existence of an equivalent circuit containing a single constant phase element in the interface of metal/solution. The increase of absolute impedance at low frequencies in Bode plot confirms the higher protection with the increasing of inhibitors concentration [61]. According to appearance of phase angle plots, increasing the concentration of SB and DBTDA inhibitors in 1 M HCl results in more negative values of phase angle indicating superior inhibitive behavior due to more inhibitor molecules adsorbed on mild steel surface at higher concentrations. As seen from Fig. 16, one phase peak at the center frequency range can be observed only, indicating that there is one time constant for SB and DBTDA, related to the electrical double layer [53].

The electrochemical parameters values such as R_s (Ω cm^2), R_{ct} (Ω cm^2), C_{dl} (μF cm^{-2}), Q ($\mu\Omega^{-1}$ s$^{\alpha}$ cm^{-2}), α, f_{max} (Hz) and η_{Imp} (%) of SB and DBTDA were obtained from EIS and summarized in Table 5. The C_{dl} values decrease while R_{ct} values increase with increasing inhibitors concentration. The highest R_{ct} (997.3 Ω cm^2 for SB and 770.03 Ω cm^2 for DBTDA) have been found at optimum concentration (1×10^{-3} M). The increase in R_{ct} values is caused by adsorption of inhibitors, indicating that the exposed area decreased. On the other hand, a decrease in C_{dl}, which can result from a decrease in local dielectric constant and/or an increase in the thickness of the electrical double layer, suggests that SB and DBTDA inhibitors act by adsorption at the metal–solution interface. Values of inhibition efficiency (η_{Imp}) increase with the concentration of these heterocyclic derivatives up to 89.50% for SB and 86.40% for DBTDA, when concentration reaches 1×10^{-3} M. These results confirm once again that the title compounds exhibit efficient inhibitive performance for mild steel in hydrochloric acid solution and η_{Imp} follows the order: SB > DBTDA. It is worth noting that the inhibition efficiencies calculated from electrochemical measurements are reasonably in good agreement with those obtained from weight loss measurements as shown in Fig. 17.

3.3. Morphological analysis

The SEM micrographs of mild steel surfaces are shown in Fig. 18. It can be clearly observed from Fig. 18a that the metal

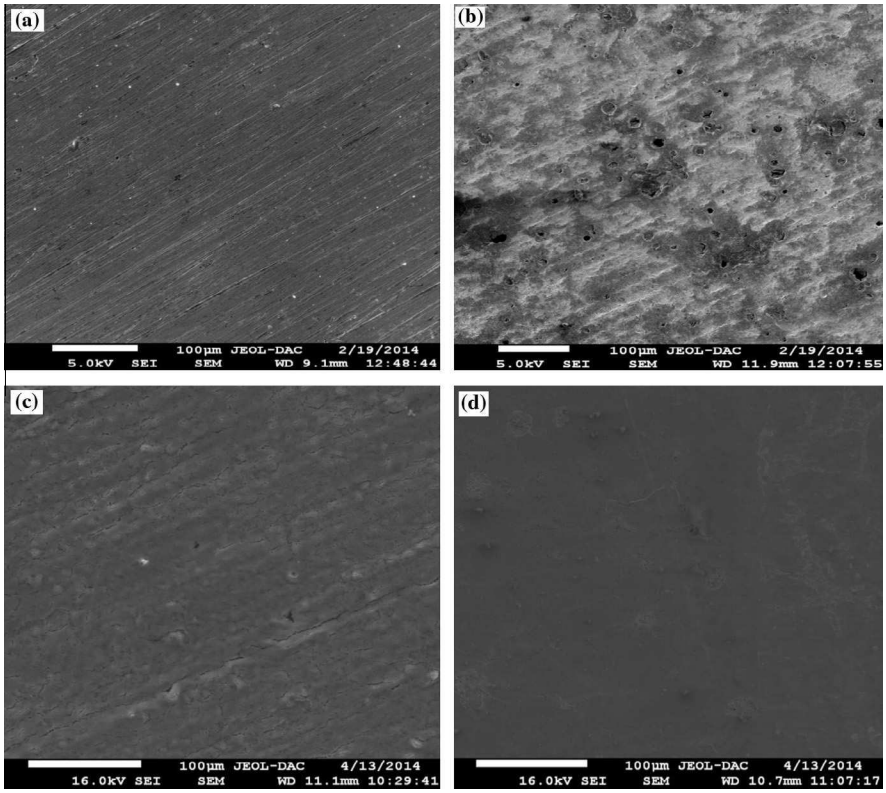


Fig. 18. SEM micrographs of mild steel surface at 25 °C: (a) abraded without immersion in test solutions; (b) after 24 h immersion in1 M HCl without inhibitor; (c) after 24 h immersion in 1 M HCl containing 1 mM of the inhibitor DBTDA and (d) after 24 h immersion in 1 M HCl containing 1 mM of the inhibitor SB.

surface before immersion appears more uniform and even the polishing lines can be observed. However, in 1 M HCl (Fig. 18b), the surface morphology is strictly corroded in the absence of inhibitor. In the presence of inhibitors (Fig. 18c and d), the damage of mild steel surface is obviously reduced. This observation clearly proves that SB and DBTDA can exhibit good inhibiting ability on mild steel surface. The inhibitors may form protective film adsorbed on metal surface, resulting in a decrease in the contact between metal and the hydrochloric solution.

3.4. Molecular geometry and quantum chemical study

Quantum chemical calculations have a potential application towards the design and development of organic corrosion inhibitors in corrosion field [62]. The use of these computational methods is very important in studying the correlation between molecular structure and corrosion inhibition effect [63]. Thus; several publications have incorporated these theoretical approaches [3,7–9,13,16,45,51–53,58]. Recently, density functional theory (DFT) has been carried out in order to investigate the adsorption and inhibition mechanism that relates the molecular structure of the present inhibitor and its inhibiting effect [64]. In the present work, DFT calculations were carried out in gas phase without any symmetry constraints using the Gaussian-03 program package [31]. The hybrid B3LYP [32] functional combined with 6-31G(d,p) basis set were used in this study. The B3LYP is the most popular and reasonably appropriate calculation method to estimate the structural proprieties of organic corrosion inhibitors. The full optimized minimum energy geometrical configurations and the frontier molecule orbital density distributions of SB and DBTDA are shown in Figs. 19 and 20. Therefore, the calculated quantum chemical parameters related to the inhibition effect of the investigated molecules such as the Total Energy (E_T), the energy of the Highest Occupied Molecular Orbital (E_{HOMO}), the energy of the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (E_{LUMO}), the gap energy (ΔE_{gap}), the dipole moment (μ), the Ionization Potential (I), the Electron Affinity (A), the electronegativity (χ), the global hardness (γ), the global softness (σ), and the fraction of electron transferred (ΔN) from the inhibitor molecules to iron are listed in Table 6.

It can be seen from Fig. 19a that the both SB and DBTDA molecules present a general planar structure. This structure unit may be in favor of the largest contact area if molecule adsorbed on the mild steel surface at nearly 0° contact angle. Molecular electrostatic potential (MEP) is related to the electronic density and is a very useful descriptor in understanding sites for electrophilic attack and nucleophilic reactions [65]. The contour and the total electron density surface mapped with molecular electrostatic potential (MEP) of SB and DBTDA are shown in Fig. 19b and c, respectively. The negative (red[1]) regions of the MEP are related to nucleophilic reactivity and the positive (blue) regions to electrophilic reactivity. As can be seen from this figure, it is clear that more electron rich regions are mainly localized around the heteroatoms and the conjugated double bonds. As noticed that SB and DBTDA can promote formation of a chelate on the mild steel surface by transferring electrons from benzothiophene groups to iron atom d-orbital and forming a coordinate covalent bond through the chemical adsorption. In this way, the mild steel acting as an electrophile is susceptible to attract the negatively charged sites of inhibitor molecule, and the nucleophilic centers of inhibitor molecules are normally heteroatoms with free electron pairs, functional electronegative groups and π-electrons in conjugated double bonds, which are readily available to form chemical bonds [66].

[1] For interpretation of color in Fig. 19, the reader is referred to the web version of this article.

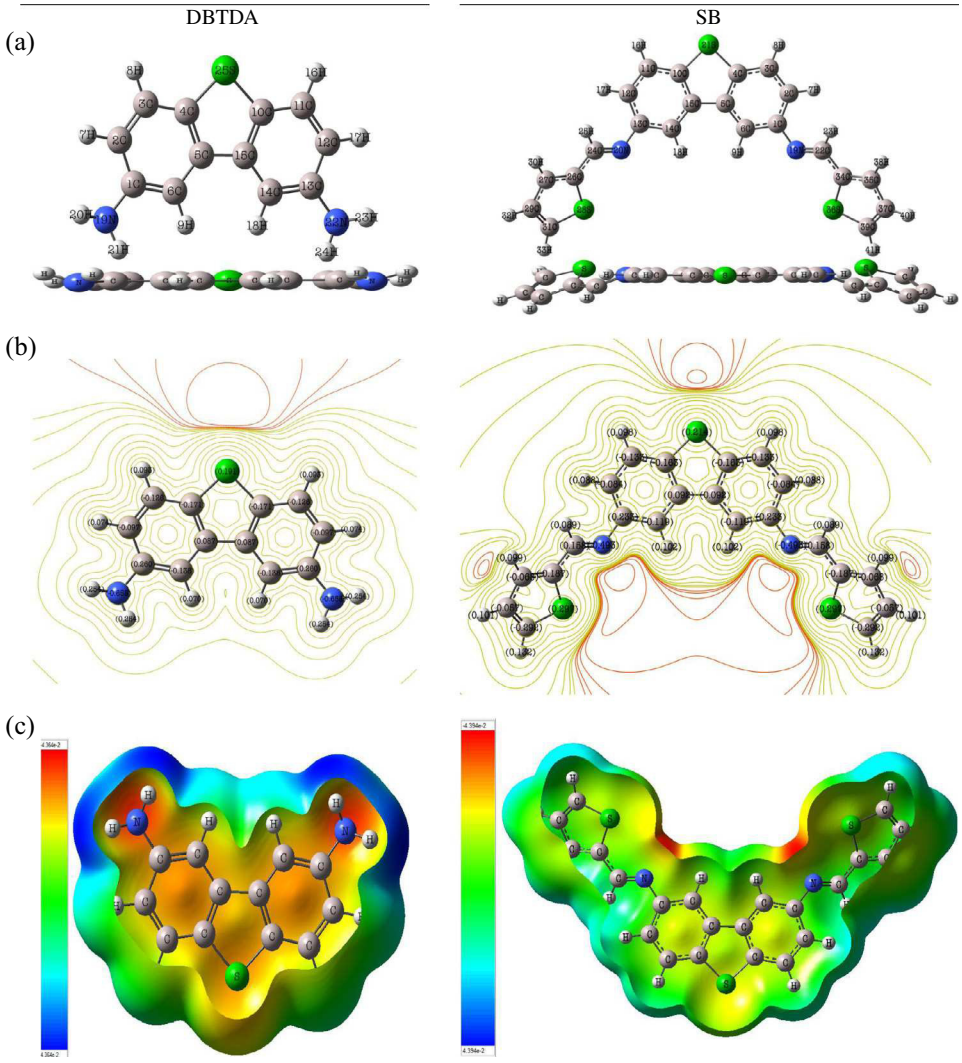


Fig. 19. Quantum chemical results of SB and DBTDA molecules calculated by the DFT/B3LYP method with 6-31G(d,p) basis set: (a) optimized molecular structure; (b) contour map of electrostatic potential with Milken charges values and (c) total electron density surface mapped with electrostatic potential.

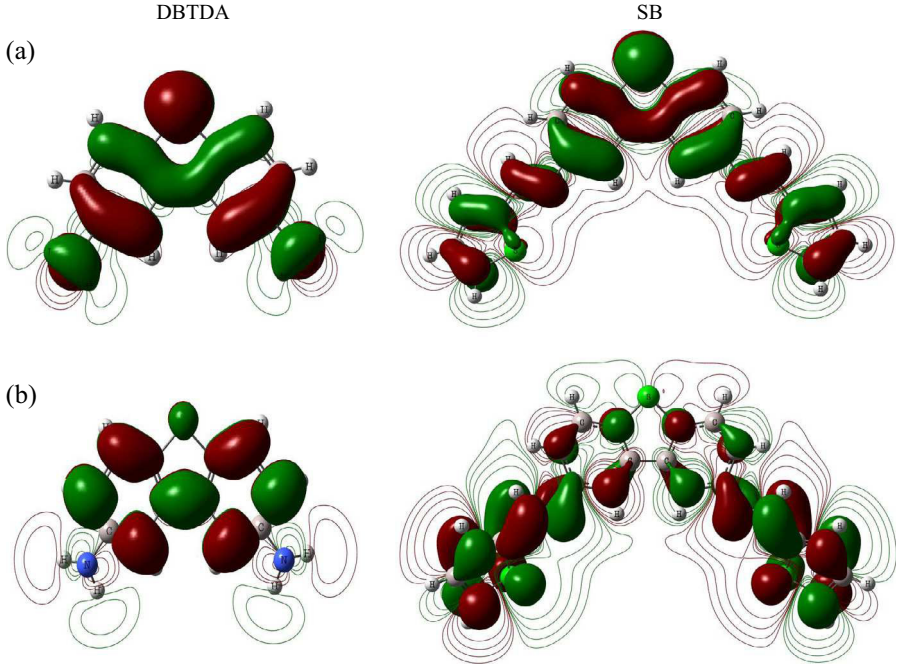


Fig. 20. Frontier molecule orbital density distributions of the two molecules: HOMO (a) and LUMO (b).

Table 6
Quantum chemical parameters derived for SB and DBTDA calculated with the DFT/B3LYP method with 6-31G(d,p) basis set in gas (G) and aqueous (A) phases.

Inhibitor	Phase	E_{LUMO} (eV)	E_{HOMO} (eV)	ΔE_{gap} (eV)	ΔN	μ (Debye)
SB	G	−1.777	−5.367	3.590	0.955	4.03
	A	−1.938	−6.829	4.891	0.535	4.93
DBTDA	G	−0.756	−4.902	4.146	1.006	3.57
	A	−0.952	−5.116	4.164	0.352	4.67

Table 7
Mullikan and NBO charges of the various atoms present in SB and DBTDA.

SB		DBTDA			
Atom	Mulliken	NBO	Atom	Mulliken	NBO
C1	0.233	0.127	C1	0.260	0.166
C2	−0.084	−0.251	C2	−0.097	−0.273
C3	−0.133	−0.237	C3	−0.126	−0.227
C4	−0.163	−0.190	C4	−0.171	−0.209
C5	0.092	−0.064	C5	0.087	−0.053
C6	−0.119	−0.196	C6	−0.138	−0.262
H7	0.088	0.242	H7	0.074	0.235
H8	0.098	0.249	H8	0.093	0.246
H9	0.102	0.253	H9	0.070	0.230
C10	−0.163	−0.190	C10	−0.171	−0.209
C11	−0.133	−0.237	C11	−0.126	−0.227
C12	−0.084	−0.251	C12	−0.097	−0.273
C13	0.233	0.127	C13	0.260	0.166
C14	−0.119	−0.196	C14	−0.138	−0.262
C15	0.092	−0.064	C15	0.087	−0.053
H16	0.098	0.249	H16	0.093	0.246
H17	0.088	0.242	H17	0.074	0.235
H18	0.102	0.253	H18	0.070	0.230
N19	−0.943	−0.446	N19	−0.658	−0.848
N20	−0.493	−0.446	H20	0.254	0.399
C22	0.158	0.081	H21	0.254	0.399
H23	0.084	0.197	N22	−0.658	−0.848
C24	0.158	0.081	H23	0.254	0.399
H25	0.089	0.197	H24	0.254	0.399
C26	−0.187	−0.280	S25	0.191	0.391
C27	−0.068	−0.240			
S28	0.297	0.447			
C29	−0.057	−0.288			
H30	0.099	0.250			
C31	−0.292	−0.427			
H32	0.101	0.252			
H33	0.132	0.263			
C34	−0.187	−0.280			
C35	−0.068	−0.240			
S36	0.297	0.447			
C37	−0.057	−0.288			
H38	0.099	0.250			
C39	−0.292	−0.427			
H40	0.101	0.252			
H41	0.132	0.263			

The global molecular reactivity can be studied according to Fukui's theory of frontier molecular orbitals (FMO) in terms of interaction between the frontier orbitals, including HOMO and LUMO [3]. FMO theory is useful in predicting adsorption centers of the inhibitor molecules responsible of the interaction with surface metal atoms. The HOMO energy (E_{HOMO}) is often associated with the electron donating ability of the molecule; therefore, inhibitors with E_{HOMO} high values have a tendency to donate electrons to appropriate acceptor with low empty molecular orbital energy. Conversely, the LUMO energy (E_{LUMO}) indicates the electron accepting ability of the molecule, the lowest its value the higher the capability of accepting electrons. It can be seen from Fig. 20a and b that the HOMO and LUMO distribute around heteroatoms and aromatic rings. The whole planar structure is the active centre with several feasible adsorbed sites for the interaction. From Table 6, E_{HOMO} obeys the order: SB > DBTDA, which is in full accordance with the order of inhibition efficiency. Thus, there is a good correlation between E_{HOMO} and inhibition efficiency. On the other hand, the sequence of E_{LUMO} is not in agreement with the order of experimental inhibition efficiency, which shows that there is a chelate nature of interactions involved in the corrosion inhibition process [67].

The gap energy between the frontier orbitals ΔE_{gap} (E_{LUMO} - $- E_{HOMO}$) is usually very important to describe the static molecular reactivity. In this way, low values of ΔE_{gap} imply that the polarization and the adsorption of the molecule on the metal surface is much easy [3,16,51]. However, as it is shown in Table 6, SB exhibits a smaller ΔE_{gap} (3.59 eV) than DBTDA (4.146 eV), indicating the high ability to accept electrons from the d-orbital of iron and a high stability of the [Fe–L] complexes [68].

The dipole moment (μ) is another important quantum chemical parameter when investigating the corrosion inhibition effect of organic inhibitor and is one of the properties which are more used traditionally to discuss and rationalize the structure and reactivity of many chemical systems [3]. The dipole moment μ is a measure of the polarity of bond for diatomic molecules, which is related to the distribution of electrons in a molecular structure [69,70]. High value of μ probably increases the inhibitor adsorption through electronic force [67]. In this work, the dipole moments of SB and DBTDA are 4.03 and 3.57 Debye, respectively, higher than H_2O dipole moment (1.88 Debye). The high dipole moment value of these compounds probably indicates strong dipole–dipole interactions between them and metallic surface [52]. Noticeably, μ (SB) > μ (DBTDA) indicates the strong adsorption of SB molecules at the mild steel surface when compared to DBTDA.

The fraction of electrons transferred (ΔN) from inhibitor to mild steel surface is also calculated using a theoretical χ_{Fe} and γ_{Fe} values for iron of 7 eV mol^{-1} and 0 eV mol^{-1}, respectively [71]. The (ΔN) values are correlated to the inhibition efficiency resulting from electron donation. According to Lukovits et al. [72], if (ΔN) < 3.6, the inhibition efficiency increases with increasing electron-donating ability at the metal surface. In this study, the both derivatives are the donators of electrons, and the iron surface is the acceptor. The compounds are bound to the metal surface, and thus form an inhibition adsorption layer against corrosion. In addition, the electronegativity parameter (χ), is related to the chemical potential, and higher value of χ indicates better. The use of Mulliken population analysis to estimate the adsorption centers of inhibitors has been widely reported [73,74]. The calculated quantum chemical parameters in aqueous phases (water) and gas phase do not exhibit important differences (Table 6); however, a slight modification was usually obtained for these parameters. Accordingly, it is acceptable to do calculations in the gas phase because no important difference is found.

The Mulliken charge is directly related to the vibrational properties of the molecule and quantifies how the electronic structure charges under atomic displacement. Several authors agree that the more negatively charged heteroatom is the merrier is its ability to adsorb on the metal surface, through a donor–acceptor type reaction [73,74]. Mulliken charges of the atoms are listed in Table 7. It is clear that the nitrogen and the some carbon atoms of thiophene and benzene rings of the inhibitors have negative charges, which are active adsorptive atoms. Natural bonding orbitals (NBO) analysis

provides an efficient method for studying intra and inter-molecular bonding and interaction among bonds, and also provides a convenient basis for investigating charge transfer or conjugative interaction in molecular systems [75]. In order to investigate the interactions between the filled orbitals of one subsystem and vacant orbitals of another system NBO values are calculated and listed in Table 7. The nitrogen and the some carbon atoms of thiophene and benzene rings of SB and DBTDA have the negative charges, which are the most favored sites for bonding to mild steel surface through donating electrons. However, the S atoms (positive charges) can give and receive the electron to and from metal, respectively.

4. Conclusion

Two new S-heterocyclic compounds SB and DBTDA were synthesized and their molecular structure established using UV–Vis, FT-IR, ^{1}H NMR spectroscopy and elemental analysis. The inhibition ability of these compounds on corrosion of mild steel in 1 M HCl was investigated and compared to their quantum chemical calculations. From the obtained results, the following conclusions can be summarized:

1. The Schiff base SB and the corresponding amine DBTDA act as good corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution. Their inhibition efficiencies increase with inhibitors concentration in the order: SB > DBTDA. The values of the inhibition efficiency obtained from the gravimetric measurement at 1×10^{-3} M are 92.95% and 89.10%, respectively.
2. The adsorption of SB and DBTDA molecules on the mild steel surface obeys a Langmuir adsorption isotherm.
3. Potentiodynamic polarization curves demonstrate that SB and DBTDA act as mixed-type inhibitors without modifying the mechanism of hydrogen evolution.
4. EIS plots exhibit individual capacitive loop. The presence of SB and DBTDA in 1 M HCl solution increases charge transfer resistance, while it reduces double layer capacitance values. This result can be attributed to the increase of electrical double layer's thickness.
5. Results obtained from gravimetric and electrochemical techniques are in good agreement.
6. The SEM micrographs show that SB and DBTDA molecules form an efficient protective film on the mild steel surface.
7. The density distributions of the frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) indicate that the studied derivatives adsorb through the active centers N and S atoms and π electrons of the benzene and thiophene rings. The better inhibition efficiency of SB can be explained on the basis of the quantum parameters of E_{HOMO}, E_{LUMO}, ΔE, μ and ΔN.
8. The theoretical calculations are in good agreement with the experimental results; they show that both S-heterocyclic derivatives have interesting molecular structures for inhibiting the corrosive process.

Acknowledgment

This research was financially supported by Ferhat ABBAS University of Setif-1-Algeria.

References

[1] P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, Corros. Sci. 85 (2014) 352–363.
[2] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid, Corros. Sci. 88 (2014) 234–245.
[3] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Touir, M. El Bakri, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, Inhibitive properties of 2,5-bis(n-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water, Corros. Sci. 80 (2014) 442–452.
[4] K. Mallaiya, R. Subramaniam, S.S. Srikandan, S. Gowri, N. Rajasekaran, A. Selvaraj, Electrochemical characterization of the protective film formed by the unsymmetrical Schiff's base on the mild steel surface in acid media, Electrochim. Acta 56 (2011) 3857–3863.
[5] N.A. Negma, N.G. Kandile, E.A. Badr, M.A. Mohammed, Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl, Corros. Sci. 65 (2012) 94–103.
[6] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrene, Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium, Corros. Sci. 51 (2009) 1628–1635.
[7] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: experimental and theoretical investigation, Corros. Sci. 52 (2010) 198–204.
[8] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by pheniramine drug: experimental and theoretical study, Corros. Sci. 52 (2010) 3033–3041.
[9] C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors, Corros. Sci. 67 (2013) 281–291.
[10] G. Avci, Inhibitor effect of N,N′-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl, Mater. Chem. Phys. 112 (2008) 234–238.
[11] E.S. Meresht, T.S. Farahani, J. Neshati, 2-Butyne-1,4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution, Corros. Sci. 54 (2012) 36–44.
[12] M. Gopiraman, N. Selvakumaran, D. Kesavan, R. Karvembu, Adsorption and corrosion inhibition behaviour of N-(phenylcarbamothioyl)benzamide on mild steel in acidic medium, Prog. Org. Coat. 73 (2012) 104–111.
[13] A.M. Al-Sabagh, N.M. Nasser, A.A. Farag, M.A. Migahed, A.M.F. Eissa, T. Mahmoud, Structure effect of some amine derivatives on corrosion inhibition efficiency for carbon steel in acidic media using electrochemical and quantum theory methods, Egypt. J. Pet. 22 (2013) 101–116.
[14] S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E.E. Abd El Aal, A. Farouk, Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions, Corros. Sci. 68 (2013) 1–13.
[15] A. Doner, E.A. Şahin, G. Kardaş, O. Serindağ, Investigation of corrosion inhibition effect of 3-[(2-hydroxy-benzylidene)-amino]-2-thioxo-thiazolidin-4-one on corrosion of mild steel in the acidic medium, Corros. Sci. 66 (2013) 278–284.
[16] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H_2SO_4 solutions, Corros. Sci. 79 (2014) 50–58.
[17] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, Novel thiophene symmetrical Schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, Corros. Sci. 53 (2011) 1484–1488.
[18] R. Solmaz, E. Altunbaş, G. Kardaş, Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel, Mater. Chem. Phys. 125 (2011) 796–801.
[19] G. Gece, The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies, Corros. Sci. 50 (2008) 2981–2992.
[20] V.V. Torres, V.A. Rayol, M. Magalhães, G.M. Viana, L.C.S. Aguiar, S.P. Machado, H. Orofino, E. D'Elia, Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution, Corros. Sci. 79 (2014) 108–118.
[21] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, Adsorption and inhibitive properties of a new heterocyclic furan Schiff base on corrosion of copper in HCl 1 M: experimental and theoretical investigation, Appl. Surf. Sci. 316 (2014) 582–589.
[22] A. Ghames, T. Douadi, D. Haffar, S. Chafaa, M. Allain, M.A. Khan, G.M. Bouet, Structural and electrochemical studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) complexes with a new symmetrical N_2O_2 Schiff base: crystal structure of the ligand 1,2-di[4-(2-imino 4-oxo pentane)phenyl]ethane, Polyhedron 25 (2006) 3201–3208.
[23] I. Kaabi, D. Haffar, T. Douadi, S. Chafaa, M. Allain, M.A. Khan, G.M. Bouet, Crystal structure of a new pentadentate symmetrical: di[4-(phenylimino)pentan-2-one] ether. Structural and electrochemical studies of its CoII, NiII, CuII and CdII complexes, Transition Met. Chem. 32 (2007) 666–673.
[24] ASTM, G 31–72, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1990.
[25] E.E. Abd El Aal, S. Abd El Wanees, A. Farouk, S.M. Abd El Haleem, Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. II. Inorganic additives as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions, Corros. Sci. 68 (2013) 14–24.
[26] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1 M HCl: an experimental and theoretical correlation, Corros. Sci. 55 (2012) 254–266.

[27] R. Solmaz, Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4 Dimethylaminobenzylidene)rhodanine, Corros. Sci. 79 (2014) 169–176.
[28] V.P. Singh, P. Singh, A.K. Singh, Synthesis, structural and corrosion inhibition studies on cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes with 2-acetylthiophene benzoylhydrazone, Inorg. Chim. Acta 379 (2011) 56–63.
[29] H. Bentrah, Y. Rahali, A. Chala, Gum arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium, Corros. Sci. 82 (2014) 426–431.
[30] R. Dennington II, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2007.
[31] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 2003.
[32] P. Geerlings, F.D. Proft, W. Langenaeker, Conceptual density functional theory, Chem. Rev. 103 (2003) 1793–1873.
[33] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Phys. Rev. B 37 (1988) 785–789.
[34] G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements, J. Chem. Phys. 89 (1988) 2193–2218.
[35] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors, Corrosion 53 (1997) 671–678.
[36] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A.T. Benjelloun, M. Ebn Touhami, DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2(1H)-thiones (R = H; CH_3; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid, Corros. Sci. 68 (2013) 223–230.
[37] R.G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry, Inorg. Chem. 27 (1988) 734–740.
[38] A. Aytaç, Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of —Br and —OCH_2CH_3 substituted Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium in acidic media, J. Mater. Sci. 45 (2010) 6812–6818.
[39] K.C. Emregül, O. Atakol, Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl solution with Schiff base compounds and derivatives, Mater. Chem. Phys. 83 (2004) 373–379.
[40] R. Hasanov, M. Sadıkoğlu, S. Bilgic, Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H_2SO_4 solution, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 3913–3921.
[41] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Anti-corrosive properties of xanthone on mild steel corrosion in sulphuric acid: experimental and theoretical investigations, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 382–392.
[42] M. Abdallah, Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, Corros. Sci. 44 (2002) 717–728.
[43] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, The inhibitive effect of some bis-N,S-bidentate Schiff bases on corrosion behaviour of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution, Corros. Sci. 51 (2009) 1073–1082.
[44] X. Li, S. Deng, H. Fu, Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H_2SO_4 solutions, Corros. Sci. 53 (2011) 302–309.
[45] S. Deng, X. Li, H. Fu, Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution, Corros. Sci. 53 (2011) 822–828.
[46] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium, Corros. Sci. 47 (2005) 485–505.
[47] A.M. Badiea, K.N. Mohana, Effect of temperature and fluid velocity on corrosion mechanism of low carbon steel in presence of 2-hydrazino-4,7-dimethylbenzothiazole in industrial water medium, Corros. Sci. 51 (2009) 2231–2241.
[48] S. Ghareba, S. Omanovic, 12-Aminododecanoic acid as a corrosion inhibitor for carbon steel, Electrochim. Acta 56 (2011) 3890–3898.
[49] D. Özkır, K. Kayakırılmaz, E. Bayol, A.A. Gürten, F. Kandemirli, The inhibition effect of Azure A on mild steel in 1 M HCl. A complete study: adsorption, temperature, duration and quantum chemical aspects, Corros. Sci. 56 (2012) 143–152.
[50] X. Li, S. Deng, X. Xie, Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of oxime compounds for aluminium in HCl solution, Corros. Sci. 81 (2014) 162–175.
[51] T. Ghailane, R.A. Balkhmima, R. Ghailane, A. Souizi, R. Touir, M. Ebn Touhami, K. Marakchi, N. Komiha, Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1 M HCl by two new benzothiazine derivatives, Corros. Sci. 76 (2013) 317–324.
[52] M.A. Hegazy, A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution, Corros. Sci. 51 (2009) 2610–2618.
[53] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y. Chen, Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, Corros. Sci. 78 (2014) 260–268.
[54] X. Li, X. Xie, S. Deng, G. Du, Two phenylpyrimidine derivatives as new corrosion inhibitors for cold rolled steel in hydrochloric acid solution, Corros. Sci. 87 (2014) 27–39.
[55] X. Li, S. Deng, H. Fu, X. Xie, Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H_3PO_4 solution, Corros. Sci. 78 (2014) 29–42.
[56] Q.B. Zhang, Y.X. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, Electrochim. Acta 54 (2009) 1881–1887.
[57] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylnephosnic) acid, Mater. Chem. Phys. 119 (2010) 330–336.
[58] M. Lebrini, M. Lagrenee, M. Traisnel, L. Gengembre, H. Vezin, F. Bentiss, Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5 bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 9267.
[59] M. Ehteshamzadeh, A.H. Jafari, E. Naderi, M.G. Hosseini, Effect of carbon steel microstructures and molecular structure of two new Schiff base compounds on inhibition performance in 1 M HCl solution by EIS, Mater. Chem. Phys. 113 (2009) 986–993.
[60] M. Hosseini, S.F.L. Mertens, M. Ghorbani, M.R. Arshadi, Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 800–808.
[61] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M.K. Awad, M. Rezk, Three novel di-quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for API X65 steel pipeline in acidic solution. Part I: experimental results, Corros. Sci. 81 (2014) 54–64.
[62] K.F. Khaled, Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H_2SO_4, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 1811–1818.
[63] H. Ma, S. Chen, Z. Liu, Y. Sun, Theoretical elucidation on the inhibition mechanism of pyridine–pyrazole compound: a Hartree Fock study, J. Mol. Struct. THEOCHEM 774 (2006) 19–22.
[64] K.R. Ansari, M.A. Quraishi, Bis-Schiff bases of isatin as new and environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel, J. Ind. Eng. Chem. 20 (2014) 2819–2829.
[65] N. Okulik, A.H. Jubert, Theoretical analysis of the reactive sites of non–steroidal anti-inflammatory drugs, Internet Electron. J. Mol. Des. 4 (2005) 17–30.
[66] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives, Corros. Sci. 73 (2013) 281–291.
[67] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid, Corros. Sci. 61 (2012) 1–9.
[68] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang, F. Pan, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel, Corros. Sci. 63 (2012) 82–90.
[69] N.O. Eddy, B.I. Ita, QSAR, DFT and quantum chemical studies on the inhibition potentials of some carbozones for the corrosion of mild steel in HCl, J. Mol. Model. 17 (2011) 359–376.
[70] E.S.H. El Ashry, A. El Nemr, S.A. Esawy, S. Ragab, Corrosion inhibitors Part II: quantum chemical studies on the corrosion inhibitions of steel in acidic medium by some triazole, oxadiazole and thiadiazole derivatives, Electrochim. Acta 51 (2006) 3957–3968.
[71] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors, Corros. Sci. 52 (2010) 657–660.
[72] I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency, Corrosion 57 (2001) 3–8.
[73] N.O. Obi-Egbedi, K.E. Essien, I.B. Obot, E.E. Ebenso, 1,2-Diaminoanthraquinone as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid: Weight loss and quantum chemical study, Int. J. Electrochem. Sc. 6 (2011) 913–930.
[74] M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: Correlation between inhibition efficiency and chemical structure, Appl. Surf. Sci. 236 (2004) 155–164.
[75] M. Snehalatha, C. Ravikumar, I. Hubert Joe, N. Sekar, V.S. Jayakumar, Spectroscopic analysis and DFT calculations of a food additive Carmoisine, Spectrochim. Acta A 72 (2009) 654–662.

Résumé

Ce travail est consacré à la synthèse et à la caractérisation d'une nouvelle sériée de bases de Schiff hétérocycliques de la famille quinoléine et thiophène telles que **DBTDA**, **SB**, **L_1**, **L_2** et **L_3**. Leurs propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux X38 en milieu HCl 1M ont été examinées à différentes concentrations par les mesures de la perte de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la microscopie électronique à balayage. Les courbes de polarisation ont révélé que les substances étudiées agissent essentiellement comme inhibiteurs mixtes et s'adsorbent sur la surface métallique selon l'isotherme de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques tels que la valeur de l'énergie d'activation (E_a), l'enthalpie et l'entropie d'activation (ΔH_a°et ΔS_{ads}^0), la constante de l'équilibre d'adsorption (K_{ads}), l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH_{ads}^0), l'entropie standard d'adsorption (ΔS_{ads}^0) et l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) ont été calculés et interprétés. Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont montré que l'inhibition de ces composés est due à la formation d'une couche protectrice à la surface du métal. Les simulations de dynamique moléculaire (DM) et les paramètres de la chimie théorique de ces dérivés qui ont été calculés à l'aide de l'approche DFT/B3LYP/6-31G(d, p) montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Mots clés: Inhibiteur de corrosion, Base de Schiff, Quinoléine, Thiophène, Polarisation, Gravimétrie, SIE, Acier doux X38, MEB, calcul théorique, DFT, B3LYP, DM, HOMO, LUMO. IR, RMN, RX.

Abstract

A new category of heterocyclic Schiff bases of quinoline and thiophene family such as **DBTDA**, **SB**, **L_1**, **L_2** and **L_3** were synthesized and characterized by spectroscopic methods. The inhibition ability of these heterocyclic compounds towards mild steel X38 corrosion in 1M HCl solution was studied at various concentrations and temperatures, using weight loss, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscope (SEM) techniques. The experimental results reveal that these examined derivatives are efficient mixed type corrosion inhibitors, and their inhibition efficiencies increase with increasing concentration. The adsorption of these inhibitors on mild steel surface obeys Langmuir isotherm. Thermodynamic parameters, such as: value of activation energy (E_a), enthalpy of activation (ΔH_a°), entropy of activation (ΔS_a°), adsorption constant (K_{ads}), standard adsorption enthalpy (ΔH_{ads}^0), standard adsorption entropy (ΔS_{ads}^0) and standard free energy of adsorption (ΔG_{ads}^0) were calculated and discussed. The SEM micrographs show that the molecules of these compounds form an efficient protective film on the metal surface. Quantum chemical parameters which are calculated using the Density Functional Theory method (DFT) with B3LYP/6-31G(d, p) approach and Molecular dynamic simulations (MD) indicate that there is good correlation between theoretical and experimental results.

Keywords: Corrosion inhibitor, Schiff base, Quinoline, thiophene, Polarization, Weight loss , EIS, SEM, Mild steel X38, HCl, Theoretical calculation, DFT, B3LYP, MD, HOMO, LUMO. IR, NMR, RX.

ملخص

هذا العمل خصص في المرحلة الأولى لتحضير مركبات جديدة من نوع قواعد شيف من عائلة الثيوفين و الكينولين و هي **DBTDA**، **SB**، **L_1** ، **L_2** و **L_3** و كذا التأكد من بنيتها باستعمال مختلف الطرق الطيفية المعتادة. و في المرحلة الثانية تتناول هذه المذكرة بالتفصيل التأثير التثبيطي لهذه المركبات على ظواهر تآكل الفولاذ اللين نوع X38 في محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 1.0 مولارية باستعمال قياسات نقص الوزن، منحنيات الاستقطاب و مطيافة الممانعة الكهروكيميائية. أثبتت هذه القياسات التجريبية أن هذه المستحضرات تعمل كمثبطات أكسدة فعالة وأنها من المثبطات المزدوجة التأثير. لوحظ أيضا أن هذه المركبات تدمص على سطح المعدن حسب قانون لانجماير. و قد تم حساب و مناقشة معاملات الديناميكا الحرارية المتمثلة في: قيمة طاقة التنشيط (E_a)، حرارة التنشيط (ΔH_a°)، عشوائية التنشيط (ΔS_a°)، ثابت الإدمصاص (K_{ads})، حرارية الإدمصاص (ΔH_{ads}^0)، عشوائية الإدمصاص (ΔS_{ads}^0) و طاقة الإدمصاص الحرة (ΔG_{ads}^0). كما سمحت المشاهدات بواسطة الماسح الإلكتروني المجهري بالتوصل إلى أن الفعل التثبيطي لهذه المستحضرات يتم عبر إنشائها لطبقة واقية على سطح المعدن. محاكاة الديناميكا الجزيئية و كذا حساب القيم المتعلقة بكيمياء الكم بطريقة اقتران الكثافة (B3LYP) ذات مجموعة الأساس 6-31 لهذه المركبات تبين أن هناك توافق كبير بين الدراسة النظرية و التجريبية.

الكلمات المفتاحية: مثبطات التآكل، قواعد شيف، الكينولين، ثيوفين، منحنيات الاستقطاب، الفقد في الوزن، الماسح الإلكتروني المجهري، الفولاذ اللين X38 ، حمض الهيدروكلوريك، نظرية الكثافة الوظيفية، طريقة اقتران الكثافة، الأشعة الحمراء.