

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Electrochimie des Matériaux

Par

M^{me} : BENMAHAMMED Imene

THÈME

**Etude électrochimique et quantique des propriétés
inhibitrices de nouveaux composés hétérocycliques
pour l'acier en milieu agressif**

Soutenue le 18/07/2019 devant le Jury:

ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
DOUADI Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
ISSAADI Saifi	M.C.A.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directeur
BENABID Sonia	M.C.A.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinatrice
CHIBANI Aissa	Professeur	Univ. Mentouri Constantine 1	Examineur
BAHLOUL Ahmed	M.C.A.	Univ. M^{ed} El-Bachir El-Ibrahimi B.B.A	Examineur

الحمد لله الذي بعزته وجلاله تتم
الصالحات، يا ربّ لك الحمد كما ينبغي
لجلال وجهك ولعظيم سلطانك

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques.....	3
 Chapitre I. Rappel théorique et étude bibliographique	
I.1. Rappel théorique sur la corrosion.....	4
I.1.1. Définitions de la corrosion	4
I.1.2. Aspect économique de la corrosion.....	4
I.1.3. Les différents modes de corrosion.....	5
I.1.3.1. Corrosion chimique.....	5
I.1.3.2. Corrosion électrochimique.....	5
I.1.3.3. Corrosion bactérienne.....	6
I.1.4. Morphologies de la corrosion.....	6
I.1.4.1. Corrosion généralisée ou uniforme.....	6
I.1.4.2. Corrosion localisée.....	6
I.2. Protection et lutte contre la corrosion.....	7
I.2.1. Définition d'un inhibiteur.....	7
I.2.2. Propriétés des inhibiteurs.....	7
I.2.3. Utilisation des inhibiteurs.....	8
I.2.4. Mode d'action des inhibiteurs	8
I.2.5. Les classes d'inhibiteurs	9
I.2.5.1. Selon la nature de l'inhibiteur.....	9
I.2.5.2. Selon les réactions électrochimiques partielles.....	9
I.2.5.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale.....	10
I.2.6. Type d'adsorption des inhibiteurs.....	11
I.2.6. 1. Adsorption physique.....	11
I.2.6. 2. Adsorption chimique.....	12
I.2.7. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....	12
I.2.7.1. Isotherme de Langmuir.....	12
I.2.7.2. Isotherme de Temkin.....	13
I.2.7.3. Isotherme de Frumkin.....	13
I.3. Acier : corrosion et protection.....	14
I.3.1. Stabilité de l'acier en milieu aqueux.....	14

I.3.2. Inhibiteurs spécifiques à la corrosion de l'acier.....	15
I.4. Etude bibliographique.....	16
I.5. Références bibliographiques.....	24

Chapitre II. Méthodes d'étude et conditions expérimentales

II.1. Méthodes d'étude.....	26
II.1.1. La gravimétrie.....	26
II.1.2. Les courbes de polarisation.....	26
II.1.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	30
II.1.3.1. Principe.....	30
II.1.3.2. Circuit électrique équivalent.....	31
II.1.3.3. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique.....	32
II.1.4. Spectroscopie Infrarouge (IR)	34
II.1.5. Spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis)	35
II.1.6. La microscopie électronique à balayage (MEB)	35
II.1.7. La Microscopie à Force Atomique (AFM)	36
II.2. conditions expérimentales.....	36
II.2.1. Matériau.....	36
II.2.2. Préparation de l'échantillon.....	36
II.2.3. Milieu d'étude.....	37
II.2.4. Analyse gravimétrique.....	38
II.2.5. Analyse électrochimique.....	38
II.2.6. Analyse spectroscopique.....	38
II.2.7. Analyse de surface.....	39
II.3. Références bibliographiques.....	40

Chapitre III. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M par les bases de Schiff dérivées d' amino quinoléine H₂L-H et H₂L-Br

III.1. Caractérisation des bases de Schiff dérivées d' amino quinoléine H ₂ L-H et H ₂ L-Br.....	41
III.2. Etude du pouvoir anticorrosif des bases de Schiff dérivées d' amino quinoléine H ₂ L-H et H ₂ L-Br sur l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M.....	42
III.2.1. Effet de la concentration.....	42
III.2.1.1. La gravimétrie.....	42

III.2.1.2. Les courbes de polarisation.....	44
III.2.1.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE.....	48
III.2.2. Effet de la température.....	52
III.2.2.1. Les paramètres d'activation.....	56
III.2.2.2. Les paramètres d'adsorption.....	60
III.2.3. Effet de la rotation.....	65
III.2.4. Effet de synergie.....	68
III.2.4.1. Définition.....	68
III.2.4.2. Addition des halogènes.....	68
III.2.4.3. Adsorption compétitive et adsorption coopérative.....	69
III.2.5. Analyse de surface	72
III.2.5.1. Microscopie électronique à balayage MEB.....	72
III.2.5.2. Microscopie à force atomique AFM.....	75
III.2.6. Caractérisation de la couche protectrice.....	76
III.2.6.1. Spectroscopie FT-IR.....	76
III.2.6.2. Spectroscopie UV- visible.....	78
III.3. Etude quantique par DFT	79
III.3.1. Calcul des principaux paramètres quantiques.....	79
III.3.2. Calcul des charges atomiques de Mulliken.....	84
III.3.3. Comparaison entre la forme neutre et la forme protonée des molécules inhibitrices.....	85
III.4. Les simulations de dynamique moléculaire.....	87
III.5. Références bibliographiques.....	90

Chapitre IV. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu

HCl 1M par les bases de Schiff dérivées de diphényl diamino sulfide L1 et L2

IV.1. Caractérisation des bases de Schiff dérivées de diphényl diamino sulfide L1 et L2.....	96
IV.2. Etude du pouvoir anticorrosif des bases de Schiff L1 et L2 sur l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M.....	97
IV.2.1. La gravimétrie.....	97
IV.2.1.1. Effet de la concentration.....	97
IV.2.1.2. Effet du temps d'immersion	99
IV.2.1.3. Effet de la température.....	100
IV.2.2. Les courbes de polarisation.....	102

IV.2.2.1. Effet de la concentration.....	102
IV.2.2.2. Effet de la température.....	105
IV.2.2.2.a. Les paramètres d'activation.....	110
IV.2.2.2.b. Les paramètres d'adsorption.....	114
IV.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	118
IV.2.4. Microscopie électronique à balayage MEB.....	124
IV.2.5. Microscopie à force atomique AFM.....	127
IV.3. Etude quantique par DFT.....	129
IV.3.1. Calcul des principaux paramètres quantiques.....	130
IV.3.2. Calcul des charges atomiques de Mulliken et NBO.....	133
IV.3.3. Comparaison entre la forme neutre et la forme protonée des molécules inhibitrices	134
IV.4. Les simulations de dynamique moléculaire.....	136
IV.5. Références bibliographiques.....	139
Conclusion générale et perspectives.....	143

Liste des figures

Figure I-1 : Corrosion localisée (a) et Corrosion uniforme (b) d'un métal..... 6

Figure I.2. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique ou mixte. 10

Figure I.3. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique..... 11

Figure I.4. Diagramme d'équilibre de E-pH du système fer-eau (T=25°C) (d'après M.Pourbaix) 15

Figure II.1. Représentation schématique d'une courbe de polarisation.....27

Figure II.2. Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure..... 28

Figure II.3. Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte. 29

Figure II.4. Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale... 30

Figure II.5. Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode..... 31

Figure II.6. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et son diagramme d'impédance correspondant.....33

Figure II.7. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour un système mixte (activation+diffusion) et son diagramme d'impédance correspondant.33

Figure II.8. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance.....34

Figure II.9. Structures moléculaires des bases de Schiff (H₂L-H, H₂L-Br) et (L1, L2).....37

Figure III.1. Procédure générale de la synthèse des produits H₂L-H et H₂L-Br.....41

Figure III.2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone et de l'efficacité inhibitrice calculées par la méthode de perte de masse en fonction des concentrations des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br dans la solution HCl 1M à 25 °C.44

Figure III.3. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br.....45

Figure III.4. Potentiel en circuit ouvert OCP de l'acier au carbone sans et avec l'addition de différentes concentrations des composés H₂L-H et H₂L-Br à 25 °C.....48

Figure III.5. Les diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans la solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à 25°C.....49

Figure III.6. Circuit équivalent à l'interface électrochimique: Acier /solution sans et avec addition de différentes concentrations des composés H ₂ L-H et H ₂ L-Br.....	50
Figure III.7. Diagrammes expérimentales et ajustés de l'impédance à l'interface électrochimique: Acier /solution sans et avec addition de 2.5×10 ⁻³ M des composés H ₂ L-H et H ₂ L-Br.....	50
Figure III.8. Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans l'HCl 1M sans et avec addition of 2.5×10 ⁻³ M of H ₂ L-H and H ₂ L-Br à différentes températures.....	53
Figure III.9. Diagramme d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion de d'acier au carbone dans le milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations des inhibiteurs H ₂ L-H et H ₂ L-Br.....	57
Figure III.10. La variation de $\ln\left(\frac{i_{corr}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température $\left(\frac{1}{T}\right)$ pour les inhibiteurs H ₂ L-H et H ₂ L-Br.....	59
Figure III.11. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs H ₂ L-H et H ₂ L-Br à 25 °C.....	61
Figure III.12. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs H ₂ L-H et H ₂ L-Br à 25 °C.....	61
Figure III.13. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs H ₂ L-H et H ₂ L-Br à 25 °C.....	62
Figure III.14. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs H ₂ L-H et H ₂ L-Br à différentes températures.....	63
Figure III.15. Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et en présence de 2.5×10 ⁻³ M des inhibiteurs H ₂ L-H et H ₂ L-Br à différentes vitesses de rotation et à 25°C.....	66
Figure III.16. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en KI et du mélange (10 ⁻⁴ M inhibiteur+KI) à 25°C.....	70
Figure III.17. Micrographie MEB de la surface de l'acier au carbone : (a) témoin, (b) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M, (c) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 2.5×10 ⁻³ M de H ₂ L-H, (d) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 2.5×10 ⁻³ M de H ₂ L-Br.....	73
Figure III.18. Spectres EDS de l'acier au carbone : (a) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M, (b) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 2.5×10 ⁻³ M de H ₂ L-H, (c) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 2.5×10 ⁻³ M de H ₂ L-Br.....	74

Figure III.19. Images tridimensionnelles de l'acier au carbone par AFM : (a) témoin, (b) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M, (c) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 2.5×10^{-3} M de H ₂ L-H, (d) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 2.5×10^{-3} M de H ₂ L-Br.....	75
Figure III.20. Les spectres FTIR des inhibiteurs H ₂ L-H et H ₂ L-Br seuls et en couches protectrices récupérées de la surface de l'acier au carbone après son immersion dans la solution HCl 1M inhibée, pendant 24 h à 25 °C.....	77
Figure III.21. Les spectres UV-Visible des inhibiteurs H ₂ L-H et H ₂ L-Br seuls et en couches protectrices récupérées de la surface de l'acier au carbone après son immersion dans la solution HCl 1M inhibée, pendant 24 h à 25 °C.....	78
Figure III.22. Structures optimisées des bases de Schiff H ₂ L-H et H ₂ L-Br.....	80
Figure III.23. Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires des bases de Schiff H ₂ L-H et H ₂ L-Br, calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p): (a) HOMO et (b) LUMO.....	81
Figure III.24. La distribution des charges Mulliken et de la densité électronique totale mesurée en surface avec potentiel électrostatique des bases de Schiff H ₂ L-H et H ₂ L-Br, calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p).....	84
Figure III.25. Schéma représentatif des interactions possibles entre les molécules inhibitrices H ₂ L-H / H ₂ L-Br et la surface de l'acier au carbone.....	86
Figure III.26. Les configurations d'équilibre de l'adsorption des bases de Schiff H ₂ L-H et H ₂ L-Br sur la surface Fe (1 1 0) obtenues par les simulations de dynamique moléculaire : (a) vue de dessus, (b) vue de côté.....	88
Figure IV.1. Procédure générale de la synthèse des produits L1 et L2.....	96
Figure IV.2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier et de l'efficacité inhibitrice calculées par la méthode de perte de masse en fonction des concentrations des inhibiteurs L1 et L2 dans la solution HCl 1M à 25 °C.....	98
Figure IV.3. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de 5×10^{-3} M des inhibiteurs L1 et L2, à 25°C.....	100
Figure IV.4. Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence de 5×10^{-3} M des inhibiteurs L1 et L2, à différentes températures.....	106
Figure IV.5. Potentiel en circuit ouvert OCP de l'acier sans et avec l'addition de différentes concentrations des composés L1 et L2 à 25 °C.....	102

Figure IV.6. Courbes de polarisation de l'acier dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteurs L1 et L2, à 25°C.....	103
Figure IV.7. Courbes de polarisation de l'acier dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de 5×10^{-3} M des inhibiteurs L1 et L2 à différentes températures.....	106
Figure IV.8. Variation de la densité de courant en fonction de la concentration et de la température.....	110
Figure IV.9. Diagramme d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion de l'acier dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs L1 et L2.....	111
Figure IV.10. Variation de $\ln\left(\frac{i_{corr}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température pour différentes concentration des inhibiteurs L1 et L2.....	113
Figure IV.11. Isotherme d'adsorption de Lungmuir de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs L1 et L2 à 25 °C.....	114
Figure IV.12. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs L1 et L2 à 25 °C.....	115
Figure IV.13. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs L1 et L2 à 25 °C.....	115
Figure IV.14. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs L1 et L2 à différentes températures.....	116
Figure IV.15. Les diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans la solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs L1 et L2 à 25°C.....	119
Figure IV.16. Les diagrammes d'impédance de Bode de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans la solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs L1 et L2 à 25°C.....	120
Figure IV.17. Circuit équivalent à interface électrochimique: Acier /solution sans et avec addition de différentes concentrations des composés L1 et L2.....	121
Figure IV.18. Diagrammes expérimentales et ajustés de l'impédance à l'interface électrochimique: Acier /solution sans et avec addition de 5×10^{-3} M des composés L1 et L2.....	122
Figure IV.19. Variation de l'efficacité inhibitrice des composés L1 et L2, obtenues par les trois méthodes, en fonction de la concentration en inhibiteur.....	124

Figure IV.20. Micrographie MEB de la surface de l'acier au carbone : (a) témoin, (b) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M, (c) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 5×10^{-3} M de L1, (d) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 5×10^{-3} M de L2.....125

Figure IV.21. Spectres EDS de l'acier au carbone : (a) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M, (b) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 5×10^{-3} M de L1, (c) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 5×10^{-3} M de L2.....126

Figure IV.22. Images bi et tridimensionnelles de l'acier au carbone par AFM : (a) témoin, (b) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M, (c) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 5×10^{-3} M de L1, (d) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 5×10^{-3} M de L2.....128

Figure IV.23. La représentation géométrique des structures optimisées(a), le contour du potentiel électrostatique (b) et la densité électronique totale avec le potentiel électrostatique (c) des inhibiteurs L1 et L2.....130

Figure IV.24. La répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs L1 et L2.....131

Figure IV.25. Mécanisme d'adsorption des inhibiteurs L1 et L2 sur la surface de l'acier au carbone.....135

Figure IV.26. Les configurations d'équilibre de l'adsorption des bases de Schiff L1 et L2 sur la surface Fe (1 1 0) obtenues par les simulations de dynamique moléculaire : (a) vue de dessus, (b) vue de côté.....136

Figure IV.27. Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation de l'adsorption des inhibiteurs L1 et L2 sur la surface Fe (110).....137

Liste des tableaux

Tableau I.1. Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl..... 16

Tableau II.1. Composition massique de l'acier C 48.....36

Tableau III.1. Les paramètres de corrosion de l'acier au carbone et efficacités inhibitrices à différentes concentrations des composés H₂L-H et H₂L-Br dans la solution HCl 1M obtenus par la méthode de perte de masse à 25 °C.....43

Tableau III.2. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M obtenus par courbes de polarisation avant et après addition de différentes concentrations des composés H₂L-H et H₂L-Br à 25°C.....47

Tableau III.3. Paramètres électrochimique de l'acier au carbone dans HCl 1 M obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après addition de différentes concentrations des composés H₂L-H et H₂L-Br à 25 °C.....51

Tableau III.4. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans l'HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations de H₂L-H à différentes températures.....54

Tableau III.5. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans l'HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations H₂L-Br à différentes températures.....55

Tableau III.6. Paramètres d'activation du processus de corrosion de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et présence de différentes concentrations des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br.....58

Tableau III.7. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br sur l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M à différentes températures.....64

Tableau III.8. Paramètres d'impédance électrochimique à différentes vitesses de rotation pour l'acier au carbone en absence et en présence de 2.5×10^{-3} M des composés H₂L-H et H₂L-Br dans la solution HCl 1 M à 25°C.....67

Tableau III.9. Paramètres électrochimiques, paramètres de synergie et efficacités inhibitrices obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en KI et du mélange (10^{-4} M inhibiteur+KI) à 25 °C.....71

Tableau III.10. Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDS de la surface de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et en présence de 2.5×10^{-3} M des inhibiteurs H ₂ L-H et H ₂ L-Br à 25 °C.....	75
Tableau III.11. Les valeurs de la rugosité moyenne de surface issues de l'analyse par AFM de la surface de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et en présence de 2.5×10^{-3} M des inhibiteurs H ₂ L-H et H ₂ L-Br à 25 °C.....	76
Tableau III.12. Bandes d'adsorption Spectroscopiques IR (cm ⁻¹) des bases de Schiff H ₂ L-H et H ₂ L-Br seuls et en couches protectrices.....	76
Tableau III.13. Paramètres quantiques de la forme neutre des bases de Schiff H ₂ L-H et H ₂ L-Br, calculés par DFT (B3LYP) en utilisant la base 6-31G (d,p).....	82
Tableau III.14. Paramètres quantiques de la forme protonée des bases de Schiff H ₂ L-H et H ₂ L-Br, calculés par DFT (B3LYP) en utilisant la base 6-31G (d,p).....	85
Tableau III.15. Les descripteurs obtenus par la simulation de dynamique moléculaire des bases de Schiff H ₂ L-H et H ₂ L-Br sur la surface Fe (1 1 0).....	88
Tableau IV.1. Les paramètres de corrosion de l'acier et efficacités inhibitrices à différentes concentrations des composés L1 et L2 dans la solution HCl 1M obtenus par la méthode de perte de masse à 25 °C.....	97
Tableau IV.2. Les paramètres de corrosion de l'acier et efficacités inhibitrices sans et avec l'addition de 5×10^{-3} M des composés L1 et L2 dans la solution HCl 1M obtenus par la méthode de perte de masse à 25°C et à différents temps d'immersion.....	99
Tableau IV.3. Les paramètres de corrosion de l'acier et efficacités inhibitrices obtenus par la méthode de perte de masse, après 24h d'immersion dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de 5×10^{-3} M des composés L1 et L2 à différentes températures.....	101
Tableau IV.4. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans la solution HCl 1M obtenus par les courbes de polarisation avant et après addition de différentes concentrations des composés L1 et L2 à 25 °C.....	105
Tableau IV.5. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans la solution HCl 1M obtenus par les courbes de polarisation avant et après addition de 5×10^{-3} M du composé L1 à différentes températures.....	108
Tableau IV.6. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans la solution HCl 1M obtenus par les courbes de polarisation avant et après addition de 5×10^{-3} M du composé L2 à différentes températures.....	109

Tableau IV.7. Paramètres d'activation du processus de corrosion de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et présence de différentes concentrations des inhibiteurs L1 et L2.....	112
Tableau IV.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L1 et L2 sur l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M à différentes températures.....	117
Tableau IV.9. Paramètres électrochimique de l'acier au carbone dans l'HCl 1 M obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après addition de différentes concentrations des composés L1 et L2 à 25 °C.....	123
Tableau IV.10. Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDS de la surface de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et en présence de 5×10^{-3} M des inhibiteurs L et L2 à 25 °C.....	127
Tableau IV.11. Les valeurs de la rugosité moyenne de surface issues de l'analyse par AFM de la surface de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et en présence de 5×10^{-3} M des inhibiteurs L1 et L2 à 25 °C.....	127
Tableau IV.12. Paramètres quantiques des inhibiteurs L1 et L2 (forme neutre) obtenus par DFT au niveau B3LYB -base 6-31G (d,p)	131
Tableau IV.13. Les charges de Mulliken et NBO des inhibiteurs L1 et L2.....	133
Tableau IV.14. Paramètres quantiques des inhibiteurs L1 et L2 (forme protonée) obtenus par DFT au niveau B3LYB -base 6-31G (d,p).....	134
Tableau IV.15. Les descripteurs obtenus par la simulation de dynamique moléculaire des bases de Schiff L1 et L2 sur la surface Fe (1 1 0).....	137

Dédicace

A mes chers parents qui ont complété mon succès avec leur satisfaction,

A mes enfants (Youcef, Yakine, Yousra) dont la joie n'est complète qu'avec eux,

A mon cher mari,

A ma sœur, mes frères et ma famille,

A tous mes collègues et amis.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Électrochimie des Matériaux Moléculaire et Complexes (LEMMC), Faculté de technologie, Département de Génie des Procédés de l'Université Ferhat ABBAS – SETIF-1 sous la direction du Professeur Tahar DOUADI et Docteur Saifi ISSAADI.

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant qui m'a aidé à finaliser ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur **Salah CHAFAA**, Directeur de laboratoire LEMMC, pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions possibles.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur **Tahar DOUADI**, qui fut pour moi un directeur de thèse attentif. Ses remarques toujours constructives m'ont permis d'évoluer au cours de ces cinq années.

Je remercie également Monsieur le Docteur **Saifi ISSAADI** pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe et avoir également encadré ce travail. Ses nombreux conseils scientifiques ont amélioré la qualité de ce manuscrit.

Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur **Ahmed Zouaoui**, Professeur à l'UFA Sétif, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Ahmed Bahloul**, M.C.A. à l'université de BBA, Madame **Sonia Benabid**, M.C.A. à l'UFA Sétif 1, ainsi qu'à Monsieur **Aissa Chibani**, Professeur à l'UM Constantine, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu me porter en acceptant d'être examinateurs de ce travail.

Je remercie infiniment Monsieur le Docteur **Djamel DAOUD** qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Mes sincères remerciements vont aussi à tous les membres de laboratoire, mes collègues et mes amis.

Je remercie en particulier Monsieur **Salah Hachemi**, Ingénieur de laboratoire à la faculté des sciences, UFA sétif1.

Je remercie infiniment ma famille qui m'ont toujours soutenu (ma chère maman qui a complété mon succès avec sa satisfaction, mes enfants dont la joie n'est complète qu'avec eux, mon cher mari qui a toujours été compréhensif, ma cher sœur, mes chers frères)

Le plus grand et spécial merci s'adresse à mon cher **papa** qui m'a toujours encouragé sans jamais douter du fait que j'arriverai au bout.

Introduction générale

Introduction générale

L'aspect économique de la corrosion n'est plus à démontrer. En effet, la corrosion affecte de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques, et elle dépend d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, le régime hydraulique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées,.... [1, 2].

Dans l'industrie, les métaux sujets à des traitements ultérieurs tels que le laminage à froid, la galvanisation, l'électrodéposition, la phosphatation et l'émaillage ou simplement la peinture, doivent présenter une surface propre, lisse et exempte de trace de sels ou d'oxydes. Pour enlever ces dépôts indésirables (rouille, résidu de laminoir), les pièces métalliques sont immergées dans des bains acides dans lesquels l'attaque entraîne la dissolution des dépôts de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal et la consommation de l'acide, des inhibiteurs organiques doivent être ajoutés au bain de traitement.

L'utilisation des inhibiteurs constitue un moyen original pour lutter contre la corrosion; ces derniers doivent être évalués en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions.

Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide, de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide [3-6]. Les inhibiteurs de corrosion peuvent interférer par une adsorption physique ou chimique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs. Les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, N et S et les groupements fonctionnels tels que : $-NH$, $-N=N-$, $-C=N-$, $-CHO$ et $R-OH$ sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion en milieu acide [7-10].

Dans ce travail, nous examinons l'action de l'ajout de deux nouvelles séries de composés organiques synthétisés vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique 1M. Le manuscrit comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre présente un aperçu général sur la protection et la lutte contre la corrosion et une étude bibliographique sur les inhibiteurs.

Le deuxième chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse chimique et de topographie de surface utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires à l'interprétation des résultats issus des caractérisations électrochimiques.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide HCl 1M par des composés organiques de type bases de Schiff dérivées d'amino quinoléine. Cette étude comprend : d'une part l'examen de l'influence des inhibiteurs sur les réactions électrochimiques partielles de corrosion à l'aide d'un couplage de mesures pondérales «gravimétriques», du tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance électrochimique, et d'autre part la mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption dans les interactions métal-inhibiteur. L'influence de divers paramètres tels que la concentration, la température, l'hydrodynamique et la synergie, a été soulignée. Les études sont complétées par les méthodes de caractérisation et des observations métallographiques au microscope à force atomique (AFM) et au microscope électronique à balayage (MEB). Une corrélation entre les structures moléculaires et l'activité inhibitrice a été effectuée en utilisant la méthode DFT (la théorie fonctionnelle de la densité) et les simulations de dynamique moléculaire SDM.

Dans le dernier chapitre, une démarche analogue à celle adoptée dans le chapitre précédent est appliquée en vue d'étudier l'efficacité inhibitrice des composés dérivés de diphenyl diamino sulfide vis-à-vis la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M.

Une conclusion générale dresse le bilan des principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

1. S.M. Tawfik, J. Mol. Liq. 207 (2015) 185-94.
2. C. Verma, E.E. Ebenso, I. Bahadur, I.B. Obot, M.A. Quraishi, J. Mol. Liq. 212 (2015) 209-218.
3. M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati- Niasari, M. Hamadani, A. Gandomi, Corros. Sci. 50 (2008) 2172-2181.
4. M. J. Bahrami, S. M. A. Hosseini, P. Pilvar, Corros. Sci. 52 (2010) 2793-2803.
5. A. Yurt, Ö. Aykın, Corros. Sci. 53 (2011) 3725-3732.
6. M. Muralisankar, R. Sreedharan, S. Sujith, N. S. P. Bhuvanesh, A. Sreekanth, J. Alloys. Compd.695 (2017) 171-182.
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. T. Arslan, F. Kandemirli, E.E. Ebenso, I. Love, H. Alemu, Corros. Sci. 51 (2009) 35–47.
10. R. Yıldız, A. Doner, T. Doguan, I. Dehri, Corros. Sci. 82 (2014) 125–132.

Chapitre I

Rappel théorique et étude bibliographique

I. Rappel théorique et étude bibliographique**I.1. Rappel théorique sur la corrosion****I.1.1. Définition de la corrosion**

La définition qui apparait décrire mieux le phénomène de corrosion est celle retenue par la norme ISO: interaction physico-chimique entre le métal et son milieu environnant entraînant 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.

Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- Transformation de l'acier en rouille.
- Fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque.
- Corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz.
- Dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet.
- Attaques des briques réfractaires par les laitiers.
- Attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

I.1.2. Aspect économique de la corrosion

L'objectif principal de l'étude de la corrosion est d'ordre économique. En effet, les cas où on parle de maîtrise de la corrosion est quelque peu trompeuse car le niveau zéro de corrosion est inaccessible. Certaines mesures bien qu'elles réduisent la corrosion coûtent plus que l'équipement protégé. Les effets directs ou indirects de la corrosion peuvent être résumés ci-après:

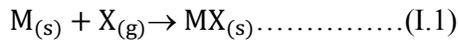
- Arrêt de la production.
- Coût de l'entretien et du contrôle.
- Coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer.
- Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
- Contamination du produit et de l'environnement par les produits de corrosion solubles.
- Gaspillage de matière et d'énergie.
- Perte d'efficacité.
- Augmentation des coefficients de sécurité (surdimensionnement).

I.1.3. Les différents modes de corrosion

Les modes d'agressivité des matériaux métalliques sont regroupés en :

I.1.3.1. Corrosion chimique

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



Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme exemples de corrosion chimique :

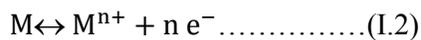
- ❖ En milieu liquide; l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution organique (Al dans CCl₄).
- ❖ En milieu sec; la corrosion de l'acier ordinaire par l'oxygène atmosphérique à haute température.

I.1.3.2. Corrosion électrochimique

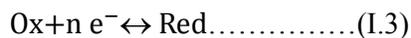
Elle se produit en présence d'un électrolyte par transfert d'électrons entre deux sites anodiques et cathodiques du métal.

La réaction est accompagnée par la formation des piles (formées par des anodes et des cathodes) qui sont le siège de circulation d'un courant électrique due au transfert d'électrons entre les deux pôles.

Dans ce cas, la réaction de corrosion correspond à l'oxydation anodique du métal de valence n selon la demi-équation d'oxydation suivante:



Les cations M^{n+} passent en solution où ils vont se solvater par un certain nombre de molécules d'eau. Alors que les $n e^{-}$ restent dans le métal qui se charge ainsi négativement et exerce des forces électrostatiques attractives sur les cations de la solution. Dans le cas où ces électrons peuvent être consommés en d'autres endroits de la surface métallique (réduction cathodique), cette réaction se poursuit avec le temps. A la cathode, il y'a réduction d'un oxydant de valence n à la surface du métal selon la demi-équation de réduction suivante :



Quand le champ électrostatique est suffisamment intense, donc peut s'opposer au départ d'autres ions à partir de la surface métallique, la dissolution est ralentie si non stoppée. Dans la corrosion électrochimique la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables. Elles se produisent simultanément.

I.1.3.3. Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. Elles consomment donc ces sulfates et les rejettent sous la forme réduite de sulfure et de H_2S . La pollution locale du milieu corrosif en H_2S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs.

I.1.4. Morphologies de la corrosion

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles: la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

I.1.4.1. Corrosion généralisée ou uniforme

C'est la plus banale et la plus courante, elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal. Elle se traduit par la dissolution uniforme due à une réaction électrochimique. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la corrosion se propage plus au moins régulièrement sur toute la surface en contact avec l'agent agressif, elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps, ou par une perte en poids par unité de surface et par unité de temps. La littérature scientifique montre bien que la plupart des métaux sont susceptibles, à divers degrés, à la corrosion généralisée. Ainsi, un matériau affichant une vitesse de corrosion inférieure à 0,1 mm par an sera jugé possédant une excellente résistance à cette forme de corrosion.

I.1.4.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée intervient lorsqu'une dissolution anodique importante apparaît sur une zone restreinte de la surface de l'acier, le reste de cette surface restant protégé par un film passif, il y a donc une rupture locale du film et, si aucune "cicatrisation" de cette rupture ne se produit, on observe le développement d'une situation pouvant aller jusqu'à la perforation locale de la pièce métallique.

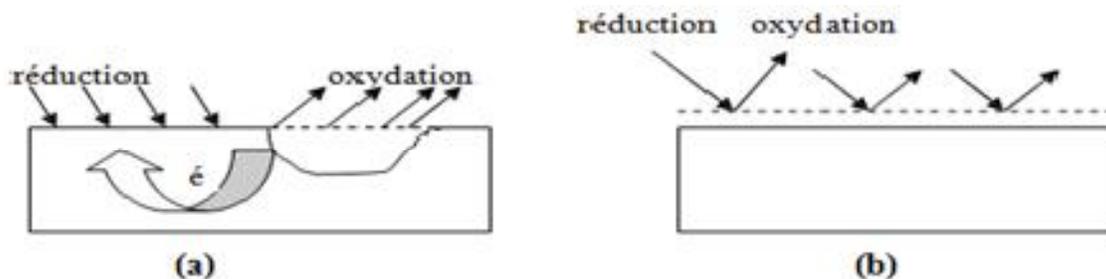


Figure I-1 : Corrosion localisée (a) et Corrosion uniforme (b) d'un métal.

I.2. Protection et lutte contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un équipement notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. Il existe plusieurs méthodes de protection dont la technique d'utilisation des inhibiteurs est la plus répandue.

I.2.1. Définition d'un inhibiteur

La définition d'un inhibiteur de corrosion par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : «An inhibitor is a chemical substance which, when added in small concentrations to an environment, effectively checks, decreases, or prevents the action of the metal with the environment » un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui est ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact avec ce milieu. Cette définition évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène : scavengers). Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

I.2.2. Propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide). Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, mais également ne pas influencer la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il doit être compatible avec les normes de non-toxicité et peu onéreux [1]. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une

protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,...

I.2.3. Utilisation des inhibiteurs

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux: eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.
- 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.

I.2.4. Mode d'action des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion n'agissent pas de la même façon. Un même composé aura souvent un mécanisme d'action qui dépendra du système de corrosion (métal/solution).

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques). Le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage proche de la surface métallique.

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, c'est le cas, des milieux acides ;
- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques) ;
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur de corrosion avec une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- Un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).

- Un aspect morphologique (intervention de la molécule de l'inhibiteur de la corrosion dans la structure interfaciale).

Il est clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction du pH des milieux.

I.2.5. Les classes d'inhibiteurs

I.2.5.1. Selon la nature de l'inhibiteur

❖ Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. 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. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre.

❖ Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [2-5].

I.2.5.2. Selon les réactions électrochimiques partielles

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).

❖ **Les inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. L'attaque se limite à des trous, très localisés tout en conservant le reste de la surface indemne.

❖ **Les inhibiteurs cathodiques**

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

❖ **Les inhibiteurs mixtes**

Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion. La figure I.2; montre schématiquement les diagrammes d'Evans [6] et traduit l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer.

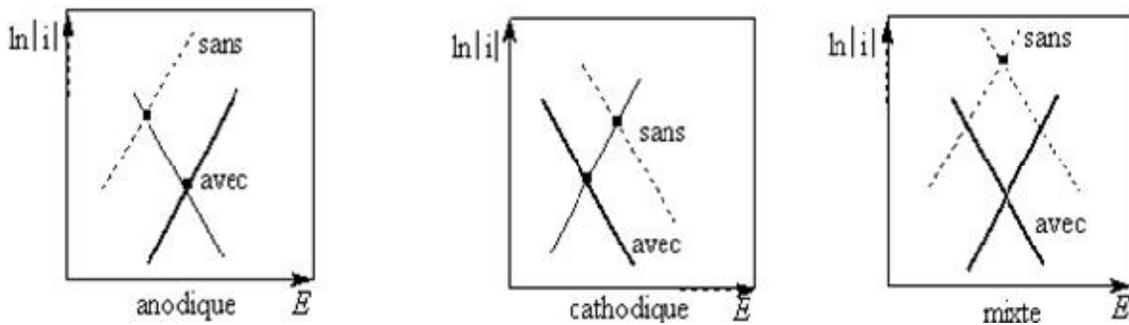


Figure I.2. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique, anodique ou mixte.

I.2.5.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale

Selon le mode de fixation sur la surface métallique, on distingue deux types d'inhibiteurs : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels des molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

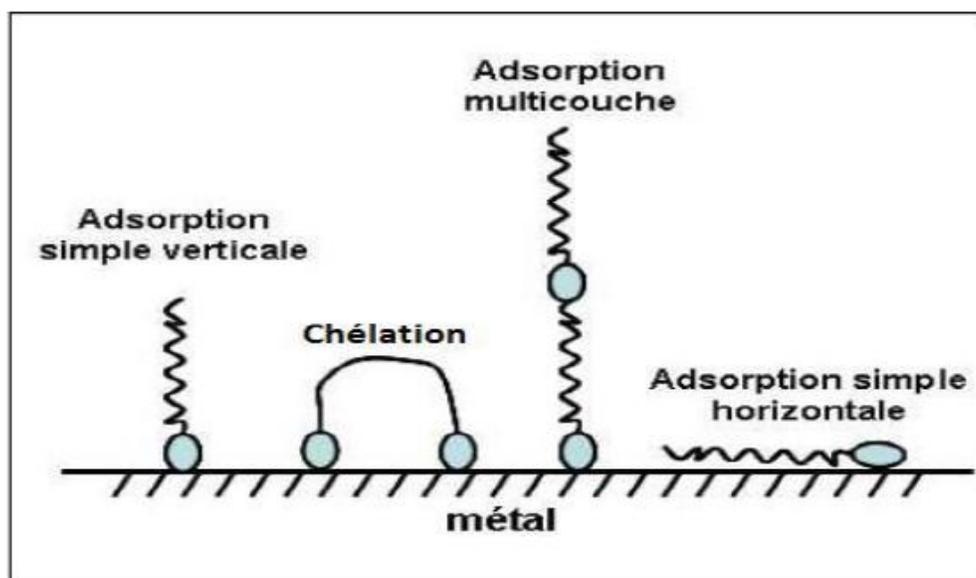


Figure I.3: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I.2.6. Type d'adsorption des inhibiteurs

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. Souvent, des facteurs tels que la structure chimique de la molécule, le type d'électrolyte, la nature et la charge du métal et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques[7]. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/ métal, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

I.2.6. 1. Adsorption physique

La physisorption conserve l'identité aux molécules adsorbées. Elle est due aux forces de dispersion (Van Der Waals, London), aux forces électrostatiques existantes entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée ou aux liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0). Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée ; au contraire les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 [8].

I.2.6. 2. Adsorption chimique

La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation et conduit à une efficacité inhibitrice plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Le transfert électronique est favorisé 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. 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 l'électronégativité de ces atomes fonctionnels. L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant : $O < N < S < Se < P$ [9, 10].

I.2.7. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

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

I.2.7.1. 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. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} \dots \dots \dots (I.4)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé: $V_{des} = K_{des}\theta \dots \dots \dots (I.5)$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des}\theta \dots \dots \dots (I.6)$$

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

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}C_{inh}} = bC_{inh} \dots \dots \dots (I.7)$$

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

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1-bC_{inh}} \dots\dots\dots (I.8)$$

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

I.2.7.2. Isotherme de Temkin

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

Temkin est:

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta-1)}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \dots\dots\dots (I.9)$$

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

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

I.2.7.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est établie par une méthode statistique et permet de tenir compte des interactions entre les molécules adsorbées. La variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration est donnée par la relation suivante :

$$\ln \left[\frac{\theta}{C_{inh}(\theta-1)} \right] = \ln K + 2a\theta \dots\dots\dots (I.10)$$

Où K est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, C_{inh} désigne la concentration de l'inhibiteur et a le paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Si a est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si a est négatif, les interactions sont répulsives, si $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

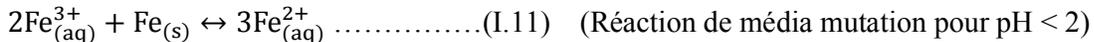
I.3. Acier : corrosion et protection

L'acier est un alliage métallique composé principalement de fer, et en faible proportion de carbone principalement issu du charbon, résultant d'une transformation de matières premières naturelles, extraites du sol ou recyclées. Les conditions matérielles de cette transformation entraînent la présence, dans sa composition, d'une faible proportion d'autres éléments (phosphore, soufre) considérés comme des impuretés. Il existe trois grandes familles d'aciers :

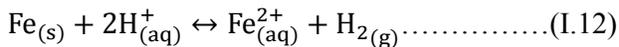
- ❖ Les aciers non-alliés pour un usage général : la première famille des aciers regroupe les aciers utilisés dans le bâtiment et travaux publics et les aciers non-alliés spéciaux utilisés plutôt dans les outils, les moules ou les pièces mécaniques soudables, malléables ou forgeables ;
- ❖ Les aciers faiblement alliés, de haute résistance : Ils se caractérisent par leur haute résistance et le fait qu'aucun élément additionnel ne dépasse 5 % en masse ;
- ❖ Les aciers fortement alliés à très haute résistance mécanique : La troisième famille des aciers fortement alliés se compose d'aciers dont au moins un élément dépasse 5 % en masse et sont réservés à des utilisations très spécifiques nécessitant des caractéristiques particulières comme une très haute résistance mécanique, une très grande résistance à l'usure et à la corrosion, une très faible dilatation et fluage. C'est dans cette famille que l'on retrouve, par exemple, les aciers inoxydables.

I.3.1. Stabilité de l'acier en milieu aqueux

Vu que l'acier est un alliage métallique composé principalement de fer, il faut étudier sa stabilité qui est relative aux différents degrés d'oxydation du fer. D'après le diagramme E-pH du fer de la figure I.4, on constate que le fer (II), réducteur du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} et oxydant du couple Fe^{2+}/Fe a un domaine parfaitement défini : il ne se dismute pas. Le fer métal Fe et l'ion ferrique Fe^{3+} ont des domaines de stabilité disjoints : ils ne peuvent coexister. Une solution ferrique orangée est décolorée par la limaille de fer selon la réaction :



Dans un milieu désoxygéné, les domaines de prédominance du fer (II) et du fer (III) sont inclus dans le domaine de stabilité de l'eau : ces espèces sont parfaitement stables dans l'eau. Il n'en est pas de même pour le métal fer dont le domaine de prédominance est disjoint avec celui de l'eau, surtout en milieu acide. On aura donc, en milieu acide, la réaction de réduction de l'eau par le fer :



En milieu basique, la réaction ne se produit pratiquement pas car les potentiels des couples Fe^{2+}/Fe et H_2O/H_2 sont trop voisins : on est dans un domaine de métastabilité.

Cependant, dans un milieu aéré, on a le dioxygène de l'air qui se dissout dans l'eau. Etant donné que le dioxygène présente un domaine de prédominance disjoint avec ceux du fer (0) et du fer (II) : dans

ces conditions, seul le fer (III) est stable. C'est ainsi que toute solution de fer(II) s'oxyde progressivement en fer (III) au contact de l'air :

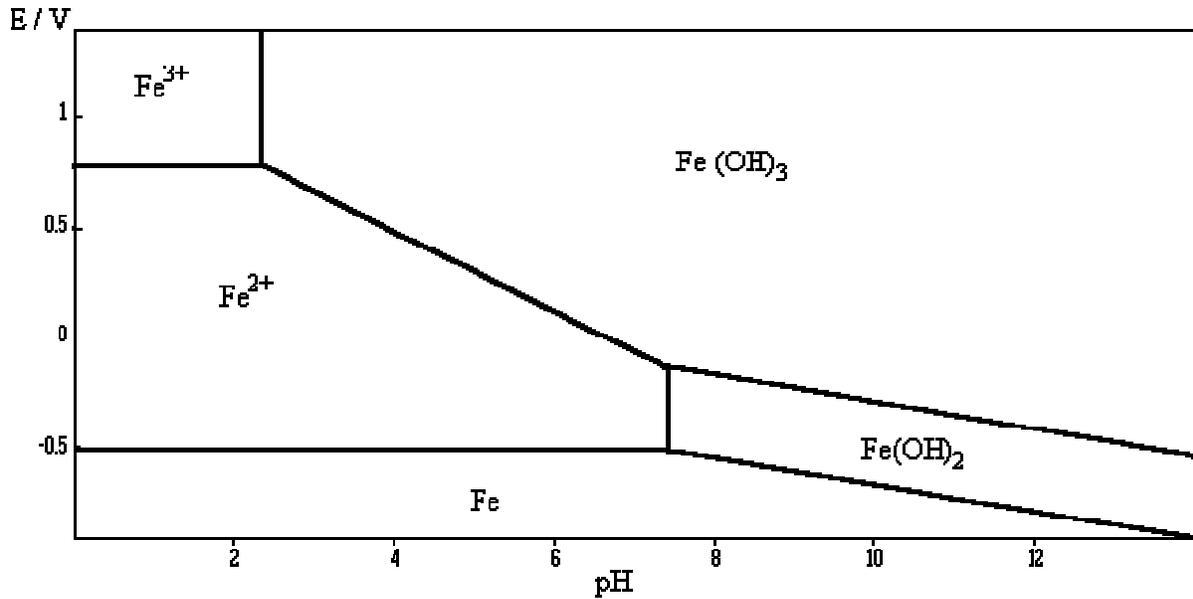
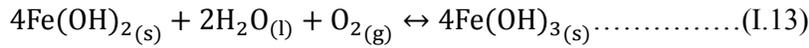


Figure I.4. Diagramme d'équilibre de E-pH du système fer-eau (T=25 °C) (d'après M. Pourbaix)

I.3.2. Inhibiteurs spécifiques à la corrosion de l'acier

D'une manière générale, pour chaque matériau il existe une famille d'inhibiteurs propices à une protection satisfaisante face à la corrosion. Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres, alcalins, ou acides, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés. Une revue de la littérature nous a permis de résumer dans le tableau I.1, quelques exemples des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans le milieu HCl.

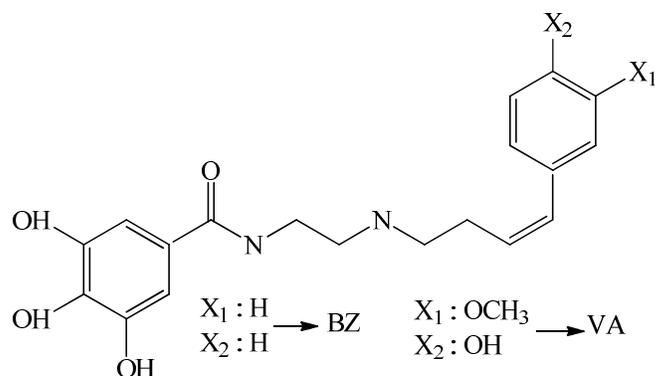
Tableau I.1. Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.

Composés	Exemples	Références
Azotés	Hexaméthylènetétramine ou méthénamine	[11]
	Diazoles : imidazole et ses dérivés	[12]
	Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole	[13, 14]
	Dérivés du bipyrazole	[15]
	Oxadiazoles	[16, 17]
	Dérivés de la quinoléine	[18, 19]
	Dérivés de la quinone tels que la quinoxalin-2,3-dione	[20]
	Dérivés de la pyridine	[21]
	Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde	[22, 23]
Soufrés	Thiourée et ses dérivés	[24, 25]
	Thiadiazole et ses dérivés	[26, 27]
Oxygénés	Lactones	[33]
	Acides carboxyliques (succinique, β indolacétique,...)	[28-33]

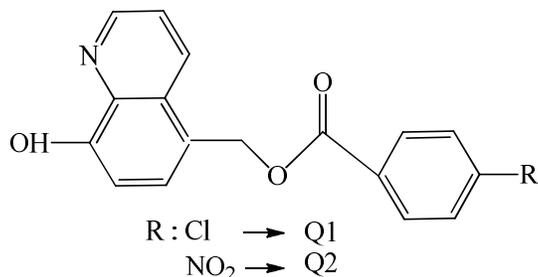
I.4. Etude bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion de l'acier dans le milieu acide

Parmi les travaux les plus répondus, nous allons décrire d'une façon succincte des travaux récents, traitant particulièrement, le domaine de la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide par des composés organiques :

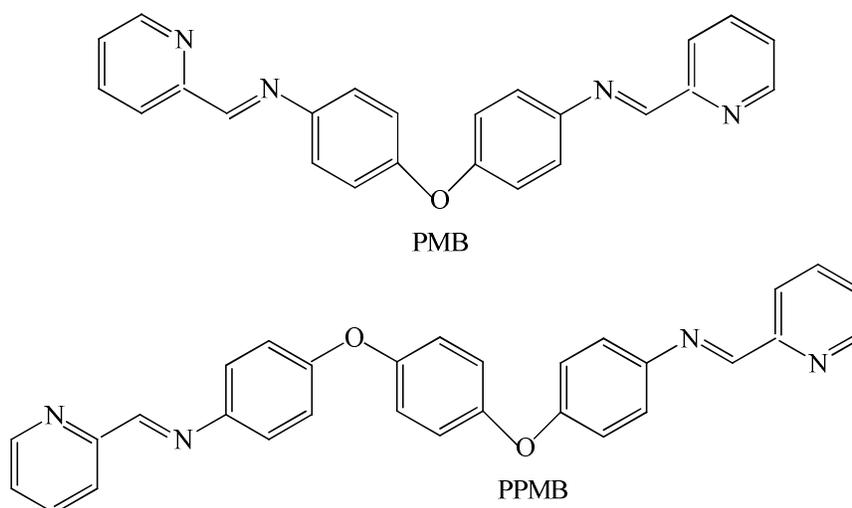
N. M. EL Basiony et col ; [34] ont synthétisé deux bases de Schiff dérivés d'acide gallique substitués par une réaction d'amidation, nommés *N*-(2-((*Z*)-2-(benzylideneamino)ethylamino)ethyl)-3,4,5-trihydroxybenzamide (Bz) and *N*-(2-((*Z*)-2-(3-methoxy-4 hydroxybenzylideneamino) ethylamino)ethyl)-3,4,5-trihydroxybenzamide (VA) afin d'étudier leurs performances d'inhibition sur l'attaque agressive de HCl sur de l'acier doux. La performance inhibitrice a été examinée en utilisant des méthodes de perte de poids et électrochimiques. Les résultats indiquent que ces dérivés suppriment de manière significative la vitesse de dissolution de l'acier doux. Le pourcentage d'efficacité d'inhibition atteint le maximum (90%) à une concentration optimale de 250 ppm. Les simulations de Monte Carlo confirment l'aptitude à l'adsorption des composés préparés sur le cristal de Fe (1 1 0).



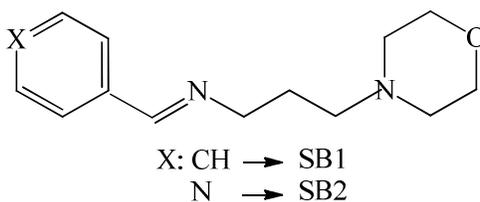
M. Rbaa et col ; [35] ont étudié le pouvoir inhibiteur de corrosion sur l'acier doux dans le milieu HCl 1M de deux nouveaux composés hétérocycliques, principalement basés sur le fragment 8-hydroxyquinoléine, à savoir le (8-hydroxyquinolin-5-yl) methyl-4-chlorobenzoate Q1 et (8-hydroxyquinolin-5-yl) methyl-4-nitrobenzoate Q2. Les résultats ont clairement montré que le taux d'inhibition ($\eta\%$) augmente avec l'augmentation de la concentration de Q1 et Q2 atteint une valeur maximale de 96% (Q1) et 92% (Q2) à une concentration optimale (10^{-3} M).



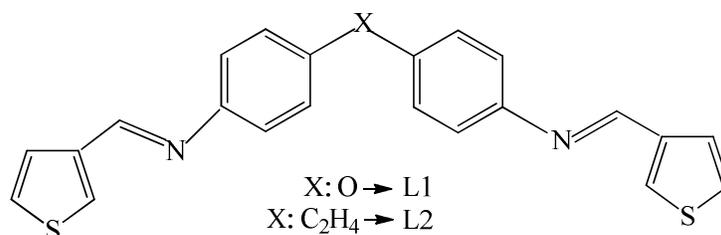
Deux bases de Schiff, à savoir 4-(4-((Pyridin-2-yl)méthylèneamino)phénoxy)-N-((pyridin-2-yl)méthylène)benzénamine (PMB) and 4-(4-(4-((Pyridin-2-yl)méthylèneamino)phénoxy)phénoxy)-N-((pyridin-2-yl)méthylène)benzénamine (PPMB) ont été synthétisés par **M. Murmu et col ; [36]** et leurs performances d'inhibition de la corrosion sur l'acier doux ont été étudiées par la méthode gravimétrique et électrochimique dans un milieu HCl 1 M. L'analyse par microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique ont confirmé la formation de films protecteurs sur la surface de l'acier.



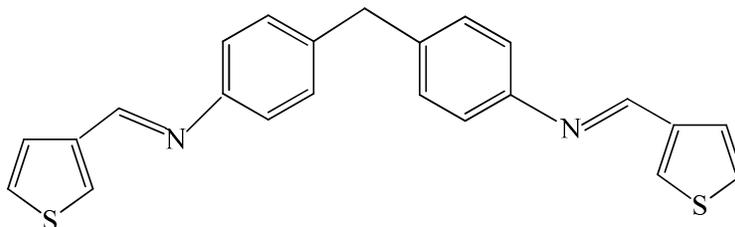
L'efficacité de deux bases de Schiff : N-benzylidene-3-morpholinopropan-1-amine (SB-I) et 3-morpholino-N-(pyridin-4-ylmethylene) propan-1-amine (SB-II) en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide a été étudiée par **R. Padash et col** ; [37]. L'effet des inhibiteurs est fortement lié aux propriétés électroniques, y compris les énergies des orbitales moléculaires frontières (énergie HOMO et LUMO). Les résultats ont également été étudiés pour estimer l'importance des atomes d'azote et d'oxygène pour l'effet préventif. Il s'est avéré que la corrélation entre les données obtenues théoriquement et les données empiriques rapportées était bonne.



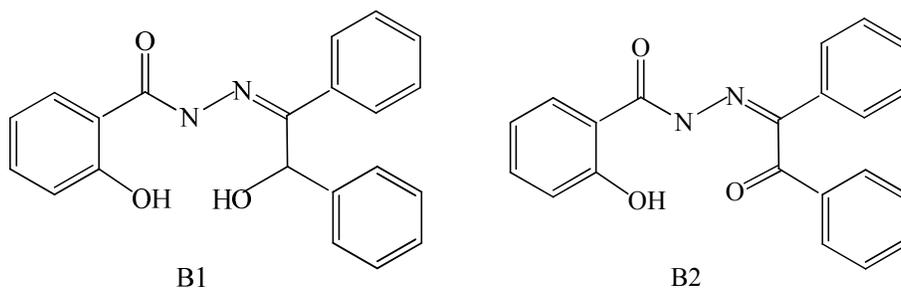
S. Issaadi et col ; [38] ont étudié par polarisation potentiodynamique et par les impédances électrochimiques l'effet inhibiteur de deux ligands bases de Schiff dérivés de thiophène vis à vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M à savoir le 4,4'-bis (3-carboxaldehy de thiophene) diphenyldiiminoether (L1) et le 4,4'-bis (3-carboxaldehyde thiophene) diphenyldiiminoethane (L2). Les courbes de polarisation montrent que ces composés agissent comme inhibiteurs mixtes et que le produit (L1) est plus inhibiteur que le produit (L2). Leurs adsorptions à la surface de l'acier obéit à l'isotherme de Langmuir.



L'effet de l'inhibition d'un composé base de Schiff :N-(thiophen-3-ylmethylidene)-4-({4-[(E)-(thiophen-2-ylmethylidene)amin-o]phenyl}m-ethyl)aniline (L) sur la corrosion de l'acier XC52 dans HCl 1 M et H₂SO₄ 1M dans un domaine de température de 25 à 55°C en utilisant la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique a été étudiée par **D. Daoud et col** ; [39]. 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.

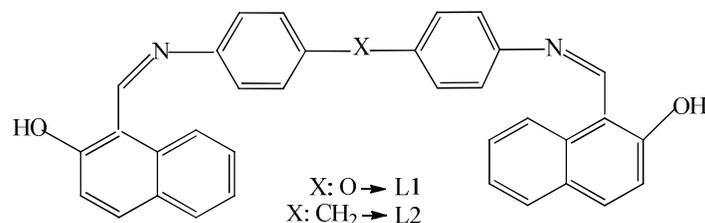


S. Shahabi et col ; [40] ont étudié le pouvoir inhibiteur de deux bases de Schiff (Z)-2-hydroxy-N'-(2-hydroxy-1,2 diphenylethylidene) benzohydrazide (B1) et (Z)-2-hydroxy-N'-(2-oxo-1,2-diphenylethylidene) benzohydrazide (B2) contre la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'étude quantique a été mise en évidence. Les résultats expérimentaux ont montré que les produits testés sont des inhibiteurs excellents. L'efficacité inhibitrice a atteint 94% et 96.5% pour B1 et B2, respectivement.

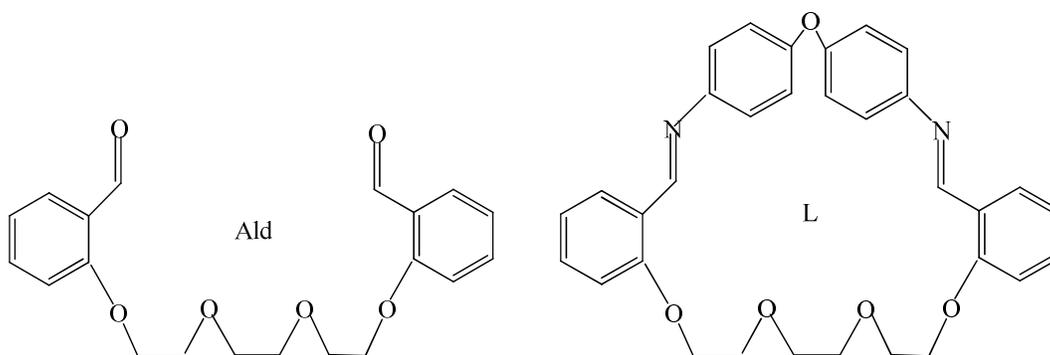


L'évaluation du pouvoir anticorrosif de deux molécules bases de Schiff à savoir : 4,4'-bis (2-hydroxy-1-naphthaldehyde imine) diphenylether (L1) et 4,4'-bis(2-Hydroxy-1-naphthaldehyde imine) diphenylmethane (L2) sur l'acier au carbone dans le milieu HCL 1M a été étudié par **H.**

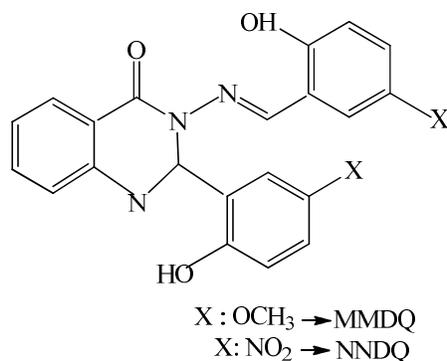
Debab et col ; [41]. L'efficacité d'inhibition de ces composés variait avec la concentration et le temps d'immersion. Une étude de polarisation potentiodynamique a indiqué que les composés testés sont des inhibiteurs de type mixte. L'efficacité inhibitrice augmentait avec la concentration en inhibiteur. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique obéit à l'isotherme de Langmuir.



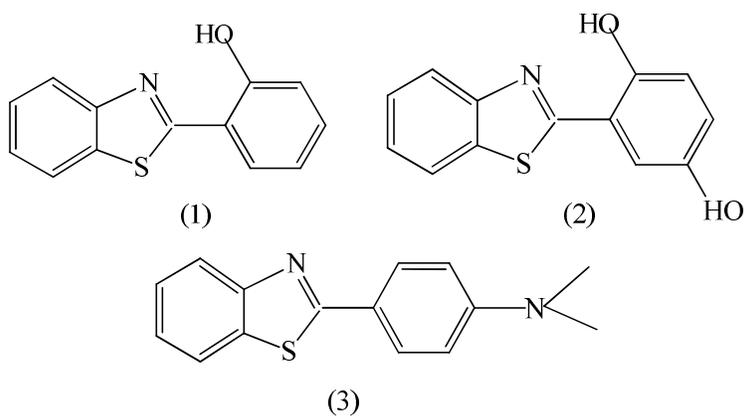
L. Boucherit et col ; [42] ont étudié l'inhibition de la corrosion des composés 1,10 - bis(2-formylphenyl)-1,4,7,10- tetraoxadecane (Ald) et 1,18-diaza-(3,4;15,16;- dibenzo)-19,27-oxydianiline-5,8,11,14-tetra oxa cycloheptacosine-1,17-diene (L) pour l'acier au carbone XC48 dans HCl par des méthodes théoriques et expérimentales (électrochimiques). Les résultats obtenus ont montré que ces inhibiteurs comportent comme des inhibiteurs de type mixte avec un rendement qui augmente en augmentant leur concentration, pour atteindre 94% et 91% à 5×10^{-3} M pour L et Ald, respectivement.



G. Khan et col ; [43] ont étudié l'effet d'inhibition et le comportement d'adsorption du 3-(5-methoxy-2-hydroxybenzylideneamino)-2-(5-methoxy-2-hydroxyphenyl)-2,3-dihydroquinazoline-4(1H)-one (MMDQ), et 3-(5-nitro-2-hydroxybenzylideneamino)-2-(5-nitro-2-hydroxyphenyl)-2,3-dihydroquinazoline-4(1H)-one (NNDQ) sur l'acier doux dans de l'acide chlorhydrique 1 M par perte de poids, polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats ont abouti à un excellent rendement de 92% à 1.0 mM. Les micrographies au MEB ont révélé la présence d'un film protecteur adsorbé sur la surface métallique.

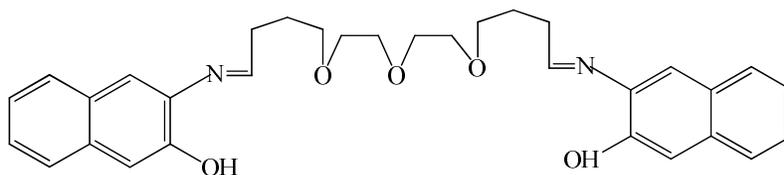


La performance d'inhibition de trois molécules à savoir :2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole, **(1)**, 2-(2',5'- dihydroxyphenyl)benzothiazole, **(2)**, and (4-benzothiazole-2-yl-phenyl)-dimethylamine, **(3)** a été étudiée pour l'acier doux dans la solution HCl 1 M, par **Z. Salarvand et col** ; [44]. Notamment, le composé 3 présente une efficacité d'inhibition de 95% à une concentration de 50 ppm (en poids). L'adsorption de ces composés obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, avec une prédisposition à la chimisorption pour 3 et complète pour 1 et 2. Les calculs de la chimie quantique prédisaient un ordre d'inhibition de $3 > 2 > 1$, sont en contradiction avec l'ordre expérimental en raison des effets structurels. La simulation dynamique moléculaire a révélé une configuration presque plate pour les molécules sur une surface métallique avec des énergies de liaison négatives dans une séquence convenue par les expériences, $3 > 1 > 2$.

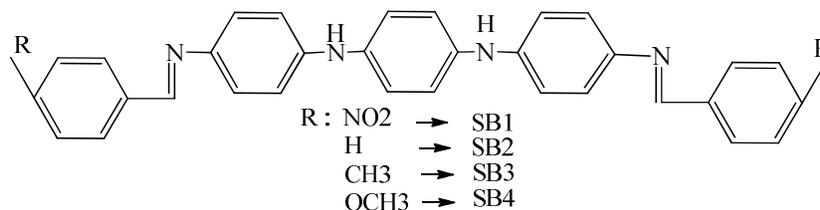


S. Benabid et col ; [45] ont synthétisé une nouvelle base de Schiff, à savoir le 1,13-bis-[(2-hydroxynaphtaldehyde) 4,7,10-trioxatridecane diimine] (HNTTD), et son comportement à la corrosion dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M sur l'acier doux a été étudié en utilisant la perte de poids, les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les calculs de la chimie quantique. Toutes les mesures ont montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Les courbes de polarisation indiquent que le

composé étudié agissait comme inhibiteur de type mixte. L'adsorption de HNTTD sur la surface de l'acier a suivi l'isotherme de Langmuir.

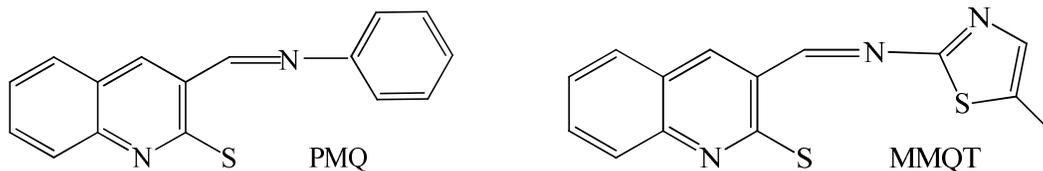


P. Singh et col ; [46] ont évalué les propriétés inhibitrices de la corrosion de quatre nouveaux composés, à savoir N1 ,N10 -(1,4-phenylene)bis(N4 -(4-nitro benzylidene)benzene-1,4-diamine) SB-I, N1 ,N10 -(1,4-phenylene)bis(N4 -benzylidenebenzene-1,4-diamine) SB-II, N1 ,N10 -(1,4-phenylene)bis(N4 -(4-methylbenzylidene)benzene-1,4- diamine) SB-III, N1 ,N10 -(1,4-phenylene)bis(N4 -(4-methoxybenzylidene)benzene-1,4-dia mine) SB-IV pour l'acier doux dans l'HCl 1 M. Les dérivés de SB étudiés montrent une excellente efficacité d'inhibition pour l'acier doux dans HCl 1M. Une étude de polarisation a révélé que les SB agissent comme des inhibiteurs de type mixte mais qu'ils changent principalement de direction cathodique. L'SIE a montré que l'inhibition se produit par adsorption des SB sur la surface métallique, avec une augmentation de la résistance au transfert de charge (R_{ct}) tout en diminuant la C_{dl} . L'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier obéissait à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les images SEM et AFM ont montré que les molécules inhibitrices protègent la surface métallique et l'empêchent d'avoir un contact direct avec des ions corrosifs.

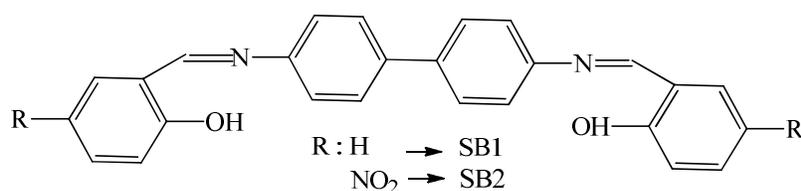


B.M. Mistry et col ; [47] ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans la solution HCl 1 N en absence et en présence de différentes concentrations de certains dérivés de la mercapto-quinoléine, à savoir le 3 ((phenylimino)methyl)quinoline-2-thiol (PMQ) and 3-((5-methylthiazol-2-ylimino)methyl)quinoline-2-thiol (MMQT). Grâce aux mesures EIS et aux mesures de perte de poids, il a été constaté que le PMQ et le MMQT étaient des inhibiteurs efficaces et que leur efficacité d'inhibition était considérablement accrue avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteurs. Les courbes de polarisation ont montré que les PMQ et MMQT évalués agissent tous deux comme des inhibitions mixtes. Les adsorptions de ces inhibiteurs sur l'acier doux se sont révélées suivre l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les résultats montrent que le taux de corrosion

de l'acier doux augmente avec l'augmentation de la température dans la gamme de (25-45) ° C, à la fois en présence d'inhibiteurs et en leur absence.



L'inhibition de la corrosion de l'acier à faible teneur en carbone dans 2,0 M d' HCl par N, N' – bis (salicylidene) benzidine (SBA) et N,N' -bis(5-nitrosalicylidene) benzidine (SBB) a été étudiée par **N. Soltani et col** ; [48], en utilisant la mesures de perte de poids et mesures électrochimiques (spectroscopie d'impédance électrochimique et de polarisation potentiodynamique). Les deux bases de Schiff avec des hétéro-atomes tels que O, N et avec des liaisons π sont de très bons inhibiteurs et agissent comme des inhibiteurs de type mixte pour l'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique. Les efficacités d'inhibition de la corrosion sont dans l'ordre SB B> SB A.



Références bibliographiques

1. K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI. Déc (2005).
2. G. Béranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion : pratique industrielle, Hermès-Lavoisier, Paris (2002) 245.
3. I. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, Mc Graw-Hill, (1981).
4. C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).
5. S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent, 10179 (2002).
6. U.R. Evans, the corrosion and oxidation of metals: scientific principles and practical applications, Arnold, London (1960).
7. J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
8. L. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 147.
9. E. Mc Cafferty, Corrosion Control by Coatings, Science Press, Princeton, (1979) 279.
10. G. Trabanelli, Corrosion Mechanisms, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
11. E. Bayol, K. Kayakırmaz, M. Erbil, Mater. Chem. Phys. 104 (2007) 74-82.
12. J. Aljourani, K. Raeissi, M. Golozar, Corros. Sci. 51 (2009) 1836-1843.
13. H. Hassan, Electrochim. Acta, 53 (2007) 1722-1730.
14. H. Hassan, E. Abdelghani, M. Amin, Electrochim. Acta, 52 (2007) 6359-6366
15. M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. El Kadiri, B. Hammouti, M. Benkaddour, Mat. Chem. Phys., 105 (2007) 373-379.
16. M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Electrochim. Acta, 55 (2010) 1670-1681.
17. M. Rafiquee, N. Saxena, S. Khan, M. Quraishi, Mater. Chem. Phys. 107 (2008) 528-533.
18. G. Achary, H. Sachin, Y. ArthobaNaik, T. Venkatesha, Mater. Chem. Phys. 107 (2008) 44-50.
19. V. Saliyan, A. Adhikari, Corros. Sci. 50 (2008) 55-61.
20. Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, N. Al Himidi, H. Hannache, Mater. Chem. Phys 105 (2007) 1-5.
21. S. Abd El-Maksoud, A. Fouda, Mater. Chem. Phys. 93 (2005) 84-90.
22. A. Silva, E. D'Elia, J.A.C.P. Gomes, Corros. Sci. 52 (2010) 788-793.
23. N. Soltani, M. Behpour, S. Ghoreishi, H. Naeimi, Corros. Sci. 52 (2010) 1351-1361.
24. E. Ebenso, U. Ekpe, B. Ita, O. Offiong, U. Ibok, Mater. Chem. Phys. 60 (1999) 79 -90.
25. S. D. Shetty, P. Shetty, H. Sudhaker, Mater. Lett. 61 (2007) 2347-2349.
26. A. Singh, M. Quraishi, Corros. Sci. 52 (2010) 1373-1385.

27. F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, A. Elfarouk, H. Vezin, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6865-6872.
28. K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 260-267.
29. M. Amin, S. Abd El-Rehim, E. El-Sherbini, R. Bayoumi, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 3588-3600.
30. G. Avci, *Colloids Surf. A.* 317 (2008) 730-736.
31. M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2470-2479.
32. K. Emregul, M. Hayvali, *Corros. Sci.* 48 (2006) 797-812.
33. M. Quraishi, D. Jamal, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 425-430.
34. N. M. EL Basiony, Amr. Elgendy, H. Nady, M. A. Migahed, E. G. Zaki, *RSC Adv.* 9 (2019) 10473-10485.
35. M. Rbaa, F. Benhiba, I.B. Obot, H. Oudda, I. Warad, B. Lakhrissi, A. Zarrouk, *J. Mol. Liq.* 276 (2019) 120-133.
36. M. Murmu, S.K. Saha, N.C. Murmu, P. Banerjee, *Corros. Sci.* 146 (2019) 134-151.
37. R. Padash, M. Rahimi-Nasrabadi, A.S. Rad, A. Sobhani-Nasab, T. Jesionowski, H. Ehrlich, *App. Phy. A.* 125 (2019) 78 (11 pages).
38. S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1484-1488.
39. D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50-58.
40. S. Shahabi, S. Hamidi, J.B. Ghasemi, P. Norouzi, A. Shakeri, *J. Mol. Liq.* 285 (2019) 626-639.
41. H. Debab, T. Douadi, D. Daoud, S. Issaadi, S. Chafaa, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 6958 - 6977.
42. L. Boucherit, T. Douadi, N Chafai, M Al-Noaimi, S. Chafaa, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 3997 - 4025.
43. G Khan, WJ Basirun, SN Kazi, P Ahmed, L. Magaji, S.M. Ahmed, G.M. Khan, M.A Rehman, *J. Colloid. Interface. Sci.* 502 (2017) 134-145
44. Z. Salarvand, M. Amirnasr, M. Talebian, K. Raeissi, S. Meghdadi, *Corros. Sci.* 114 (2017) 133-145.
45. S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, C. Penverne, S. Chafaa, *Measurement* 99 (2017) 53-63.
46. P. Singh, M.A. Quraishi, *Measurement* 86 (2016) 114-124.
47. B.M. Mistry, S. Jauhari, *Chem. Eng. Comm.* 201(2014) 961-981.
48. N. Soltani, H. Salavati, N. Rasouli, M. Paziresh, A. Moghadasi, *Chem. Eng. Commun.* 203 (2016) 840-854.

Chapitre II

Méthodes d'étude et conditions expérimentales

II. Méthodes d'étude et conditions expérimentales

II. 1. Méthodes d'étude

II.1.1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔW (mg) subie par un échantillon de surface S (cm²), pendant le temps d'immersion t (h) dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion V exprimée en mg cm⁻² h⁻¹ est donnée par la relation suivante: [1, 2]

$$C_{RW} = \frac{\Delta W}{s.t} = \frac{W_1 - W_2}{s.t} \dots \dots \dots (II.1)$$

Où m_1 et m_2 sont les masses de l'échantillon avant et après immersion dans la solution.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante : [3, 4]

$$E_W = \left(\frac{C_R^\circ - C_R}{C_R^\circ} \right) \times 100 \dots \dots \dots (II.2)$$

Où V et V_{inh} sont les vitesses de corrosion après immersion dans la solution sans et avec inhibiteur, respectivement.

II.1.2. Les courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec la création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend part à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion. Ce potentiel ne peut être connu qu'en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel.

Les courbes $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ constituent les courbes de polarisation.

Le tracé des courbes courant tension est délicat car l'état stationnaire est, dans la plupart des cas, assez lent à s'établir, surtout dans le domaine anodique. Ces tracés sont effectués point par point en maintenant soit la tension fixe (tracé potentiostatique), soit le courant fixe (tracé galvanostatique), de façon à obtenir respectivement un courant ou une tension quasi-stationnaire. Cependant le mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage très petite permet aussi d'avoir des conditions quasi-stationnaire

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique [5].

Pour la détermination d'une courbe de polarisation potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre pour que les mesures puissent être effectuées. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

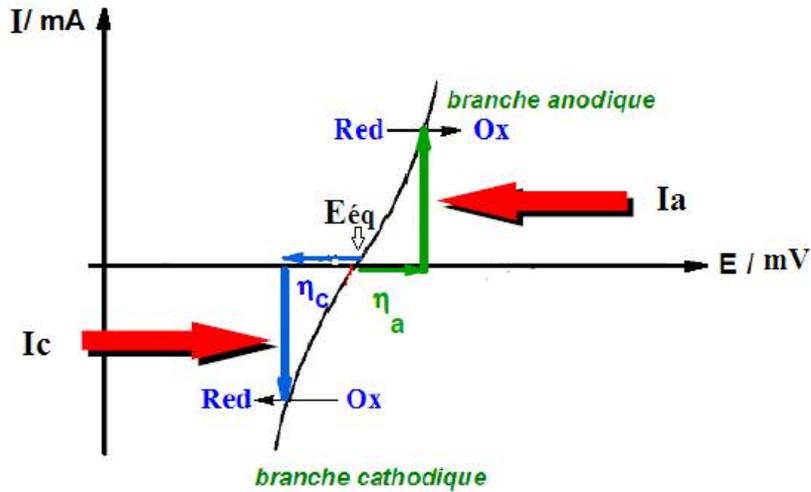


Figure II.1. Représentation schématique d'une courbe de polarisation

La méthode des courbes de polarisation permet de déterminer la vitesse de corrosion qui est liée à la cinétique régissant le processus électrochimique (cinétique d'activation pure, de diffusion ou mixte).

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de mole d'atomes réagissant par unité de temps et de surface de l'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement. Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant :

$$i = zFv \dots \dots \dots (II.3)$$

i : densité de courant de transfert de charges ($A.m^{-2}$)

z : valence du métal

v : vitesse de réaction ($mol.s^{-1}.m^{-2}$)

En utilisant le modèle du complexe activé on aboutit, pour une réaction de dissolution réversible, à l'expression du courant de transfert en fonction de la surtension η de l'électrode

et de paramètres cinétique I_0 et α (courant d'échange à l'équilibre et coefficient de transfert).

Cette expression est connue sous le nom de la relation de Butler-Volmer [6-9]

$$I = I_0 \left[\exp \frac{\alpha . z . F . \eta}{R . T} - \exp \frac{-(1-\alpha) . z . F . \eta}{R . T} \right] \dots \dots \dots (II.4)$$

$$I = I_0 \left(e^{\frac{\eta}{\beta_a}} - e^{-\frac{\eta}{\beta_c}} \right) \dots \dots \dots (II.5)$$

I : intensité globale correspondante à la surtension

η : $E - E_{eq}$ (potentiel appliqué- potentiel d'équilibre rédox)

α : coefficient de transfert

T : température absolue.

I_0 : courant d'échange correspondant à l'équilibre.

β_a : coefficient de Tafel anodique.

β_c : coefficient de Tafel cathodique.

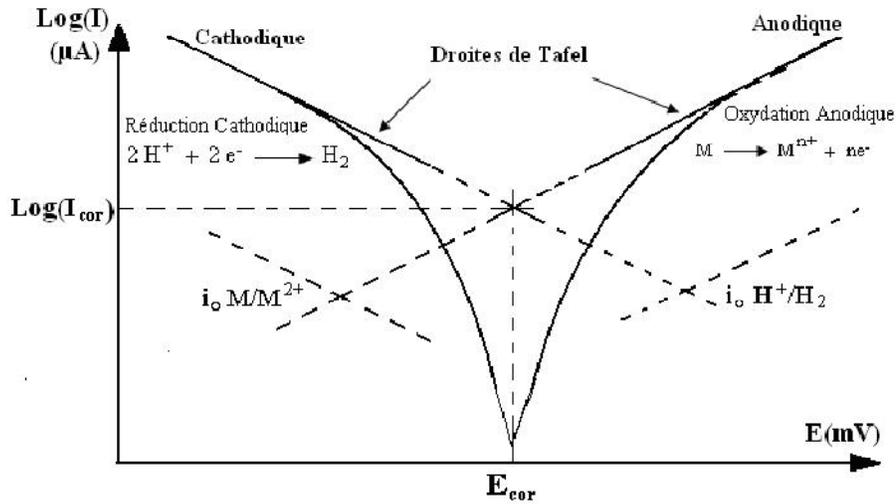


Figure II.2. Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure pour un processus de corrosion

La méthode des droites de Tafel donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

L'efficacité inhibitrice dans le domaine de corrosion est définie par l'équation suivante:

[10]

$$E_p \% = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \times 100 \dots \dots \dots (II.6)$$

Où i_{corr}° et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion du métal dans la solution corrosive sans et avec addition de l'inhibiteur, respectivement.

II.1.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

II.1.3.1. Principe

La spectroscopie d'impédance est une technique de mesure de la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, qui sont, en général, non linéaires et non stationnaires, suite à une perturbation sinusoïdale en tension ou courant. La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE est susceptible d'identifier les étapes élémentaires intervenant dans le processus global se déroulant à l'interface métal / solution, elle est employée aujourd'hui dans plusieurs domaines (la photoélectrochimie, l'interface semi-conducteur / électrolyte, l'électrochimie organique et l'étude des phénomènes d'adsorption, la bioélectrochimie, la corrosion et son inhibition).

Dans le domaine de la corrosion, la SIE permet l'évaluation du taux d'inhibition et l'étude des mécanismes réactionnels électrochimiques observés à l'interface métal/électrolyte tels que: le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal, défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte, défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de corrosion et où se déroulent les réactions conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (figure II.3).

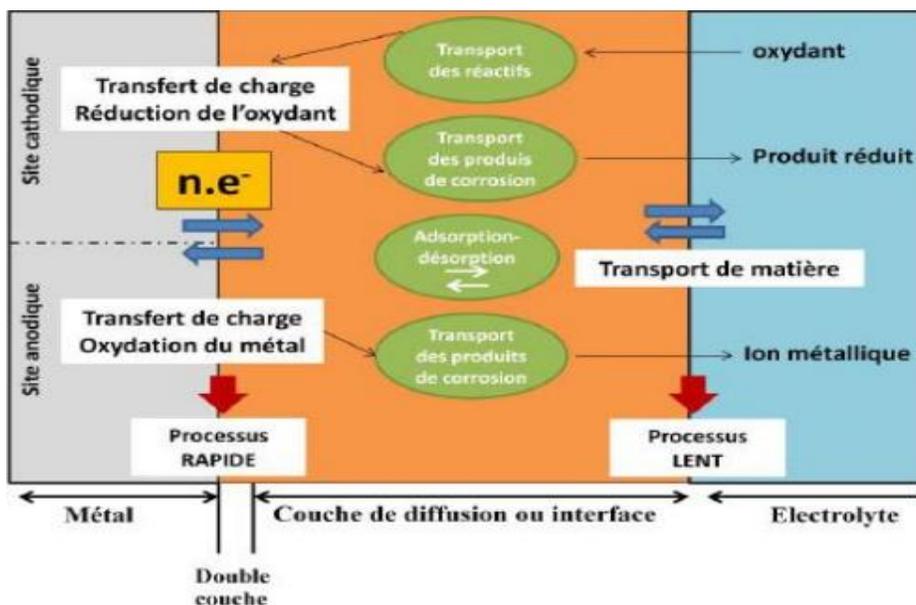


Figure II.3. Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

La SIE consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Dans la pratique, il s'agit d'appliquer une perturbation sinusoïdale en potentiel de quelques millivolts d'amplitude autour du potentiel d'équilibre du système exprimé par la relation :

Signal d'entrée : $E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)$(II.7)

La réponse sinusoïdale de sortie sera obtenue en courant après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié et accompagnée d'un déphasage φ du courant par rapport à la tension comme l'illustre la relation:

Signal de sortie : $I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi)$(II.8)

Où ω : pulsation, $\omega = 2\pi f$, avec f la fréquence de perturbation en Hz.

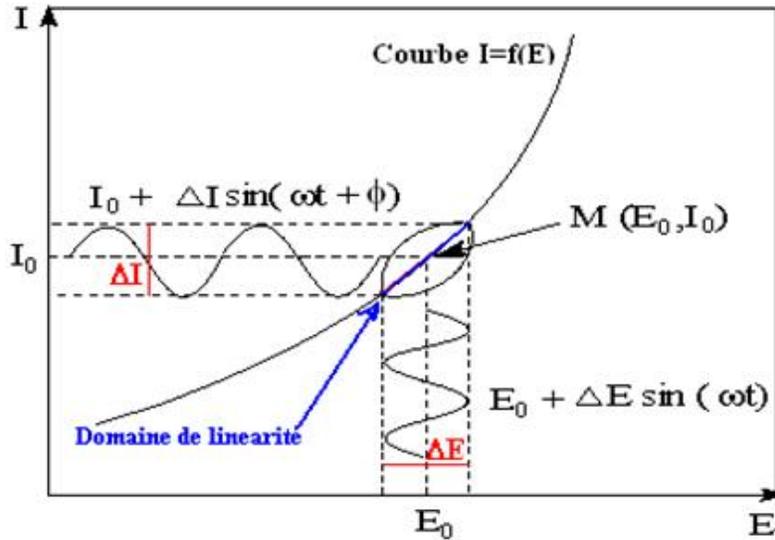


Figure II.4. Système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre, en partie, du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution.

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ du système pour chaque fréquence d'excitation autour du point de fonctionnement I_0, E_0 se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = |Z_0| (\cos \varphi + j \sin \varphi) \dots \dots \dots (II.9)$$

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

$$Z(\omega) = |Z_0| \cos \varphi + j |Z_0| \sin \varphi \dots \dots \dots (II.10)$$

$$Z(\omega) = Z_{re} + j Z_{im} \dots \dots \dots (II.11) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1}$$

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

$$\tan \varphi = Z_{im} / Z_{re} \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

Avec : Z_{re} : impédance réelle et Z_{im} : impédance imaginaire.

L'impédance peut être représentée par deux représentations, en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire dite représentation de Nyquist, ou en coordonnées polaires par son module $|Z|$ dite représentation de Bode ; toutes les deux permettent de traduire la variation de Z en fonction de la fréquence f .

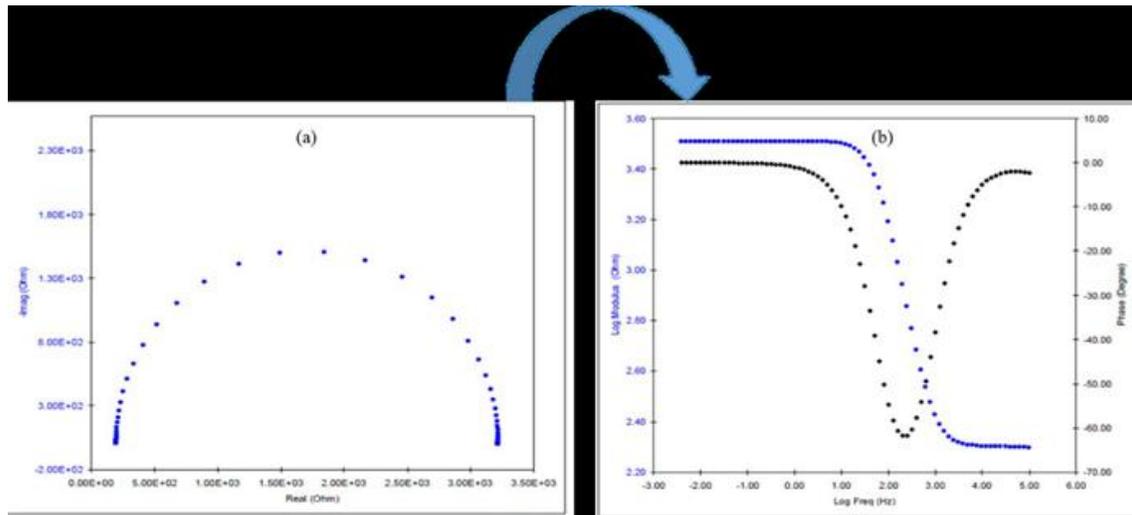


Figure II.5. Représentation d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode

II.1.3.2. Circuit électrique équivalent

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode / électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent (CEE), simulant le comportement de l'interface électrochimique.

Voici quelques uns des éléments du CEE les plus communément rencontrés :

❖ **Résistance d'électrolyte R_s**

La résistance d'électrolyte (solution ionique) doit être prise en compte lors de dessin du CEE. Elle dépend du type d'ions présents en solution, de leurs concentrations, de la température et de la géométrie de l'espace dans lequel s'effectue la conduction ionique.

❖ **Résistance de transfert de charge R_{ct}**

On doit considérer le cas d'une électrode métallique plongeant dans un électrolyte contenant les espèces Ox et Red. La réaction de transfert de charge entre ces espèces est observée lorsque l'on applique un potentiel E à l'électrode

❖ **La capacité de double couche C_{dl}**

La double couche correspond à la région interfaciale métal-électrolyte. Cette double couche est formée par des ions provenant de la solution et qui sont adsorbés à la surface de l'électrode, où il se produit une séparation de ces charges et celles contenues à l'intérieur de l'électrode par quelques angströms, ce qui constitue des armatures d'un pseudo-condensateur très mince.

La valeur de la capacité de la double couche peut être exprimée par la relation : [11]

$$C_{dl} = (Q \cdot R_{ct}^{n-1})^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (II.14)$$

Elle dépend du potentiel d'électrode, de la température, des types d'ions en présence, de leurs concentrations, de couches d'oxydes en surface de l'électrode, de la porosité, des impuretés, ... etc.

❖ **Elément de phase constante (CPE)**

L'élément de phase constante CPE est décrit comme une dispersion de capacité en fonction de la fréquence. L'impédance associée à la CPE a pour expression mathématique [12-14]

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-\alpha} \dots \dots \dots (II.15)$$

Où Q est l'amplitude du CPE prenant en compte une dispersion des constantes de temps autour d'une valeur moyenne, avec un coefficient de dispersion α où $(0 < \alpha < 1)$. Pour le cas où $\alpha = 1$, il n'y a pas de dispersion de la constante de temps et Q est purement capacitive.

ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f_{max}$), f_{max} est la fréquence maximale

II.1.3.3. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Chacun des composants utilisés dans un circuit électrique, branchés en série ou en parallèle, est associé à un phénomène particulier, dont les principaux sont les transferts de charges électriques et les transferts de masse ou les phénomènes de diffusion [15].

❖ **Transfert de charges**

La capacité de la double couche C_{dl} , et la résistance de transfert de charges R_{ct} sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit (figure II.6).

En pratique, les valeurs numériques de C_{dl} et R_{ct} dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer, dans le plan complexe, les variations de l'impédance avec la fréquence.

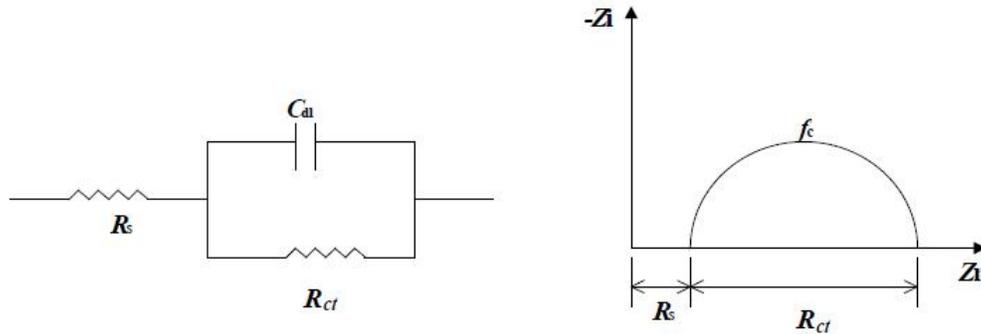


Figure II.6. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et son diagramme d'impédance correspondant.

❖ Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est:

$$Z_w = (1 - j)\sigma 2\pi f^{-1/2} \dots\dots\dots(\text{II.16})$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes (figure II.7).

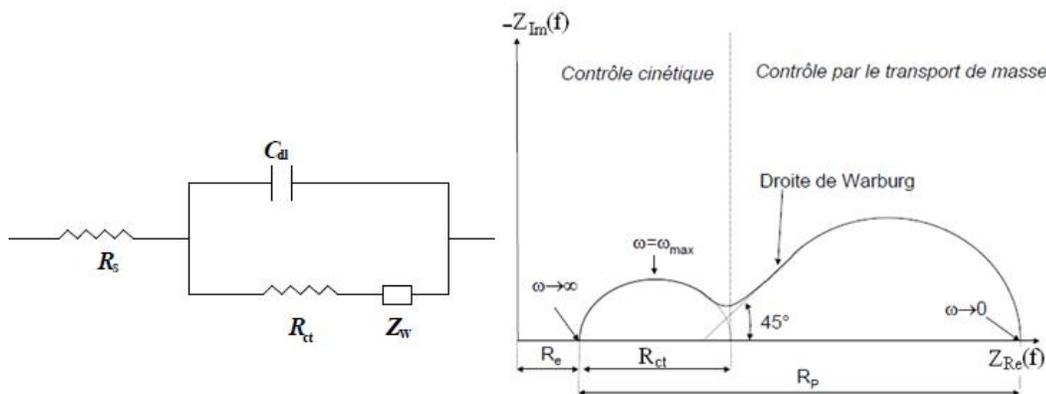


Figure II.7. Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour un système mixte (activation+diffusion) et son diagramme d'impédance correspondant.

❖ **Adsorption**

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (figure II.8). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences [12].

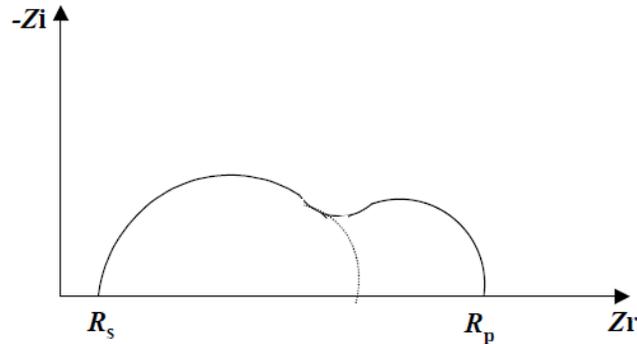


Figure II.8. Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier est calculée en utilisant la résistance de transfert de charge selon l'équation: [16, 17]

$$E_{SIE}(\%) = \left(\frac{R_{ct} - R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}} \right) \times 100 \dots \dots \dots (II.17)$$

Où R_{ct}° et R_{ct} sont les résistances de transfert de charges dans la solution corrosive sans et avec addition de l'inhibiteur, respectivement.

II.1.4. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. Lorsqu'un échantillon est traversé par un faisceau lumineux IR, une partie de la lumière est absorbée. C'est grâce à cette absorption que nous allons pouvoir déceler la présence de groupements d'atomes caractéristiques.

Les molécules, au passage du rayonnement IR, subissent des mouvements de vibration internes (d'élongation et de déformation). Ces vibrations sont à l'origine des pics et des bandes d'absorption que nous observons sur le spectre IR

II.1.5. Spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis)

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

Une molécule absorbera une radiation de fréquence ν s'il existe des transitions nécessitant une énergie :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \dots \dots \dots (\text{II.18})$$

h : Constante de Plank = 6.63×10^{-34} (Js)

ν : Fréquence

λ : Longueur d'onde

$\bar{\nu}$: Nombre d'onde

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BEER LAMBERT qui s'exprime par la relation suivante :

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon LC \dots \dots \dots (\text{II.19})$$

ε : Coefficient d'extinction molaire.

L : Longueur de la cuve.

C : Concentration du substrat.

I et I_0 : Intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement.

Le spectre UV-Visible est le tracé de l'absorbance A en fonction de λ (nm)

La bande d'absorption caractérisée par sa position λ_{\max} (nm) et son coefficient d'absorption molaire ε_{\max} ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

II.1.6. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Le principe du balayage consiste à utiliser un faisceau très fin pour explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Cette technique permet de caractériser de manière qualitative la composition chimique des produits de corrosion présents sur la surface du métal quand elle est couplée à l'EDS (Energy

Dispersive X-ray Spectroscopy EDS) qui est basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière.

II.1.7. La Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le principe de la microscopie à Force Atomique consiste à traduire une topographie de surface en la balayant à une distance de quelques Angströms, à l'aide d'une pointe très fine et sensible aux propriétés de la surface (magnétisme, forces électrostatiques, forces de Van der Waals, température, etc...).

Un critère statistique appelé RMS peut caractériser la rugosité par la hauteur moyenne des irrégularités sur une surface plane et la longueur de corrélation entre les irrégularités.

II.2 conditions expérimentales

II.2.1. Matériau

Les métaux ferreux sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie ; leurs applications s'étendent du bâtiment aux boîtes de conserves alimentaires, en passant par les composés électroniques ou les coques de certains bateaux. Les outils de coupe et les pièces couramment usinés sont en grande majorité constitués de métaux ferreux.

Dans ce contexte, ces matériaux sont soumis à de nombreuses sollicitations extérieures agressives les rendant, de fait, vulnérable face à la corrosion (échauffement en température, hydrodynamique...).

Le matériau testé dans cette étude est l'acier au carbone C48. Les lettres C signifient qu'il s'agit d'un acier non allié de nature fine qui est beaucoup utilisé en mécanique générale, à part sa bonne usinabilité (axes, paliers, pignons, boulonnerie, forge) et ses caractéristiques mécaniques, il est apte aux traitements thermiques : ex. à l'huile 820-860 °C. La composition massique de l'acier C48 est donnée dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Composition massique de l'acier C 48

Eléments (Autres que Fe)	C	S	Mn	P	Si
Teneur en wt%	0.52-0.50	≤0.035	0.50-0.80	≤0.035	0.40 max

II.2.2. Préparation de l'échantillon

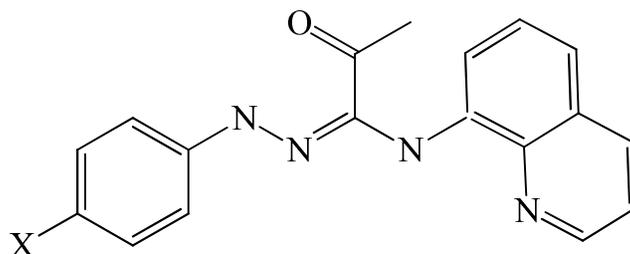
Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au

papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine SiC (grade 500-800-1200-2400-4000) suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'acétone et enfin séchage sous un flux d'air.

II.2.3. Milieu d'étude

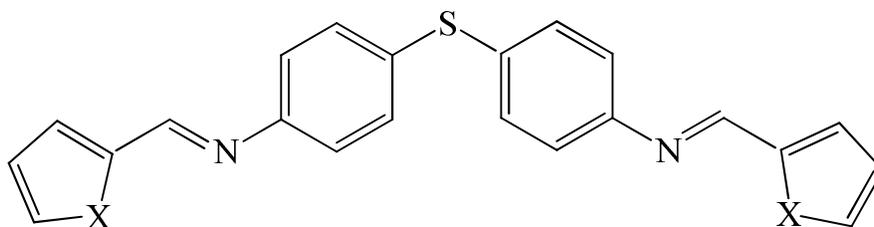
La solution molaire d'acide chlorhydrique est préparée à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) diluée en utilisant de l'eau distillée.

Nous avons testé deux séries de molécules inhibitrices (H_2L-H , H_2L-Br) et ($L1$, $L2$) dont les structures sont représentées dans la figure II.9.



X: H → {(1Z)-2-oxo-N'-phenyl-N-quinolin-8-ylpropanehydrazonamide} (**H₂L-H**)

X: Br → {(1Z)-N'-(4-bromophenyl)-2-oxo-N-quinolin-8-ylpropanehydrazonamide} (**H₂L-Br**)



X: NH → {4, 4'-Bis (pyrrole-2-carboxaldehyde) diphenyl diimino sulfide} (**L1**)

X: S → {4, 4'-Bis (thiophene-2-carboxaldehyde) diphenyl diimino sulfide} (**L2**)

Figure II.9. Structures moléculaires des bases de Schiff (H_2L-H , H_2L-Br) et ($L1$, $L2$)

Les points de fusion des inhibiteurs sont mesurés en utilisant un fusion mètre de type « melting point M560 »

Les gammes de concentrations utilisées pour les deux séries d'inhibiteurs sont de (10^{-4} M- 2.5×10^{-3} M) et (10^{-4} M - 5×10^{-3} M) pour (H_2L-H , H_2L-Br) et ($L1$, $L2$), respectivement. Le KI est également utilisé pour l'effet de synergie en concentrations allant de 10^{-4} M à 2.5×10^{-3} M.

II.2.4. Analyse gravimétrique

Les échantillons en acier dont la composition est illustrée dans le tableau II.1, de forme cylindrique ($d=2\text{cm}$, $h=2\text{cm}$) sont utilisés pour l'analyse pondérale.

II.2.5. Analyse électrochimique

Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat {«Gamry 3000» piloté par des logiciels d'analyse «Gamry Framework et Gamry Echem analyst» /// «Voltalab 40-PGZ 301» piloté par un logiciel d'analyse «Voltmaster 4»}. Muni d'une cellule à trois électrodes. L'électrode de travail ET est sous forme d'un disque en acier dont la composition est donnée dans le tableau II.1, recouverte en téflon et seulement une surface égale à 0.19 cm^2 est mise en contact de la solution. Cette dernière est disposée face à la contre électrode CE de platine (5.4 cm^2) et une électrode au calomel saturée Hg/Hg₂Cl₂/KCl comme électrode de référence ER.

Afin d'obtenir des courbes de polarisation, le potentiel appliqué à l'échantillon varie avec une vitesse de balayage égale à 0.5 mVs^{-1} dans le domaine $\pm 250\text{ mV/SCE}$. Le potentiel de l'électrode de travail atteint sa stabilité après une attente de 30 min.

Dans notre étude les courbes d'impédance sont mesurées dans un domaine allant de 100 kHz jusqu'à 30 mHz avec une amplitude 10 mV.

L'effet de température sur le comportement inhibiteur a été contrôlé par un bain thermostat.

L'étude hydrodynamique est réalisée en utilisant une électrode de travail à disque tournant EDT reliée à un contrôleur de vitesse de type « Radiometer CTV101T ». La vitesse de rotation appliquée varie entre 0 et 2000 tours par minute.

II.2.6. Analyse spectroscopique

Les spectres infrarouge IR sont collectés dans le domaine $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre de type « FT-IR 4200 JASCO »

Les spectres UV-visible sont effectués dans le domaine $200\text{-}1000\text{ nm}$ en utilisant un spectromètre de type « UV-680 JASCO »

II.2.7. Analyse de surface

Les morphologies des surfaces dans notre étude sont faites en utilisant la microscopie électronique à balayage MEB effectuée à l'aide d'un appareil de type « TM3000 Tabletop Microscope ». L'analyse élémentaire est obtenue par couplage du système avec une analyse « Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy » EDS.

Les images observées avec la microscopie à force atomique AFM sont obtenues en utilisant un appareil de type « Oxford Instruments company model microscope ».

Références bibliographiques

1. C. Verma, L.O. Olasunkanmi, I.B. Obot, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, RSC Adv. 6 (2016) 53933–53948.
2. R. A. Prabhu, T.V. Venkatesha, A.V. Shanbhag, G.M. Kulkarni, R.G. Kalkhambkar, Corros. Sci. 50 (2008) 3356-3362.
3. A. Mishra, C. Verma, H. Lgaz, V. Srivastava, M.A.Quraishi, E.E. Ebenso, J. Mol. Liq. 251 (2018) 317-332.
4. A. Verma, M.A. Quraishi, A. Singh, J. Mol. Liq. 12 (2015) 804–812.
5. W. Neil, C. Garrard, Corros. Sci, 36 (1994) 837-851.
6. M.M. Stack, S.M. Abdelrahman, Wear 273 (2011) 38–42
7. H.J. Flitt, D. Paul Schweinsberg, Corros. Sci. 47 (2005) 3034–3052
8. X.Wu, H.Ma, S .Chen, Z.Xu, A.Sui, J .Electrochem. Soc. 146 (1999)1847-1853.
9. O.Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L.Gengembre, Y. Harek, Appl. Surf. Sci, 253 (2007) 6130-6139.
10. M. Rbaa, H. Lgaz, Y. El Kacimi, B. Lakhrissi, F. Bentiss, A. Zarrouk, Mater. Discov. 12 (2018) 43–54.
11. A. Singh, Y. Lin, M.A. Quraishi, L.O. Olasunkanmi, O.E. Fayemi, Y. Sasikumar, B. Ramaganthan, I. Bahadur, I.B. Obot, A.S. Adekunle, et al. Molecules. 20 (2015) 15122–15146.
12. R.A. Prabhu, T.V. Venkatesha, A. V. Shanbhag, G.M. Kulkarni, R.G. Kalkhambkar, Corros. Sci. 50 (2008) 3356–3362.
13. A.K. Singh, S.K. Shukla, M. Singh, M.A. Quraishi, Mater. Chem. Phys. 129 (2011) 68–76.
14. R. Yıldız, Ionics 25 (2019) 859–870.
15. H. Cesiulis, N. Tsyntaru, A. Ramanavicius and G. Ragoisha Chapter1 Nano. Sci. Tech. Springer (2016) 3-42 (doi.org/10.1007/978-3-319-30198-3_1)
16. S.K. Singh, S.P. Tambe, G. Gunasekaran, V.S. Raja and D. Kumar, Corros. Sci. 51 (2009) 595-601.
17. R.F.B. Cordeiro, D. Perrone, E. D'Elia, Int. J. Electrochem. Sci. 13 (2018) 12188 – 12207

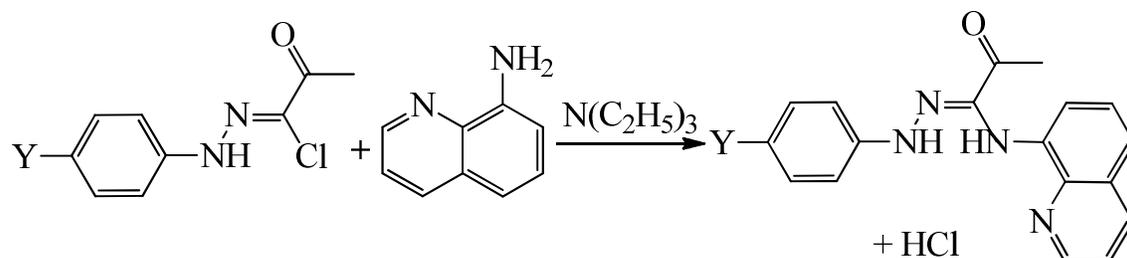
Chapitre III

**Etude de l'inhibition de la corrosion
de l'acier au carbone dans le milieu
HCl 1M par les bases de Schiff
dérivées d'amino quinoléine H₂L-H et
H₂L-Br**

III. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M par les bases de Schiff dérivées d' amino quinoléine H₂L-H et H₂L-Br

III.1. Caractérisation des bases de Schiff dérivées d' amino quinoléine H₂L-H et H₂L-Br

Avant d'étudier l'effet anticorrosif des molécules H₂L-H et H₂L-Br, il convient dans un premier temps, de les caractériser de manière générale. Ces dernières ont été préparées selon la procédure décrite dans la figure III.1 par M. Al-Noaimi et col, [1]



Y= H : { (1Z)-2-oxo-N'-phenyl-N-quinolin-8-ylpropanehydrazonamide} (**H₂L-H**)

Y=Br : { (1Z)-N'-(4-bromophenyl)-2-oxo-N-quinolin-8-ylpropanehydrazonamide} (**H₂L-Br**)

Figure III.1. Procédure générale de la synthèse des produits H₂L-H et H₂L-Br

(1Z)-2-oxo-N'-phenyl-N-quinolin-8-ylpropanehydrazonamide (**H₂L-H**)

Analyse élémentaire pour C₁₈H₁₆N₄O. Calculée: C, 71.04; H, 5.30; N, 18.41. Trouvée: C, 71.21; H, 5.20; N, 18.31. Rendement (3.2 g, 52 %). T_f: 140-142 °C.

FT-IR: $\nu(\text{C} = \text{N}) = 1600 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C} = \text{O}) = 1662 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C} = \text{C}_{\text{Ar}}) = 1450-1550 \text{ cm}^{-1}$.

¹H NMR (CDCl₃, d ppm): 8.90 (d, 1H, H10), 8.49 (s, 1H, NH), 8.15 (d, 1H, H5), 7.70 (s, 1H, NH), 7.50 (t, 1H, H9), 7.40 (d, 2H, H2, H3), 7.35 (m, 3H, Y = H, H7, H6), 7.05 (d, 2H, H1, H4), 6.35 (d, 1H, H8), 2.62 (s, 3H, COCH₃)

(1Z)-N'-(4-bromophenyl)-2-oxo-N-quinolin-8-ylpropanehydrazonamide (**H₂L-Br**)

Analyse élémentaire pour C₁₈H₁₅BrN₄O. Calculée: C, 56.41; H, 3.95; N, 14.62. Trouvée: C, 56.53; H, 3.78; N, 14.54. Rendement (4.97 g, 65 %). T_f: 165-167 °C.

FT-IR: $\nu(\text{C} = \text{N}) = 1658 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C} = \text{O}) = 1737 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C} = \text{C}_{\text{Ar}}) = 1470-1550 \text{ cm}^{-1}$.

¹H NMR (CDCl₃, d ppm): 8.92 (d, 1H, H10), 8.50 (s, 1H, NH), 8.18 (d, 1H, H5), 7.65 (s, 1H, NH), 7.50 (m, 1H, H9), 7.45 (d, 2H, H2, H3), 7.35 (m, 2H, H6, H7), 7.05 (d, 2H, H1, H4), 6.35 (d, 1H, H8), 2.62 (s, 3H, COCH₃).

III.2. Etude du pouvoir anticorrosif des bases de Schiff dérivées d' amino quinoléine H₂L-H et H₂L-Br sur l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M

III.2.1. Effet de la concentration

III.2.1.1. La gravimétrie

Après avoir été nettoyé et exactement pesé, les échantillons ont été immergés dans une solution d'HCl 1M en état aéré sans et avec addition de différentes concentrations des composés étudiés (H₂L-H et H₂L-Br) pendant 24h d'immersion à température ambiante.

Après l'expiration de la période, les échantillons ont été sortis, complètement rincés avec de l'eau distillée, séchés et encore exactement pesés.

La perte de masse moyenne ΔW (g) a été calculée en utilisant l'équation suivante : [2]

$$\Delta W = W_1 - W_2 \dots \dots \dots (III.1)$$

Où W_1 et W_2 sont respectivement les masses moyennes des échantillons de l'acier au carbone avant et après l'immersion dans la solution corrosive.

La vitesse de corrosion C_R (mg cm⁻² h⁻¹) et l'efficacité inhibitrice E_W (%) obtenues à partir des testes gravimétriques ont été calculés en utilisant les équations suivantes : [3]

$$C_{RW} = \frac{\Delta W}{St} \dots \dots \dots (III.2)$$

$$E_W = \left(\frac{C_R^\circ - C_R}{C_R^\circ} \right) \times 100 \dots \dots \dots (III.3)$$

C_R° et C_R sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur, t le temps d'immersion (h) et S la surface de l'échantillon (cm²).

Les valeurs de la perte de masse ΔW , de la vitesse de corrosion C_R (mg cm⁻² h⁻¹) et de l'efficacité inhibitrice E_W (%) obtenues par gravimétrie, après 24 heures d'immersion de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M à différentes concentrations d'inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à 25 °C sont récapitulées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Les paramètres de corrosion de l'acier au carbone et efficacités inhibitrices à différentes concentrations des composés H₂L-H et H₂L-Br dans la solution HCl 1M obtenus par la méthode de perte de masse à 25 °C

Inhibiteur	C(M)	ΔW (g)	C_{RW} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E_W (%)
	Blanc	0.07342	0.20046	/
H ₂ L-H	1×10 ⁻⁴	0.02957	0.08073	59.72
	5×10 ⁻⁴	0.01722	0.04701	76.54
	1×10 ⁻³	0.01407	0.03841	80.83
	2.5×10 ⁻³	0.01120	0.03058	84.74
H ₂ L-Br	1×10 ⁻⁴	0.03620	0.09883	50.69
	5×10 ⁻⁴	0.02849	0.07778	61.19
	1×10 ⁻³	0.01543	0.04212	78.98
	2.5×10 ⁻³	0.00614	0.01676	91.63

Il est clair que les deux composés inhibent la corrosion de l'acier dans le milieu considéré. La perte de masse et la vitesse de corrosion diminuent, par contre, l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur (Figure III.2.) pour atteindre des valeurs maximales égale à 84.74% et 91.63% pour H₂L-H et H₂L-Br, respectivement à 2.5 ×10⁻³M. Ce comportement peut être dû au blocage des sites actifs sur la surface de l'acier au carbone avec des molécules inhibitrices qui réduisent l'attaque de la solution corrosive sur la surface métallique.

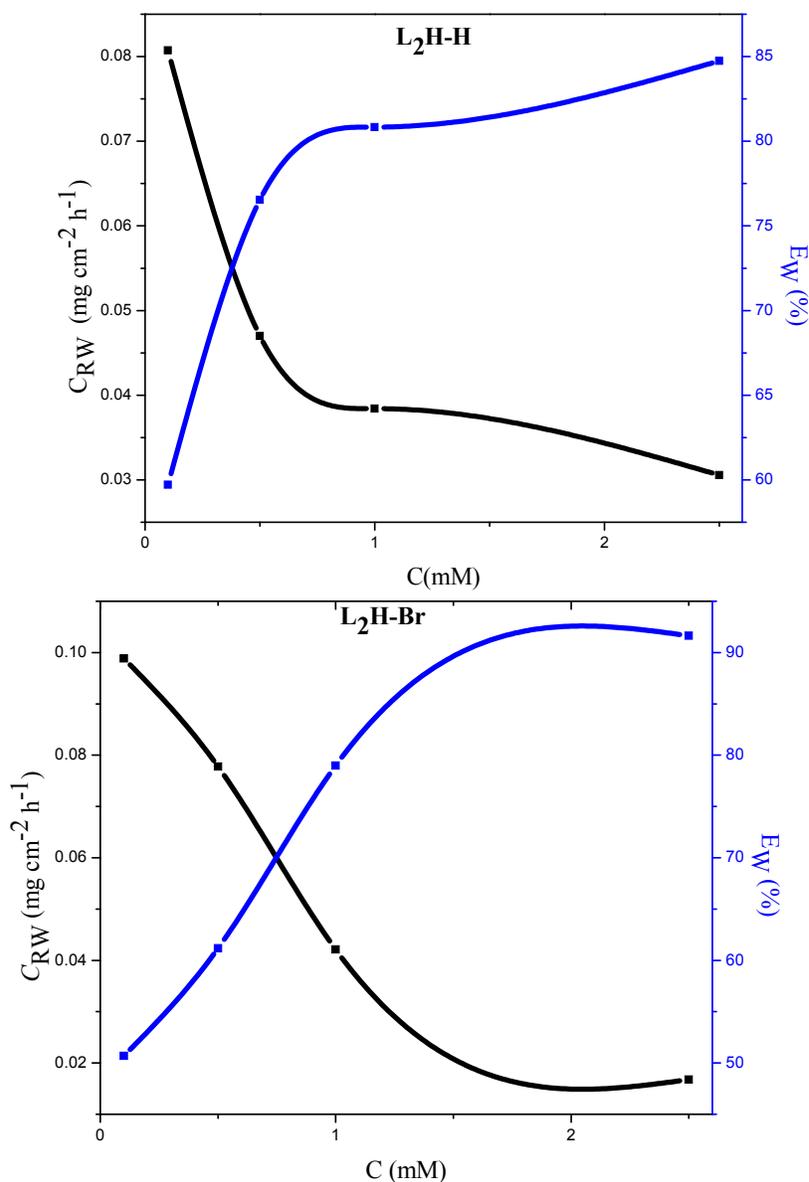


Figure III.2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone et de l'efficacité inhibitrice calculées par la méthode de perte de masse en fonction des concentrations des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br dans la solution HCl 1M à 25 °C.

III.2.1.2. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation obtenues sans et avec addition de différentes concentrations des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br, dans le milieu HCl 1M à 25 °C (figure III.3.) ont été effectuées après 30 minutes de la mesure du potentiel en circuit ouvert OCP, par un balayage de potentiel à une vitesse égale à 0,5 mV/s dans le domaine ±250 mV/ECS.

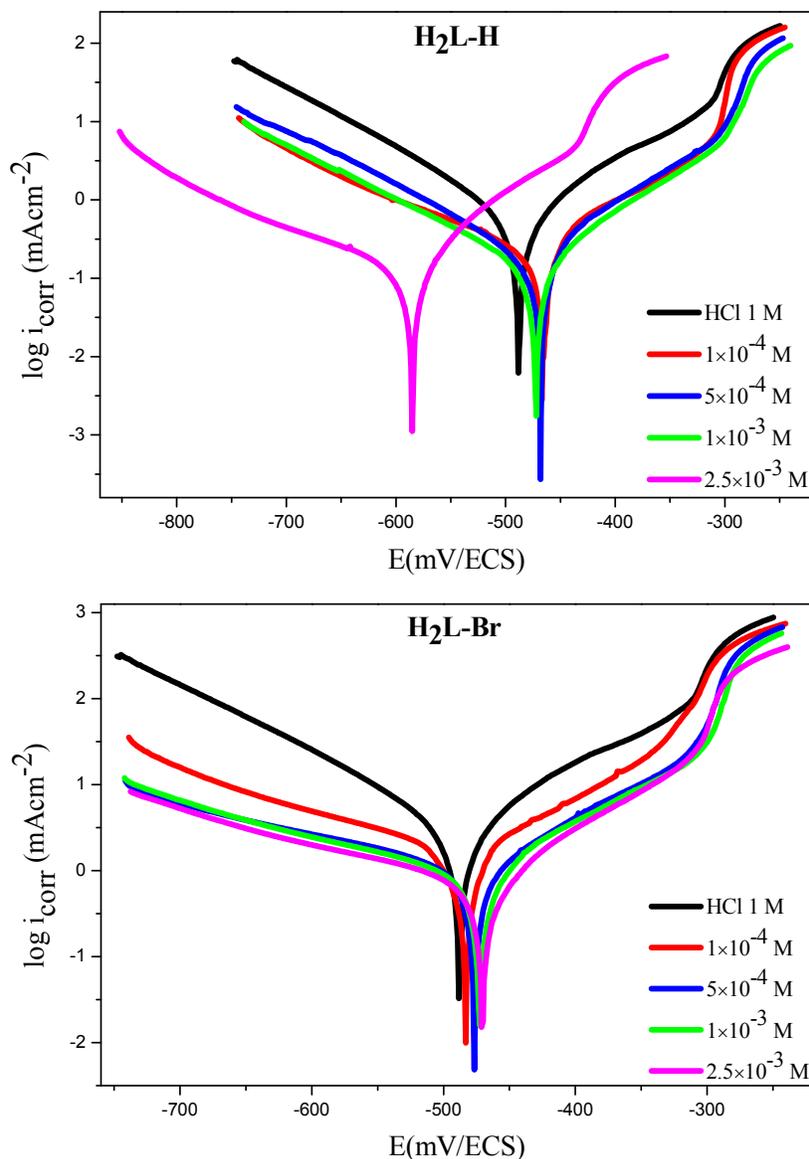
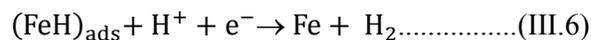
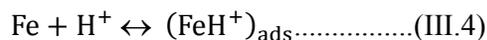


Figure III.3. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br

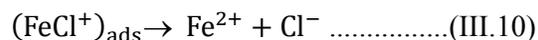
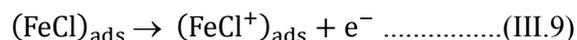
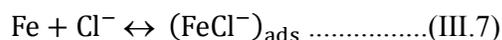
On observe que l'allure des courbes est presque identique pour les deux composés et que l'addition de H₂L-H et H₂L-Br se traduit systématiquement par une diminution des densités de courant cathodique et anodique

Dans le domaine cathodique, l'ajout des composés H₂L-H et H₂L-Br dans le milieu corrosif se traduit par des pentes de Tafel cathodique parallèles, montrant que l'addition de l'inhibiteur à la solution HCl 1M ne modifie pas le mécanisme d'évolution d'hydrogène ou la

réduction d'ions H^+ sur la surface de l'acier au carbone, qui se produit principalement par un mécanisme de transfert de charge [4, 5] selon les équations suivantes : [6]



Dans le domaine anodique, les pentes de Tafel anodique changent également avec l'addition des produits H₂L-H et H₂L-Br, ces derniers semblent s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par un simple blocage des sites actifs de la surface métallique [7] sans affecter le mécanisme réactionnel anodique : [8-10]



On note également la présence de deux portions linéaires, la première β_{a1} dans la région des faibles potentiels anodiques et la deuxième β_{a2} suite à un potentiel de désorption qui provoque une augmentation rapide de la densité de courant anodique dans la région des surtensions élevées [11-13]. Cette augmentation a été observé dans la région -300 mV/ECS pour toutes les concentrations, ce potentiel peut être considéré comme un potentiel de désorption des molécules inhibitrices adsorbées à la surface métallique.

Les valeurs de la densité de courant de corrosion i_{corr} (mA cm⁻²), le potentiel de corrosion E_{corr} (mV /ECS), les pentes de Tafel cathodique et anodique β_c et β_a (mV/dec), le taux de recouvrement θ et l'efficacité inhibitrice E_p (%) pour différentes concentrations des composés H₂L-H et H₂L-Br dans le milieu HCl 1M à 25 °C sont rassemblées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M obtenus par courbes de polarisation avant et après addition de différentes concentrations des composés H₂L-H et H₂L-Br à 25 °C.

Inhibiteur	C (M)	E_{corr} (mV /ECS)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	θ	E_p (%)
	Blanc	-488	0.6315	116.7	128.6	/	/
H ₂ L-H	1×10 ⁻⁴	-467	0.2236	104.3	184.4	0.6458	64.58
	5×10 ⁻⁴	-468	0.2005	101.0	147.0	0.6825	68.25
	1×10 ⁻³	-472	0.1568	104.3	152.0	0.7516	75.16
	2.5×10 ⁻³	-585	0.1215	84.4	182.3	0.8075	80.75
H ₂ L-Br	1×10 ⁻⁴	-483	0.2615	103.0	202.2	0.5858	58.58
	5×10 ⁻⁴	-477	0.2510	126.7	340.6	0.6025	60.25
	1×10 ⁻³	-473	0.2084	120.5	302.1	0.6700	67.00
	2.5×10 ⁻³	-471	0.1442	103.8	277.0	0.7716	77.16

L'efficacité inhibitrice obtenue par les mesures électrochimique de courbe de polarisation a été calculée en utilisant l'équation suivante [14]

$$E_p = \left(\frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \right) \times 100 \dots \dots \dots (III.11)$$

Où i_{corr}° et i_{corr} sont les valeurs des densités de courant de corrosion de l'acier au carbone déterminées après immersion en milieu acide sans et avec addition de l'inhibiteur, respectivement.

Il est rapporté dans la littérature que si la différence de potentiel de corrosion E_{corr} de la solution inhibée par rapport à la solution sans inhibiteur est supérieure à ±85 mV/ECS, l'inhibiteur est classé de type anodique ou cathodique [15-17]. Aucun déplacement défini de E_{corr} n'a été observé pour l'inhibiteur H₂L-H, cela confirme le caractère mixte de ce dernier et montre clairement qu'il réduit la vitesse de dissolution anodique du Fer et celle de la réduction des protons H⁺. Tandis que les valeurs E_{corr} de l'inhibiteur H₂L-Br se déplacent légèrement vers les potentiels positifs. Cela signifie que H₂L-Br est un inhibiteur mixte à prédominance anodique.

L'efficacité inhibitrice croit avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 80.75% et 77.16% à 2.5×10⁻³ M pour H₂L-H et H₂L-Br, respectivement, confirmant que ces deux composés bases de Schiff agissent en tant

qu'inhibiteurs efficaces sur la corrosion de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M. On peut dire que l'augmentation de la concentration en inhibiteur assure un bon recouvrement de surface et par conséquent l'inhibiteur sera plus adsorbé.

III.2.1.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

Pour confirmer les résultats obtenus par gravimétrie et les courbes de polarisations et connaître plus d'informations sur les mécanismes de corrosion, nous avons étudié l'effet anticorrosif de nos composés bases de Schiff sur l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les diagrammes d'impédance électrochimique de Nyquist sans et avec l'ajout de différentes concentrations en inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br dans l'HCl 1M (Figure III.5), ont été enregistrés après 30 minutes de la mesure du potentiel en circuit ouvert OCP (Figure III.4), 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 10 mV en utilisant un signal de courant alternatif AC.

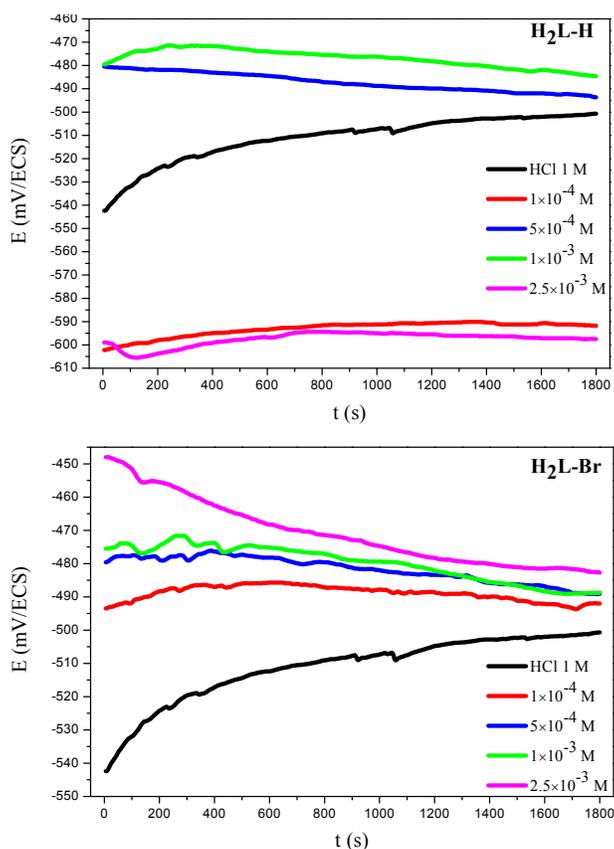


Figure III.4. Potentiel en circuit ouvert OCP de l'acier au carbone sans et avec l'addition de différentes concentrations des composés H₂L-H et H₂L-Br à 25 °C

Il est clair d'après la figure III.4, que le potentiel à circuit ouvert atteint sa stabilité vers les 1000 s pour les deux composés étudiés.

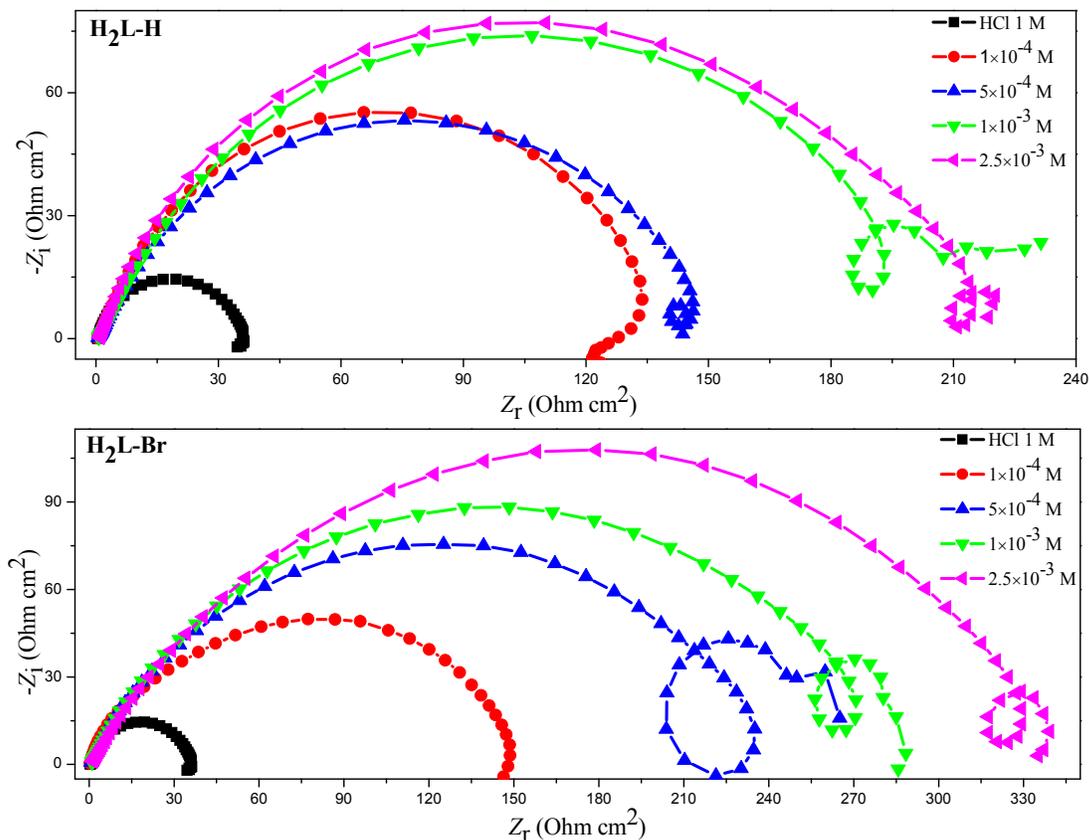


Figure III.5. Les diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans la solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à 25 °C.

À haute fréquence, les diagrammes de Nyquist consistent en une grande boucle capacitive. Ce qui signifie que la corrosion de l'acier au carbone dans la solution de HCl 1 M avec et sans inhibiteur est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [18, 19], suivi d'une petite boucle inductive à basses fréquences, qui peut être attribuée au processus de relaxation obtenu par des espèces d'adsorption comme H_{ads}^+ et Cl_{ads}^- ou des espèces inhibitrices à la surface de l'électrode. Cela pourrait également être lié à la redissolution de la surface passivée à basses fréquences [20, 21]. L'imperfection des demi-cercles est souvent attribuée à la dispersion de fréquence due à l'hétérogénéité de la surface [22]. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité de la surface, des impuretés, des dislocations, des structures fractales, de la distribution des centres d'activité, des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur, de la formation de couches poreuses [23, 24]

Les diamètres des demi-cercles capacitifs augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur. Ce changement prouve le rôle inhibiteur des produits H₂L-H et H₂L-Br.

Les circuits électriques équivalents utilisés pour traduire l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier sont représentés dans la figure III.6.

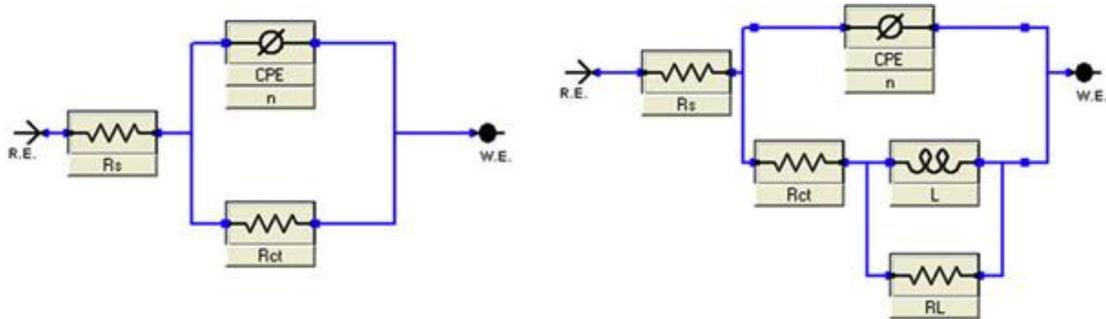


Figure III.6. Circuit équivalent à l'interface électrochimique: Acier /solution sans et avec addition de différentes concentrations des composés H₂L-H et H₂L-Br.

Où R_s est la résistance de la solution, R_{ct} désigne la résistance de transfert de charge, R_L et L sont attribués à la disposition inductive et CPE est l'élément à phase constante.

La fonction d'impédance de l'élément à phase constante CPE est représentée par l'expression:

[25, 26]

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-\alpha} \dots \dots \dots (III.12)$$

Où Q est un coefficient de proportionnalité, j un nombre imaginaire ($j^2 = -1$) α est lié au déphasage (si $\alpha = 1$, il s'agit d'un condensateur et si $\alpha < 1$, il s'agit d'un CPE) et ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f_{max}$, f_{max} est la fréquence maximale dans la partie imaginaire du spectre).

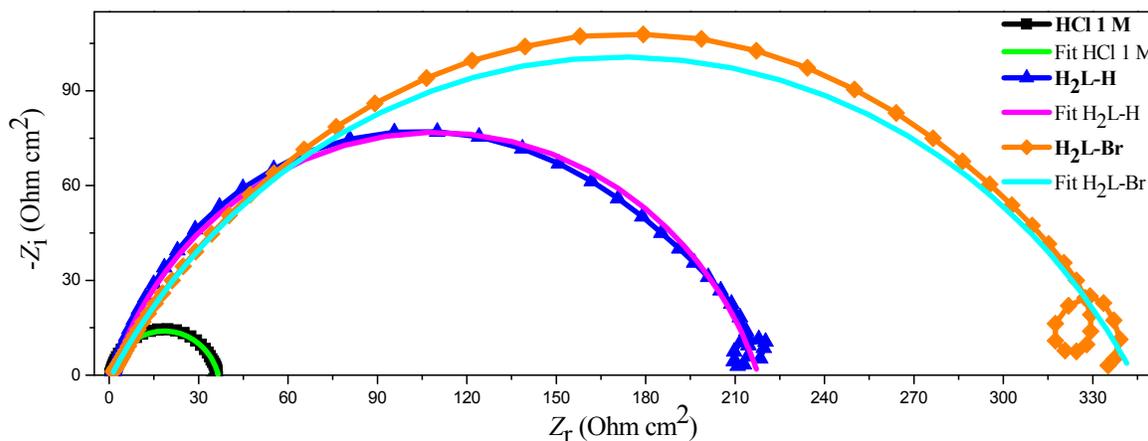


Figure III.7. Diagrammes expérimentales et ajustés de l'impédance à l'interface électrochimique: Acier /solution sans et avec addition de 2.5×10^{-3} M des composés H₂L-H et H₂L-Br.

Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux et simulés de Nyquist sans et avec addition de $2.5 \times 10^{-3} M$ des composés H₂L-H et H₂L-Br a été enregistré dans la figure III.7. Les deux modèles sont en bonne corrélation.

Les paramètres électrochimiques tels que la résistance de solution R_s ($\Omega \text{ cm}^2$), la résistance de transfert de charge R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$), la capacité de double couche C_{dl} ($\mu F \text{ cm}^2$), l'amplitude de l'élément à phase constante Q ($\mu\Omega^{-1} s^\alpha \text{ cm}^{-2}$), l'hétérogénéité α , la fréquence maximale f_{max} (Hz) et l'efficacité inhibitrice E_{SIE} (%) sont récapitulées dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Paramètres électrochimique de l'acier au carbone dans HCl 1 M obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après addition de différentes concentrations des composés H₂L-H et H₂L-Br à 25 °C.

Inhibiteur	C (M)	OCP (mV/ECS)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$Q(\mu\Omega^{-1} s^\alpha \text{ cm}^{-2})$	$10^{-3} \times n$	f_{max} (Hz)	C_{dl} ($\mu F \text{ cm}^2$)	E_{SIE} (%)
	Blanc	-500	0.4732	36.081	575.263	838.8	2.9697	274.120	/
H ₂ L-H	1×10^{-4}	-490	0.4425	142.747	288.000	744.1	1.8868	96.100	74.72
	5×10^{-4}	-493	0.5715	151.981	419.894	726.3	1.5095	183.797	76.25
	1×10^{-3}	-484	0.6091	213.940	380.368	714.6	1.2002	139.660	83.13
	2.5×10^{-3}	-597	0.9492	216.980	185.420	784.9	1.8868	76.867	83.37
H ₂ L-Br	1×10^{-4}	-492	0.3722	132.145	87.210	809.1	4.7367	30.424	72.69
	5×10^{-4}	-489	0.4484	233.510	115.789	724.8	3.7734	29.396	84.54
	1×10^{-3}	-488	0.6300	280.630	156.631	703.7	2.3560	42.024	87.14
	2.5×10^{-3}	-482	0.8574	342.760	128.842	676.3	2.9697	28.204	89.47

L'efficacité inhibitrice a été calculée par l'équation suivante : [27, 28]

$$E_{SIE}(\%) = \left(\frac{R_{ct} - R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}} \right) \times 100 \dots \dots \dots (III.13)$$

Où R_{ct}° et R_{ct} sont respectivement, les résistances de transfert de charge après l'immersion de l'acier dans la solution corrosive sans et avec addition d'inhibiteur.

La capacité de double couche a été calculée par la formule suivante : [29]

$$C_{dl} = (Q \cdot R_{ct}^{n-1})^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (III.14)$$

Il est clair que l'addition des inhibiteurs augmente les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{ct} . Cette augmentation peut être attribuée à la formation d'une couche protectrice due au recouvrement important de la surface métallique par les fortes liaisons des molécules inhibitrices [30].

En général, la capacité de double couche C_{dl} en présence d'inhibiteur diminue par rapport à celle de la solution sans inhibiteur, cette diminution peut être attribuée à la diminution de la constante diélectrique en raison du déplacement des molécules d'eau présente dans l'électrolyte en faveur des molécules inhibitrices adsorbées à la surface métallique, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs de corrosion[31] et/ou à l'augmentation de l'épaisseur du dépôt organique due à l'adsorption des molécules inhibitrices d'après la relation d'Helmholtz[32, 33]

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon^{\circ}\varepsilon}{d}S \dots \dots \dots (III.15)$$

Où d , S , ε° , ε sont respectivement, l'épaisseur du dépôt, la surface de l'électrode, la permittivité du milieu et la constante diélectrique.

L'efficacité inhibitrice $E_{SIE}(\%)$ croît avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint des valeurs maximales égales à 83.37% et 89.47% à 2.5×10^{-3} M pour H₂L-H et H₂L-Br, respectivement. Ces résultats confirment de nouveau que les composés testés sont efficaces pour lutter contre la corrosion de l'acier au carbone dans la solution d'acide chlorhydrique, grâce aux interactions accepteur-donneur entre les doublets libres des hétéroatomes, les électrons π des cycles aromatiques et les orbitales d vacantes du fer [34-36].

Il est remarquable que H₂L-Br est fortement adsorbé sur la surface métallique par rapport à H₂L-H, la substitution du bromure inhibe la corrosion du fer en augmentant la délocalisation de la densité électronique dans la molécule, ce qui rend la molécule plus stable.

III.2.2. Effet de la température

Lors du décapage et détartrage à haute température, pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, les inhibiteurs protègent ces dernières face aux attaques acides L'effet de la température sur la cinétique de la corrosion peut aider à comprendre le mode d'action des inhibiteurs ainsi que les mécanismes mis en jeu lors de cette corrosion.

Pour mieux voir, l'influence de ce facteur sur la corrosion de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M sans et avec différentes concentrations en inhibiteur a été étudiée en utilisant les courbes de polarisation dans un intervalle de température allant de 25°C jusqu'à 55°C après 30 minutes de temps d'immersion.

Les courbes de polarisation en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br, dans le milieu HCl 1M à (25-55) °C sont présentées dans la figure III.8.

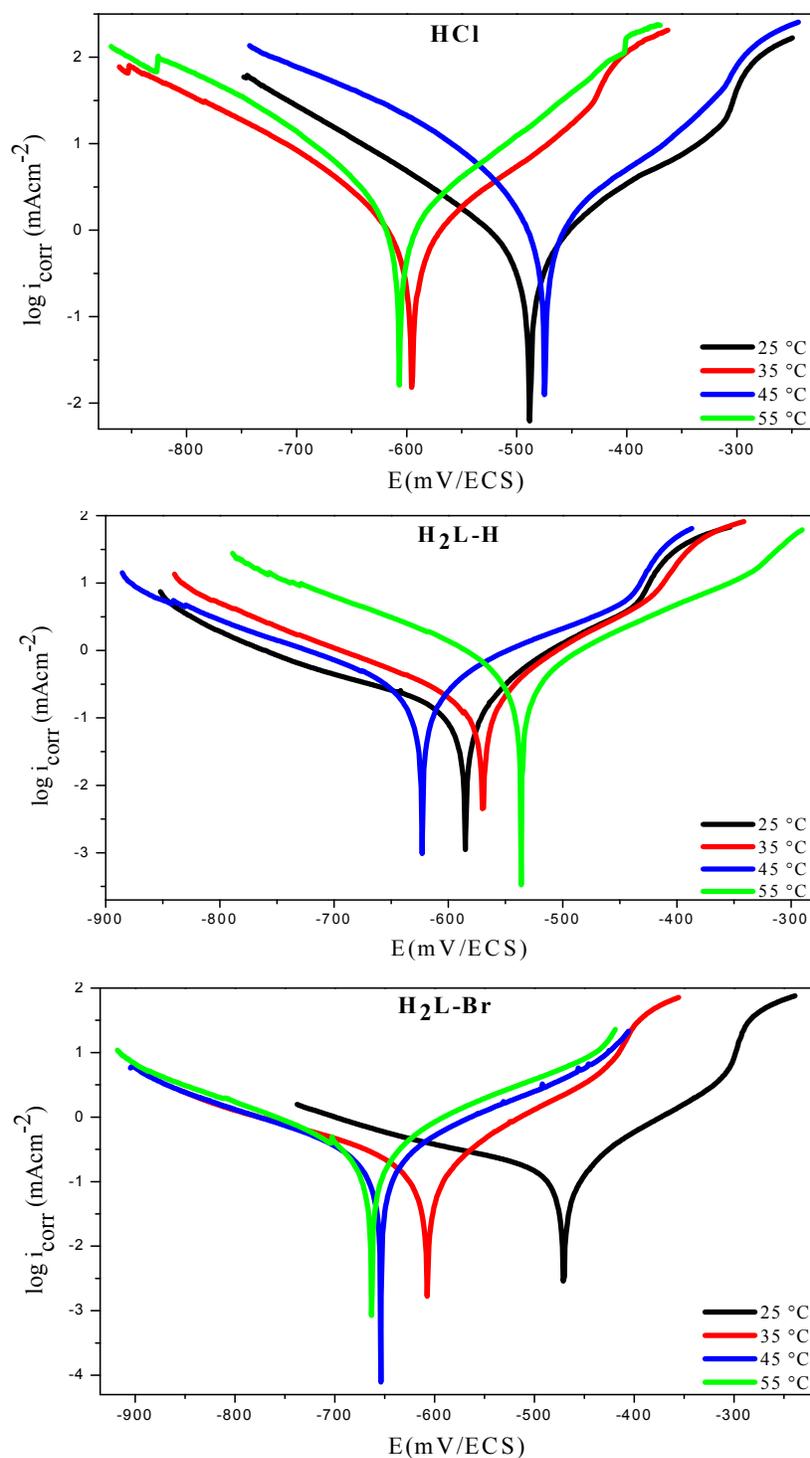


Figure III.8. Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans l'HCl 1M sans et avec addition de 2.5×10^{-3} M de H₂L-H and H₂L-Br à différentes températures

Aucun changement d'allure n'a été défini pour les courbes de polarisation en absence et en présence de la concentration optimale en inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br, dans l'HCl 1M pour toute la gamme de température, indiquant que la réduction des ions H⁺ à la surface de l'acier et la dissolution du métal se font selon le même mécanisme.

Les paramètres électrochimiques de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M sans et avec différentes concentrations en inhibiteur et en fonction de la température sont regroupés dans les tableaux III.4 et III.5.

Tableau III.4. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans l'HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations de H₂L-H à différentes températures.

T °C	C (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	θ	E_p (%)
25	Blanc	-488	0.6315	116.7	128.6	/	/
	1×10 ⁻⁴	-467	0.2236	104.3	184.4	0.6458	64.58
	5×10 ⁻⁴	-468	0.2005	101.0	147.0	0.6825	68.25
	1×10 ⁻³	-472	0.1568	104.3	152.0	0.7516	75.16
	2.5×10 ⁻³	-585	0.1215	84.4	182.3	0.8075	80.75
35	Blanc	-595	1.0052	111.9	130.5	/	/
	1×10 ⁻⁴	-591	0.2926	91.8	129.4	0.7089	70.89
	5×10 ⁻⁴	-633	0.2131	109.7	227.6	0.7879	78.79
	1×10 ⁻³	-637	0.1963	107.1	152.2	0.8047	80.47
	2.5×10 ⁻³	-570	0.1752	87.1	158.2	0.8256	82.56
45	Blanc	-475	1.5526	115.4	129.6	/	/
	1×10 ⁻⁴	-629	0.5368	98.1	132.4	0.6542	65.42
	5×10 ⁻⁴	-646	0.4226	144.6	204.6	0.7277	72.77
	1×10 ⁻³	-613	0.3184	111.5	182.3	0.7949	79.49
	2.5×10 ⁻³	-623	0.2952	133.2	175.6	0.8098	80.98
55	Blanc	-606	2.0368	122.3	135.3	/	/
	1×10 ⁻⁴	-507	1.0947	132.3	129.3	0.4625	46.25
	5×10 ⁻⁴	-537	0.7578	159.6	154.8	0.6279	62.79
	1×10 ⁻³	-542	0.6052	159.2	156.2	0.7028	70.28
	2.5×10 ⁻³	-536	0.5684	141.3	156.3	0.7209	72.09

Tableau III.5. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans l'HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations H₂L-Br à différentes températures

T °C	C (M)	E_{corr} (mV /ECS)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	θ	E_p (%)
25	Blanc	-488	0.63	116.7	128.6	/	/
	1×10 ⁻⁴	-483	0.26	103.0	202.2	0.5858	58.58
	5×10 ⁻⁴	-477	0.25	126.7	340.6	0.6025	60.25
	1×10 ⁻³	-473	0.20	120.5	302.1	0.6700	67.00
	2.5×10 ⁻³	-471	0.14	103.8	277.0	0.7716	77.16
35	Blanc	-595	1.00	111.9	130.5	/	/
	1×10 ⁻⁴	-616	0.30	90.6	182.4	0.6937	69.37
	5×10 ⁻⁴	-611	0.24	111.6	215.7	0.7549	75.49
	1×10 ⁻³	-603	0.19	102.9	204.5	0.8073	80.73
	2.5×10 ⁻³	-607	0.16	111.0	210.3	0.8356	83.56
45	Blanc	-475	1.55	115.4	129.6	/	/
	1×10 ⁻⁴	-626	0.56	97.0	153.2	0.6338	63.38
	5×10 ⁻⁴	-632	0.40	118.8	174.3	0.7376	73.76
	1×10 ⁻³	-636	0.30	119.0	179.3	0.8047	80.47
	2.5×10 ⁻³	-654	0.29	155.5	209.2	0.8115	81.15
55	Blanc	-606	2.03	122.3	135.3	/	/
	1×10 ⁻⁴	-630	0.94	131.5	128.4	0.5374	53.74
	5×10 ⁻⁴	-653	0.61	148.6	178.2	0.6976	69.76
	1×10 ⁻³	-669	0.48	148.6	212.8	0.7627	76.27
	2.5×10 ⁻³	-663	0.38	160.4	201.4	0.8090	80.90

En général, les valeurs de la densité de courant i_{corr} augmentent avec l'augmentation de la température, qu'il y ait ou non des inhibiteurs dans la solution corrosive.

Dans la solution corrosive seule HCl 1 M, i_{corr} augmente de manière régulière, ce qui confirme une dissolution métallique croissante. Tandis que, l'augmentation de la densité du courant de corrosion en présence de H₂L-H et de H₂L-Br, en fonction de la température, est beaucoup plus basse que celle observée pour HCl seul.

L'efficacité inhibitrice est globalement quasi-indépendante de la température. Notons que pour les faibles concentrations, la température semble avoir un effet sur les taux d'inhibition

En effet les inhibiteurs étudiés présentent un pouvoir protecteur très satisfaisant. Cela peut être dû à d'éventuelles interactions spécifiques entre la surface métallique et l'inhibiteur [37, 38].

Putilova et col; [39] considèrent que l'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est due au changement de la nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température.

Pour l'inhibiteur H₂L-H, on note qu'à partir de 55°C, l'efficacité inhibitrice commence à diminuer. Cela peut être expliqué par des interactions physiques de type Van Der Waals qui se traduit par une adsorption plus sensible des molécules inhibitrices à la surface du métal [40-42].

III.2.2.1. Les paramètres d'activation

Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été calculés à différentes températures, en absence et en présence des inhibiteurs H₂L-H et de H₂L-Br.

La figure III.9 illustre la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température « $\ln i_{\text{corr}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ». Cette variation étant une droite pour les différentes concentrations sans et avec inhibiteur, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius [43]

$$i_{\text{corr}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (\text{III.16})$$

Où i_{corr} : est la densité du courant de corrosion, A : est une constante (facteur pré-exponentiel), E_a : Energie d'activation, R : Constante des gaz parfaits et T : la température.

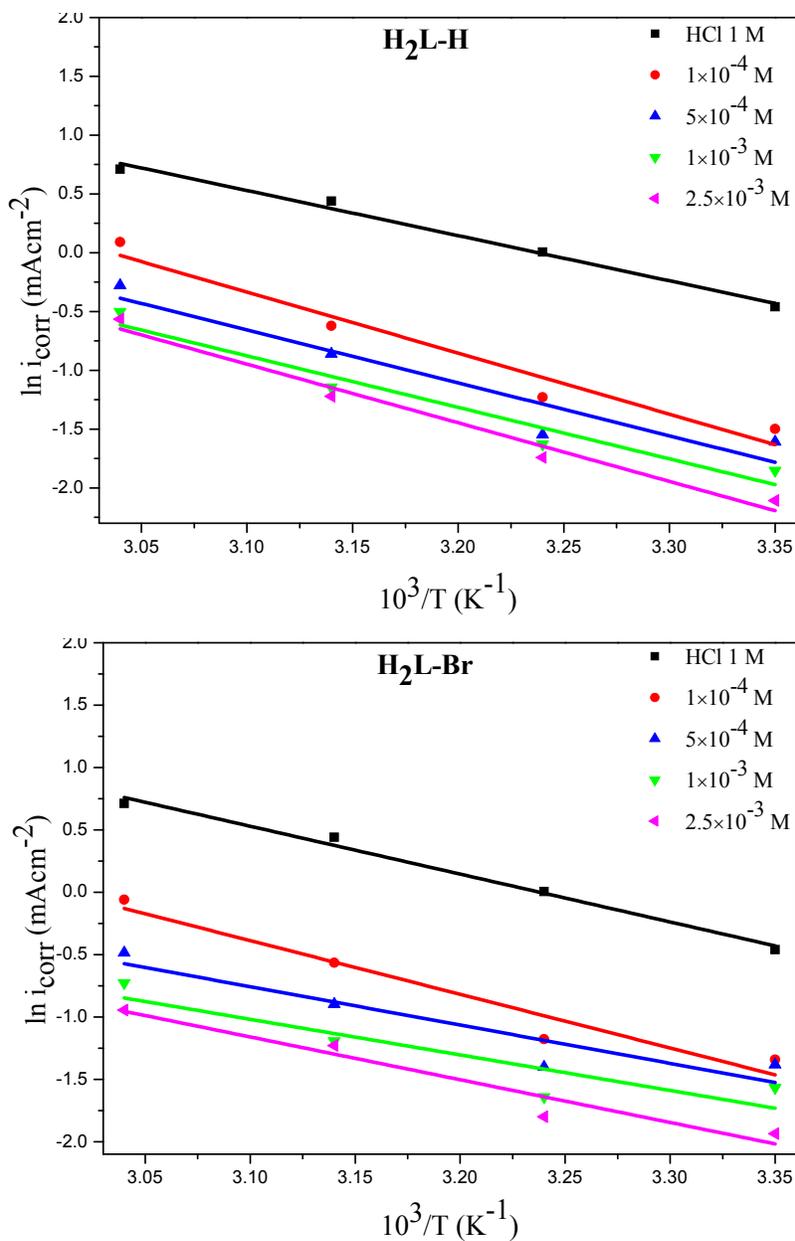


Figure III.9. Diagramme d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion de d'acier au carbone dans le milieu HCl 1M en absence et en présence des différentes concentrations des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br

La comparaison des valeurs des énergies d'activation obtenues en présence d'inhibiteur avec celles en absence d'inhibiteur, permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec la température. Les énergies d'activation pour les différentes concentrations sans et avec addition des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br sont données dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Paramètres d'activation du processus de corrosion de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et présence de différentes concentrations des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br

Inhibiteur	C (M)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJmol ⁻¹)	$-\Delta S_a^\circ$ (Jmol ⁻¹)
	Blanc	31.9108	29.3333	150.2124
	1×10 ⁻⁴	43.1406	40.5640	122.5797
H ₂ L-H	5×10 ⁻⁴	37.4401	34.8610	142.9338
	1×10 ⁻³	36.4177	33.8362	147.9430
	2.5×10 ⁻³	41.4347	38.8556	132.9727
	1×10 ⁻⁴	35.7901	33.2111	145.8164
H ₂ L-Br	5×10 ⁻⁴	25.5593	22.9754	180.6189
	1×10 ⁻³	23.7121	21.1322	188.5085
	2.5×10 ⁻³	28.5071	25.9272	174.8199

Il a été rapporté dans la littérature que les inhibiteurs pour lesquels l'énergie d'activation de la solution inhibée est supérieure à celle de la solution à blanc $E_a^{\text{inh}} > E_a^\circ$ s'adsorbent sur la surface par des liaisons électrostatiques (physisorption) et les inhibiteurs dont $E_a^{\text{inh}} < E_a^\circ$ s'adsorbent sur la surface du métal par des fortes liaisons (chimisorption) [44, 45].

Riggs et Hurd [46] ont attribué la diminution de E_a à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie non couverte à la partie couverte de la surface métallique.

La plupart des valeurs d'énergie d'activation pour différentes concentrations de l'inhibiteur H₂L-Br sont inférieures à celles de la solution à blanc. On peut dire que cette base de Schiff (H₂L-Br) est chimisorbée. Tandis que, Les valeurs de E_a en présence de différentes concentrations d'inhibiteur H₂L-H sont supérieures à celles de la solution sans inhibiteur. Cette augmentation reflète que les molécules inhibitrices de H₂L-H sont physisorbées. D'autre part, les valeurs élevées de l'énergie d'activation E_a du processus de corrosion peuvent aussi être attribuées à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche [47, 48]. Les valeurs élevées de E_a peuvent être liées au cation ammonium due à la protonation des molécules inhibitrices dans la solution agressive au niveau des sites d'azote. Ce dernier assure une excellente protection par adsorption électrostatique. Toutefois, le procédé d'adsorption ne peut pas être considéré comme purement physique, qui est la première étape d'adsorption [49]. La

compétition de l'adsorption des inhibiteurs et l'élimination des molécules d'eau de la surface nécessite aussi peu d'énergie d'activation [50].

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie d'activation ΔH_a° et l'entropie d'activation ΔS_a° selon l'équation suivante [22].

$$i_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \dots \dots \dots \text{(III.17)}$$

Où h ($6,626176 \cdot 10^{-34}$ Js) est la constante de Planck, N ($6,02252 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹) est le nombre d'Avogadro, ΔH_a° est l'enthalpie d'activation et ΔS_a° est l'entropie d'activation.

La figure III.10 présente la variation de $\ln\left(\frac{i_{\text{corr}}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température $\left(\frac{1}{T}\right)$ pour les inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br.

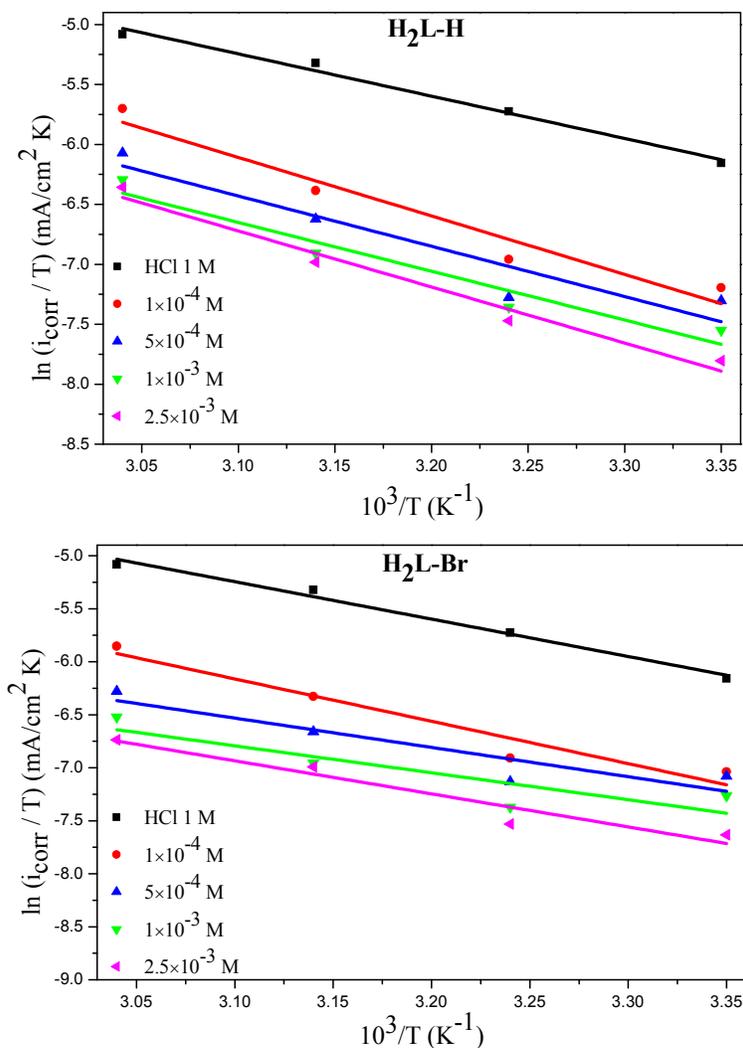


Figure III.10. La variation de $\ln\left(\frac{i_{\text{corr}}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température $\left(\frac{1}{T}\right)$ pour les inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br.

La variation de $\ln\left(\frac{i_{corr}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température « $\ln\left(\frac{i_{corr}}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ » est une droite, avec une pente de $\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}\right)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\left(\ln\frac{R}{Nh} + \left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right)\right)$

Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a°

Les valeurs positives de ΔH_a° confirment le processus de dissolution endothermique. Les valeurs négatives de l'entropie d'activation ΔS_a° en absence et en présence des composés étudiés signifient que les molécules activées étaient dans un état d'ordre supérieur à celui du stade initial [51] et reflètent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe active [52, 53].

Les résultats obtenus dans le tableau III.5 montrent que pour la base de Schiff H₂L-H, les valeurs de ΔH_a° et de ΔS_a° en présence d'inhibiteur augmentent par rapport à la valeur à blanc, ce qui signifie que la barrière d'énergie de la réaction de corrosion en présence d'inhibiteur augmente. L'augmentation de la valeur de ΔS_a° dans la solution inhibée par rapport à la solution non inhibée explique que la diminution du désordre est due aux molécules orientées à la surface et ordonnées par adsorption à travers les sites actifs [54]. Il semble clair que E_a et ΔH_a° varient dans le même sens pour l'inhibiteur H₂L-Br. Ils diminuent avec l'augmentation de la concentration de H₂L-Br. Ce phénomène peut nous expliquer que la réduction du taux de corrosion de l'acier est principalement liée aux paramètres cinétiques de l'activation [55].

III.2.2.2. Les paramètres d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types d'adsorption, à savoir, l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Elle dépend de la charge du métal, de sa nature, de la structure chimique du produit organique et du type d'électrolyte.

Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus significative, différents types d'isotherme ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin (Figures III.11, III.12 et III.13). Selon ces isothermes, le taux de recouvrement θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes [56, 57] :

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1+b C_{inh}} \dots\dots\dots(III.18) \quad \text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}$$

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C_{inh} \dots\dots\dots(III.19) \quad \text{Isotherme d'adsorption de Temkin}$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \dots\dots\dots(III.20) \quad \text{Isotherme d'adsorption de Frumkin}$$

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

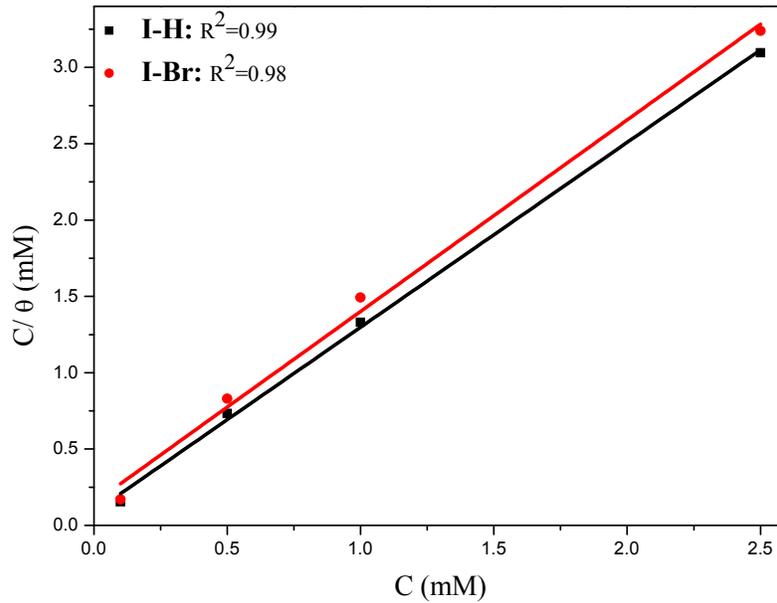


Figure III.11. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à 25 °C.

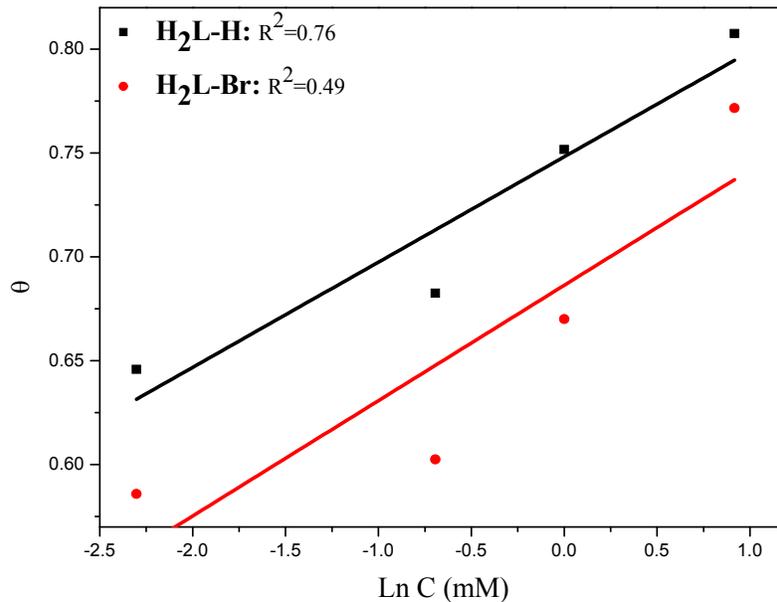


Figure III.12. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à 25 °C.

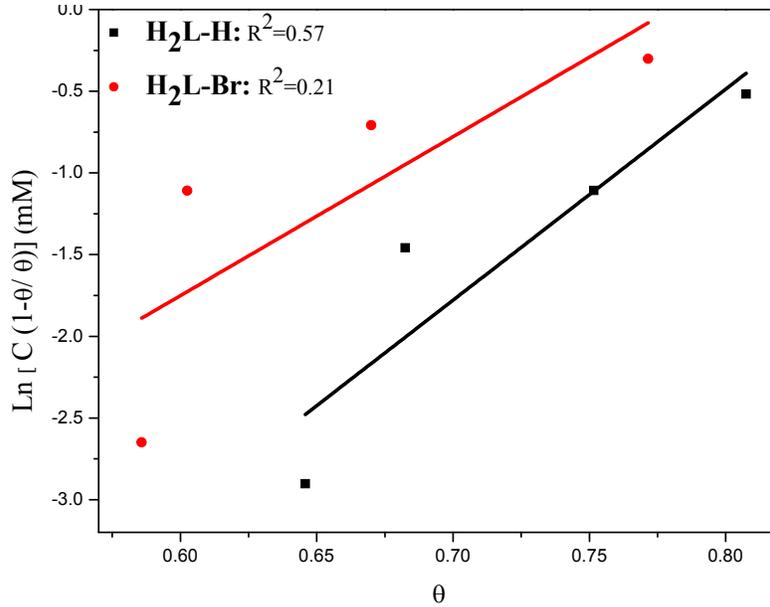


Figure III.13. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à 25 °C.

D'après les figures III.11, III.12 et III.13, on constate que la seule courbe linéaire est le tracé de $\frac{C_{inh}}{\theta} = f(C)$ (figure III.10) présentant ainsi un meilleur coefficient de corrélation. Cela signifie que l'adsorption des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à 25 °C sur la surface de l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les constantes d'équilibre K_{ads} des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à différentes températures (25-55 °C) dans la solution HCl 1M, ont été déterminés en utilisant l'isotherme de Lungmuir (figure III.14)

On constate que les coefficients de corrélation pour toutes les températures sont proches de l'unité.

La constante d'équilibre K_{ads} et l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° sont liées par l'équation suivante : [58, 59]

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55,5 \cdot K_{ads}) \dots\dots\dots(III.21)$$

Où R : est la constante des gaz parfaits, T : est la température et 55,5 : est la concentration de l'eau en solution (mol/L).

L'enthalpie standard d'adsorption ΔH_{ads}° ainsi que l'entropie standard d'adsorption ΔS_{ads}° ont été calculés en utilisant l'équation de Gibbs–Helmholtz [60, 61]

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \dots\dots\dots(III.22)$$

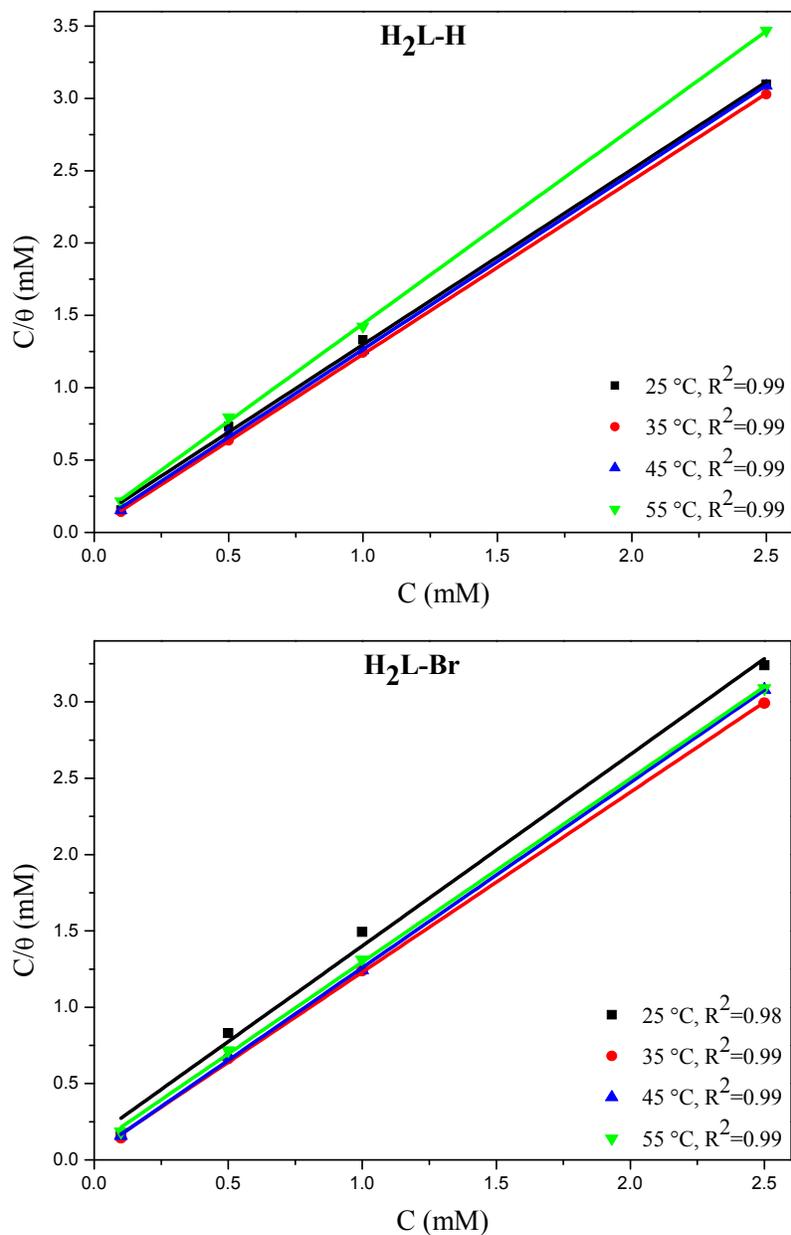


Figure III.14. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à différentes températures.

Les paramètres thermodynamique dérivés de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour les composés étudiés obtenus à partir des courbes de polarisation sont donnés dans le tableau III.7.

Tableau III.7. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br sur l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M à différentes températures.

Inhibiteur	T(°C)	K _{ads} (M ⁻¹)	ΔG _{ads} ^o (kJmol ⁻¹)	ΔH _{ads} ^o (kJmol ⁻¹)	ΔS _{ads} ^o (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
H ₂ L-H	25	11474.469	-33.110		
	35	32605.151	-36.896	-6.540	93.36
	45	19833.399	-36.779		
	55	10731.916	-36.261		
H ₂ L-Br	25	6769.1058	-31.803		
	35	19884.668	-35.629	10.847	147.01
	45	21454.623	-36.987		
	55	10690.613	-36.251		

La valeur négative de ΔG_{ads}^o indique la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée à la surface métallique [62].

Généralement, les valeurs absolues de ΔG_{ads}^o, voisines de 20 kJ/mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures, impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [63].

Popova et al; ont annoncé que la charge superficielle de l'acier au potentiel de corrosion dans un milieu HCl est positive, permettant tout d'abord aux anions de s'adsorber, ce qui crée un excès de charges négatives à la surface de l'acier qui à son tour facilite l'adsorption physique des cations de l'inhibiteur [64]. L'adsorption des molécules inhibitrices pourrait se faire via l'interaction des paires d'électrons libres de l'atome d'azote et les électrons de l'orbitale d libre de l'atome de fer (chimisorption).

Les valeurs absolues de ΔG_{ads}^o calculées sont autours de 36 kJ mol⁻¹. On constate que les molécules inhibitrices sont adsorbées par l'intermédiaire du mécanisme de chimisorption avec une tendance à la physisorption.

Il est rapporté dans la littérature qu'une valeur positive de ΔH_{ads}^o implique le processus d'adsorption endothermique qui se classe en tant qu'adsorption chimique, tandis que le signe négatif de ΔH_{ads}^o indique le processus exothermique qui peut être une chimisorption, une physisorption ou les deux [65].

Dans notre étude, ΔH_{ads}° prend les valeurs positive et négative pour les composés H₂L-Br et H₂L-H, respectivement. Suggérant ainsi l'adsorption chimique du composé H₂L-Br et l'adsorption physicochimique du composé H₂L-H.

Les valeurs positives de l'entropie standard ΔS_{ads}° en présence des composés H₂L-H et H₂L-Br impliquent une augmentation du désordre lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées [66]. 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 [67, 68].

III.2.3. Effet de la rotation

De par les divers domaines d'applications de l'inhibiteur, l'étude de l'influence de l'hydrodynamique sur la formation et la tenue du film est incontournable. En effet, ce paramètre conditionne considérablement le transport de masse à l'interface, et il est responsable des contraintes de cisaillement, plus ou moins importantes, suivant l'écoulement au niveau de la surface active.

En 1942, Levich a été le premier à développer la théorie décrivant le transport de masse vers une EDT [69, 70]. L'hypothèse de Levich repose sur un état de surface du disque uniformément accessible, c'est-à-dire que tous les sites du disque décrivent une activité équivalente.

Le critère de Levich peut s'exprimer en fonction du nombre de Reynolds Re [71-73]

$$Re = \frac{r^2 \Omega}{\nu} \dots\dots\dots(III.23)$$

r : Le rayon de l'électrode de travail (cm)

ν : Viscosité cinématique de la solution (cm².s⁻¹).

Ω : Vitesse de rotation de l'électrode de travail (rad.s⁻¹)

L'estimation du nombre de Reynolds critique Re^{crit} permet de prévoir le régime d'écoulement. Pour beaucoup d'auteurs, dans la configuration de l'EDT, $Re^{crit} \approx 10^5$

$Re > Re^{crit}$ Régime turbulent

$Re < Re^{crit}$ Régime laminaire

En général, l'effet de la vitesse est défavorable aux performances d'un inhibiteur de corrosion, et particulièrement lorsque des régimes turbulents sont atteints. Cependant, dans certains environnements, il arrive que de faibles vitesses soient favorables à l'efficacité de l'inhibiteur

Afin d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques sur l'efficacité inhibitrice des composés H₂L-H et H₂L-Br, des diagrammes d'impédance de Nyquist ont été effectués à température ambiante, après 30 minutes d'immersion d'une électrode en acier au carbone à disque tournant dont le diamètre est égal à 5 mm, dans la solution HCl 1M inhibée par 2.5×10^{-3} M des composés testés, à différentes vitesses de rotation comprises entre 500 et 2000 rotations par minute rpm (figure III.15).

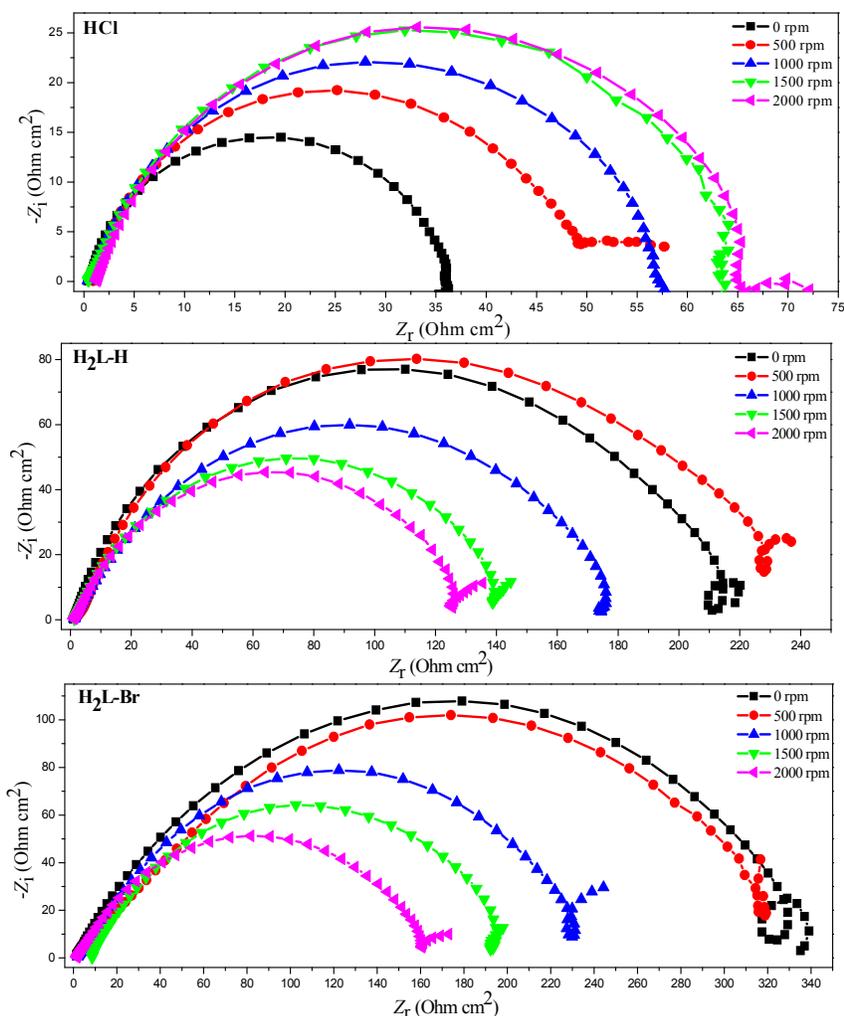


Figure III.15. Diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et en présence de 2.5×10^{-3} M des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à différentes vitesses de rotation et à 25 °C.

Lorsque la vitesse de rotation de l'électrode augmente, le phénomène capacitif à basses fréquences évolue, tandis que le phénomène capacitif à hautes fréquences reste inchangé.

Le phénomène capacitif à basses fréquences présente une portion linéaire faisant un angle proche de 45° avec l'axe des réels et qui peut être attribué au phénomène de diffusion [74, 75].

Il est clair que l'augmentation de la vitesse de rotation entraîne une modification de la taille des tracés de Nyquist. Les diamètres des demi-cercles s'élargissent dans la solution non inhibée, tandis que, pour les deux inhibiteurs, le changement des conditions hydrodynamiques est suivi d'une diminution considérable du diamètre des demi-cercles, mais aucun changement de forme des boucles inductives n'a été défini.

Les paramètres électrochimiques extraits des diagrammes d'impédance ainsi que les valeurs des efficacités inhibitrices des composés H₂L-H et H₂L-Br à différentes vitesses de rotation sont rapportées dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Paramètres d'impédance électrochimique à différentes vitesses de rotation pour l'acier au carbone en absence et en présence de 2.5×10^{-3} M des composés H₂L-H et H₂L-Br dans la solution HCl 1 M à 25 °C.

C (M)	V _{rot} rpm	Re	OCP (mV/SCE)	R _s (Ω cm ²)	R _{ct} (Ω cm ²)	Q (μΩ ⁻¹ s ^α cm ⁻²)	α	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	E _{EIS} (%)
Blanc	0	0	-500	0.47	36.08	575.26	838.8	2.96	274.12	/
	500	312.5	-473	0.97	50.52	834.21	836.1	1.50	448.42	/
	1000	625	-471	0.45	59.16	955.26	777.5	1.50	419.79	/
	1500	937.5	-471	0.44	66.23	710.00	461.8	1.88	20.16	/
	2000	1250	-493	1.27	67.33	771.57	816.1	2.35	396.24	/
H ₂ L-H	0	0	-597	0.94	216.98	185.42	784.9	1.88	76.86	83.37
	500	312.5	-452	1.16	167.97	371.78	747.0	1.50	145.33	69.92
	1000	625	-445	1.26	164.50	449.10	735.5	1.50	175.97	64.03
	1500	937.5	-453	1.20	145.76	376.57	727.9	1.88	127.25	54.56
	2000	1250	-453	1.02	133.36	390.63	711.9	2.35	118.15	49.51
H ₂ L-Br	0	0	-482	0.85	342.76	128.84	676.3	2.96	28.20	89.47
	500	312.5	-460	0.64	319.39	464.21	568.5	0.95	109.02	84.18
	1000	625	-455	1.72	251.18	401.57	634.0	1.50	106.81	76.44
	1500	937.5	-454	8.41	192.47	230.26	724.0	2.35	70.19	65.58
	2000	1250	-458	1.20	169.04	374.73	661.1	2.35	91.08	60.17

Le nombre de Reynolds se trouve bien en dessous de sa valeur critique : le régime laminaire est alors conservé durant toute notre étude.

Selon le tableau III.7, dans la solution à blanc, la résistance de transfert de charge augmente en augmentant la vitesse de rotation; cela peut être dû à la formation d'oxydes et à la réduction de la surface active totale [76, 77]. De plus, l'augmentation de la capacité de double couche peut être attribuée à la diminution de l'épaisseur de la couche diffuse selon le modèle d'Helmutz [78-80].

Dans la solution inhibée, l'augmentation de la vitesse de rotation est suivie d'une diminution remarquable de la résistance au transfert de charge pour les deux inhibiteurs. Cela s'explique par la désorption des molécules inhibitrices à la surface du métal, provoquée par la contrainte de cisaillement [81, 82].

L'efficacité inhibitrice a diminué de manière significative. On peut dire que l'augmentation de la vitesse de rotation a un effet destructeur sur la performance des inhibiteurs.

III.2.4. Effet de synergie

III.2.4.1. Définition

L'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Cet effet est nommé effet de synergie.

L'effet de synergie est le résultat de l'action de deux inhibiteurs présents en solution ; dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est meilleure que les deux inhibiteurs pris séparément [83, 84]

La co-adsorption de deux ou plusieurs molécules, autrement dit des effets synergiques sur les inhibiteurs, montre l'amélioration de la performance d'un inhibiteur de corrosion en présence d'une autre substance en petite quantité dans le milieu corrosif. Ce phénomène peut être considéré comme une méthode efficace d'obtenir une meilleure performance ou pour diminuer le montant de l'utilisation de l'inhibiteur.

III.2.4.2. Addition des halogènes

L'addition des ions halogénures à la solution corrosive est une méthode pratique et courante pour améliorer les propriétés inhibitrices d'un composé organique.

La littérature [85-87] a rapporté que l'effet inhibiteur des ions halogénures en combinaison avec les composés organiques en milieu acide augmente dans l'ordre suivant: $I^- > Br^- > Cl^-$.

La plus grande influence de l'iodure est souvent attribuée à son grand rayon ionique, hydrophobicité élevée et sa faible électronégativité par rapport à d'autres halogénures[88]

III.2.4.3. Adsorption compétitive et adsorption coopérative

Aramaki et al ; [89]ont proposé deux mécanismes d'adsorption afin d'expliquer l'effet de synergie observé lorsque deux inhibiteurs sont simultanément présents dans une solution. Ces auteurs proposent que l'effet de synergie résulte soit d'une adsorption compétitive, soit d'une adsorption coopérative entre les composés.

Dans le premier cas, les deux composés sont adsorbés sur des sites différents à la surface de l'électrode alors que dans le deuxième cas, l'un est chimisorbé sur la surface du métal et l'autre vient se physisorber sur celui-ci.

Pour cela, le paramètre de synergie S a été calculé suivant l'équation [90, 91]

$$S = \frac{1-\theta_1-\theta_2+(\theta_1\theta_2)}{1-\theta_{1+2}} \dots \dots \dots (III.24)$$

Où θ_1 et θ_2 sont les recouvrements de surface des ions iodure et de l'inhibiteur, respectivement. θ_{1+2} est le recouvrement de surface du mélange (iodure + inhibiteur).

En général, les valeurs de $S < 1$ suggèrent une adsorption compétitive, alors que $S > 1$ indique une adsorption coopérative [92, 93].

Dans notre étude, on associe 10^{-4} M d'inhibiteur avec différentes concentrations de KI. Les courbes de polarisation obtenues à 25°C sont présentées dans la Figure III.16.

On peut remarquer que l'addition de différentes concentrations du KI seul à la solution corrosive se traduit par des courbes de polarisation cathodique sous forme de droites quasi-parallèles indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

L'action du KI se traduit par une diminution des courants anodiques et cathodiques, signifiant qu'il diminue la vitesse de réduction des protons H^+ et la dissolution de l'acier. Ceci peut être attribué à l'adsorption des ions I^- à la surface de l'acier au carbone [94].

Il est clair que la forme des courbes de polarisation en présence du mélange (KI + inhibiteur) n'est pas très différente par rapport à celle des inhibiteurs seuls, seules les valeurs de densité de courant diminuent sans affecter le comportement de polarisation. Ce qui signifie que l'ajout de KI ne modifie pas les réactions électrochimiques responsables de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide.

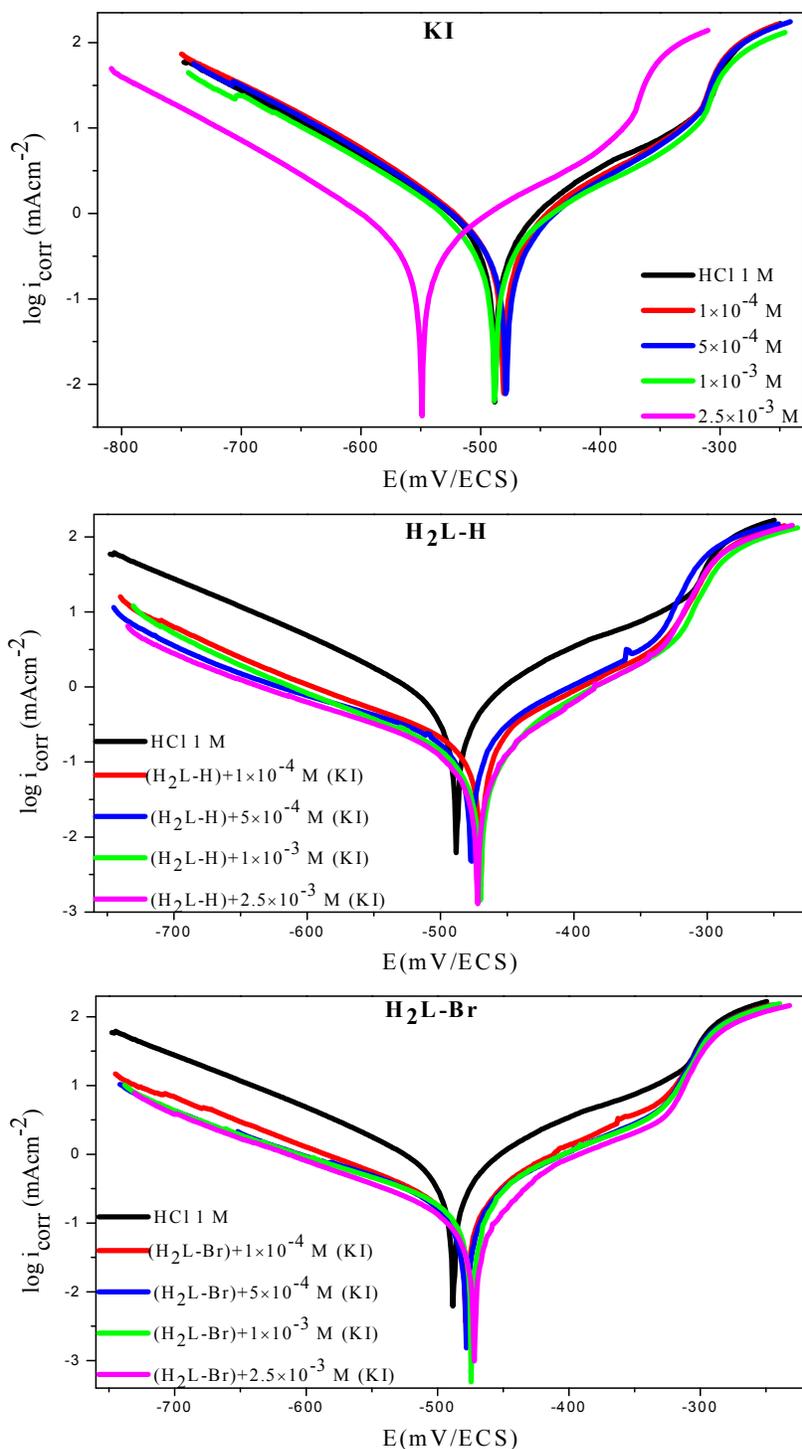


Figure III.16. Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en KI et du mélange (10^{-4} M inhibiteur+KI) à 25 °C.

Les paramètres de corrosion, les paramètres de synergie S et les efficacités inhibitrices, obtenus à partir des courbes de polarisation sont indiqués dans le tableau III.9.

Tableau III.9. Paramètres électrochimiques, paramètres de synergie et efficacités inhibitrices obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en KI et du mélange (10^{-4} M inhibiteur+KI) à 25 °C.

Inhibiteur	C (M)	E_{corr} (mV /ECS)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a	β_c	θ	E_p (%)	S
	Blanc	-488	0.63	116.7	128.6	/	/	/
H ₂ L-H	1×10^{-4}	-467	0.22	104.3	184.4	0.6458	64.58	/
H ₂ L-Br	1×10^{-4}	-483	0.26	103.0	202.2	0.5858	58.58	/
KI	1×10^{-4}	-481	0.56	109.6	123.6	0.1083	10.83	/
	5×10^{-4}	-479	0.54	115.6	126.4	0.1333	13.33	/
	1×10^{-3}	-488	0.49	123.8	127.2	0.2107	21.07	/
	2.5×10^{-3}	-549	0.41	121.3	123.3	0.3499	34.99	/
H ₂ L-H +KI	10^{-4} (H ₂ L-H) + 1×10^{-4} (KI)	-470	0.18	98.1	154.7	0.7141	71.41	1.10
	10^{-4} (H ₂ L-H) + 5×10^{-4} (KI)	-477	0.14	83.9	161.2	0.7692	76.92	1.33
	10^{-4} (H ₂ L-H) + 1×10^{-3} (KI)	-470	0.09	80.0	132.0	0.8541	85.41	1.91
	10^{-4} (H ₂ L-H) + 2.5×10^{-3} (KI)	-472	0.08	78.7	149.4	0.8617	86.17	1.66
H ₂ L-Br +KI	10^{-4} (H ₂ L-Br) + 1×10^{-4} (KI)	-478	0.19	89.7	144.1	0.6991	69.91	1.22
	10^{-4} (H ₂ L-Br) + 5×10^{-4} (KI)	-478	0.17	95.4	160.7	0.7184	71.84	1.27
	10^{-4} (H ₂ L-Br) + 1×10^{-3} (KI)	-474	0.16	90.5	160.2	0.7391	73.91	1.25
	10^{-4} (H ₂ L-Br) + 2.5×10^{-3} (KI)	-472	0.11	85.8	147.0	0.8234	82.34	1.52

La combinaison de l'iodure de potassium avec les deux inhibiteurs affecte une diminution des valeurs de densité de courant i_{corr} . Par conséquent, l'efficacité inhibitrice augmente en augmentant la concentration en KI et permet d'obtenir de bonnes efficacités pour le mélange (1×10^{-4} M d'inhibiteur + 2.5×10^{-3} M du KI), pour les deux composés étudiés, par rapport à celles des inhibiteurs seuls.

Aucune modification définie des E_{corr} n'a été observée en présence du mélange (inhibiteur +KI) pour les composés H₂L-H et H₂L-Br.

On note que toutes les valeurs des paramètres de synergie S sont supérieures à l'unité. Ce qui signifie que l'augmentation des efficacités inhibitrices causée par l'addition d'ions iodure aux inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br résulte d'une adsorption coopérative.

L'effet synergique entre les produits testés et KI peut s'expliquer par le fait que l'ajout de KI stabilise l'adsorption des molécules en considération sur la surface de l'acier. Cette stabilisation résulte des interactions entre les cations des molécules inhibitrices et les ions halogénure.

Plusieurs chercheurs ont montré que les I⁻ seuls polarisent la réaction anodique et cathodique du fer sur un large éventail de potentiel. Il est évident que l'effet des I⁻ n'est pas seulement dû aux interactions électrostatiques, mais aussi à la liaison covalente avec le métal. Les ions I⁻ chimisorbés servent ainsi de lien ou de pont entre la surface métallique et le cation organique traduisant donc un accroissement au niveau du taux de recouvrement de la surface métallique [95-98].

III.2.5. Analyse de surface

III.2.5.1. Microscopie électronique à balayage MEB

Dans cet examen, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage, couplé à l'EDS (Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy) afin de pouvoir caractériser l'état de surface de l'acier avant et après immersion dans le milieu corrosif. La figure III.17 montre les images MEB des échantillons en acier au carbone après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M sans et avec addition de 2.5×10^{-3} M des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br, à température ambiante. Nous avons effectué une observation systématique des échantillons par comparaison de l'état de surface entre l'échantillon qui n'a subi aucune attaque et ceux traités. En effet, nous avons remarqué que la surface de l'acier au carbone après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M seul (Figure III.17. b) est agressivement attaquée, ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion en absence d'inhibiteur. Contrairement à la surface de l'échantillon témoin qui apparaît lisse avec quelques traits résultant du polissage (Figure III.17. a). L'examen des clichés MEB nous a permis en particulier la mise en évidence de la formation d'une couche adhérente protectrice à la surface de l'acier en présence des composés organiques H₂L-H et H₂L-Br (Figure III.17. c-d). Protégeant ainsi la surface de l'acier face aux agressions du milieu corrosif.

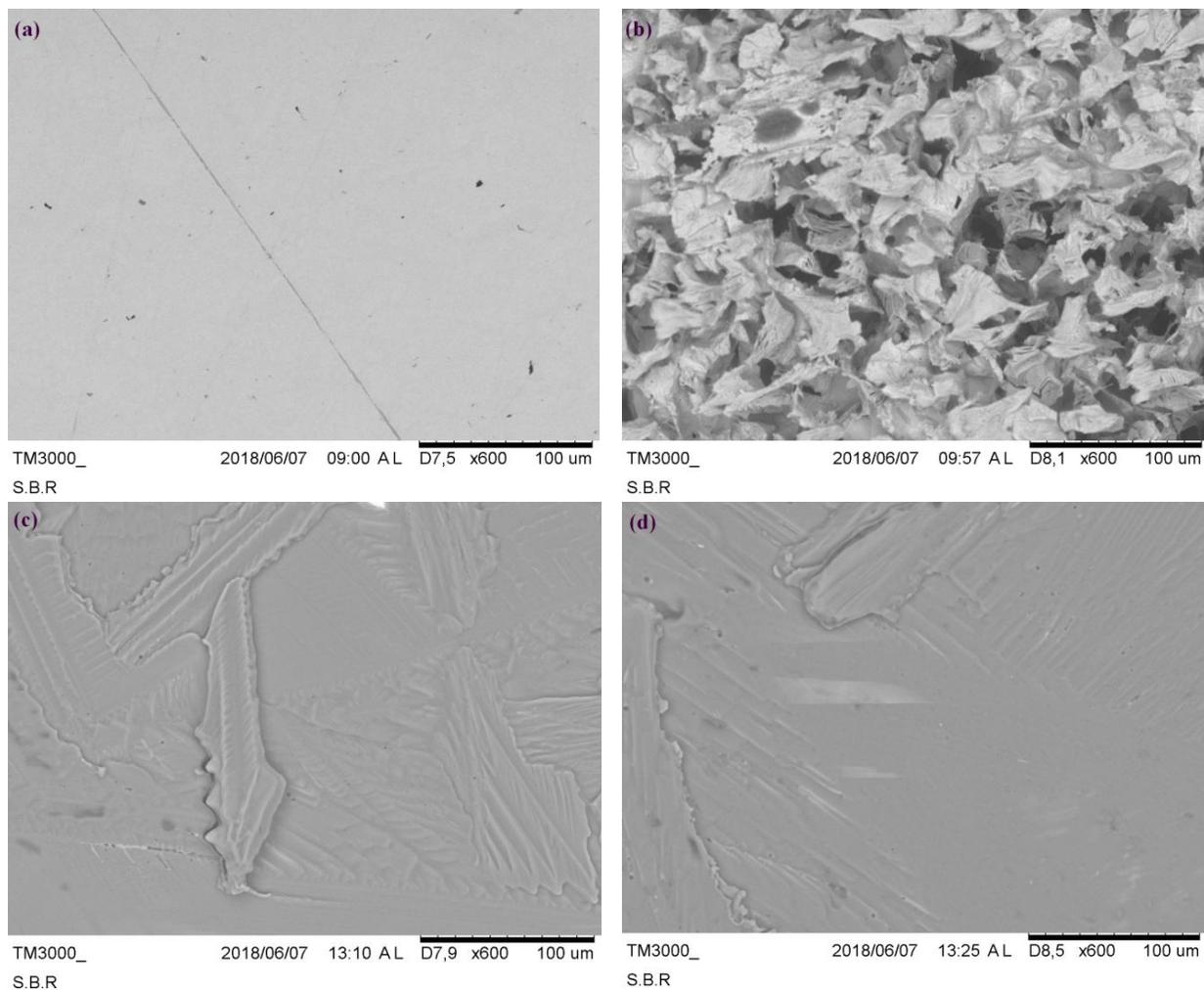


Figure III.17. Micrographie MEB de la surface de l'acier au carbone : (a) témoin, (b) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M, (c) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 2.5×10^{-3} M de H₂L-H, (d) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 2.5×10^{-3} M de H₂L-Br

La figure III.18 montre les spectres EDS réalisés sur la surface de l'acier au carbone après 24 h d'immersion dans une solution HCl 1M en présence et en absence de 2.5×10^{-3} M des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à température ambiante.

Il est clair que le pic du chlore diminue en présence d'inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br. Ceci confirme que les bases de Schiff étudiées retardent la corrosion de l'acier par formation d'une couche qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface. La présence d'azote, de l'oxygène, du carbone et du brome confirment l'adsorption des molécules H₂L-H et H₂L-Br sur la surface métallique (tableau. III.10).

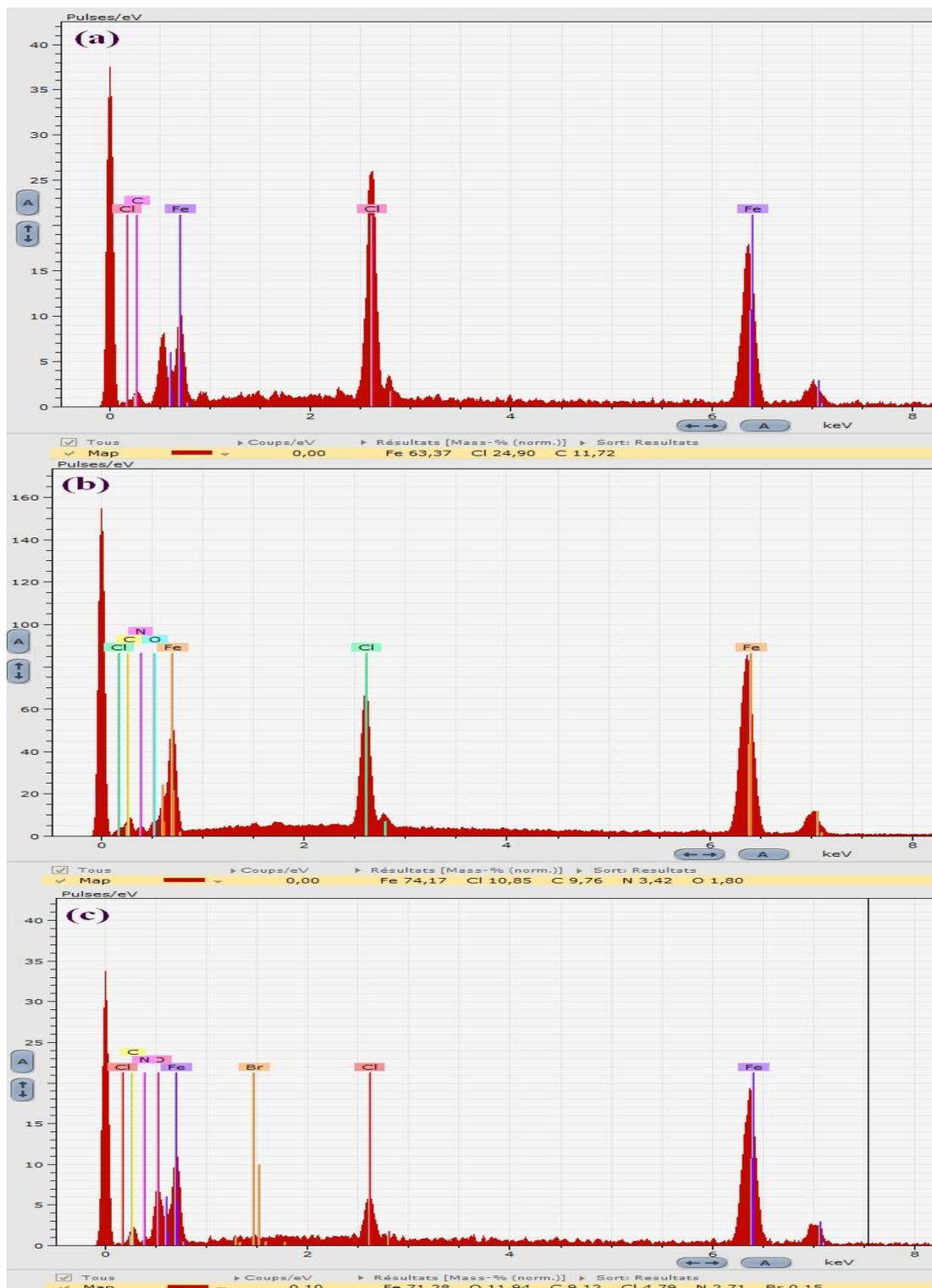


Figure III.18. Spectres EDS de l'acier au carbone : (a) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M, (b) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 2.5×10^{-3} M de H₂L-H, (c) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 2.5×10^{-3} M de H₂L-Br

Tableau III.10. Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDS de la surface de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et en présence de 2.5×10^{-3} M des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à 25 °C.

% massique	Fe	Cl	C	N	O	Br
Blanc	63.37	24.90	11.72	/	/	/
H ₂ L-H	74.17	10.85	9.76	3.42	1.80	/
H ₂ L-Br	71.28	4.79	9.12	2.71	11.94	0.15

III.2.5.2. Microscopie à force atomique AFM

Des photographies par AFM de la surface des échantillons de l'acier au carbone ont été réalisées après que ces derniers aient été plongés dans la solution HCl 1M sans et avec l'ajout de 2.5×10^{-3} M des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à température ambiante (figure III.19).

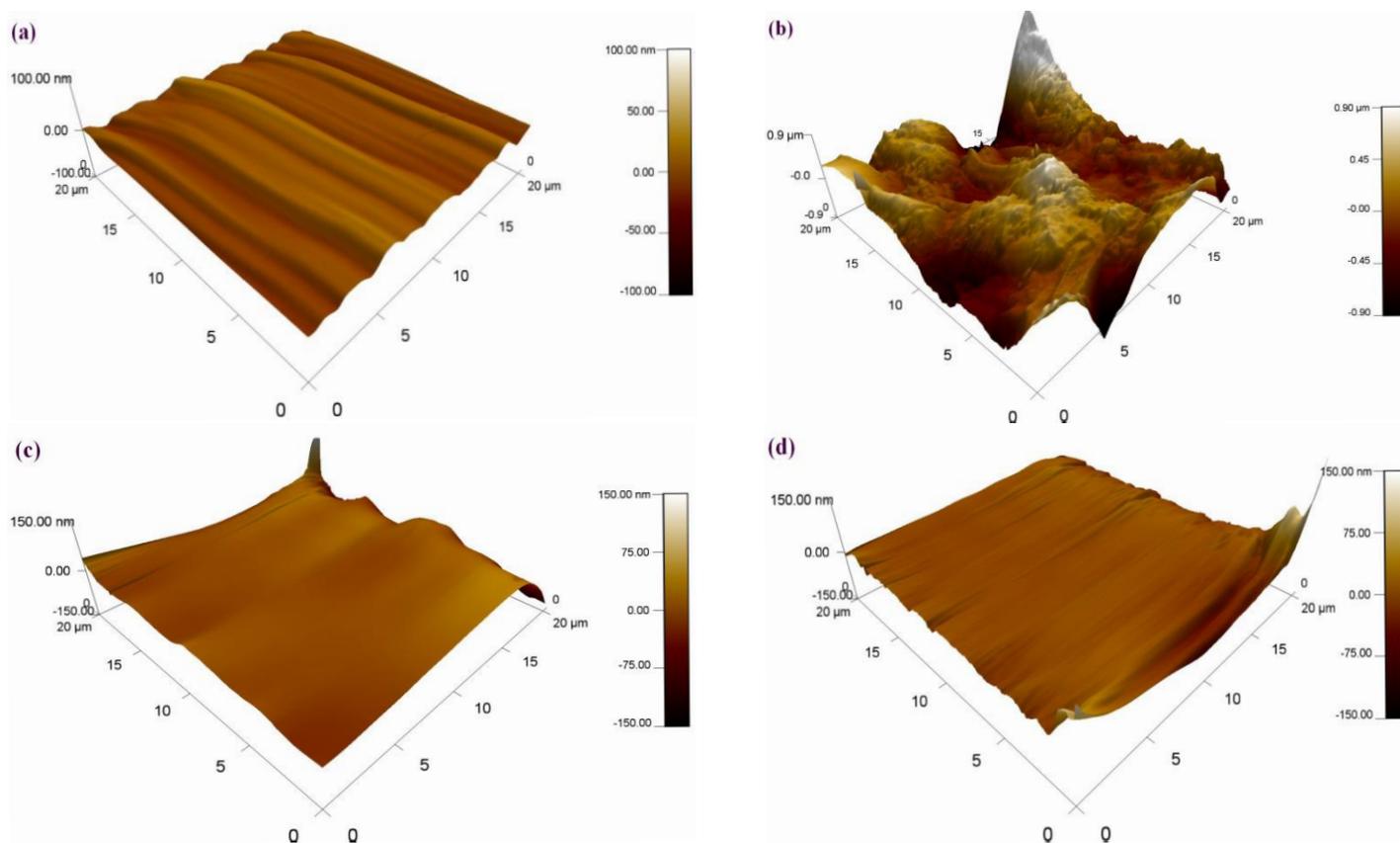


Figure III.19. Images tridimensionnelles de l'acier au carbone par AFM : (a) témoin, (b) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M, (c) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 2.5×10^{-3} M de H₂L-H, (d) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 2.5×10^{-3} M de H₂L-Br

La différence majeure observée entre les clichés est la présence d'une couche protectrice sur les surfaces inhibées (figure III.19. c-d), attribuée au réseau intégrant les molécules inhibitrices de corrosion H₂L-H et H₂L-Br. Tandis que, la surface de l'acier dans la solution corrosive non inhibée (figure III.19. b) est fortement endommagée comparée à celle du témoin (figure III.19. a).

Les valeurs des rugosités moyennes de surface RMS des échantillons traités sont récapitulées dans le tableau III.11.

Tableau III.11. Les valeurs de la rugosité moyenne de surface issues de l'analyse par AFM de la surface de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et en présence de 2.5×10^{-3} M des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br à 25 °C.

	Acier au carbone	AC+HCl	AC+ H ₂ L-H	AC+ H ₂ L-Br
RMS (nm)	6.68	326.96	15.81	12.71

La valeur de la RMS de la surface métallique plongée dans la solution inhibée est faible, comprise entre la RMS de la surface témoin et celle traitée à blanc. La dernière est beaucoup plus grande due à une surface corrodée.

III.2.6. Caractérisation de la couche protectrice

III.2.6.1. Spectroscopie FT-IR

Après 24 h d'immersion des échantillons en acier dans la solution corrosive HCl 1M contenant 2.5×10^{-3} M des bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br, une couche superficielle mince a été grattée et analysée par FTIR pour évaluer la présence d'inhibiteurs adsorbés sur la surface de l'acier. La figure III.20 représente les spectres FTIR des inhibiteurs purs H₂L-H et H₂L-Br et ceux des couches récupérées de la surface métallique.

Les bandes d'adsorption en (cm⁻¹) correspondant aux groupements présents dans les structures moléculaires sont regroupées dans le tableau III.12.

Tableau III.12. Bandes d'adsorption Spectroscopiques IR (cm⁻¹) des bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br seuls et en couches protectrices

Inhibiteur	$\sigma_{C=O}$	$\sigma_{C=N}$	$\sigma_{C=C_{Ar}}$	$\sigma_{C-N_{Ar}}$	σ_{C-N}
H ₂ L-H	1662	1600	1450-1550	1232	1172
H ₂ L-H+Metal	1650	1575	1380-1480	1350	1020
H ₂ L-Br	1737	1658	1470-1550	1232	1063
H ₂ L-Br+Metal	1653	1558	1390-1480	1350-1370	1020

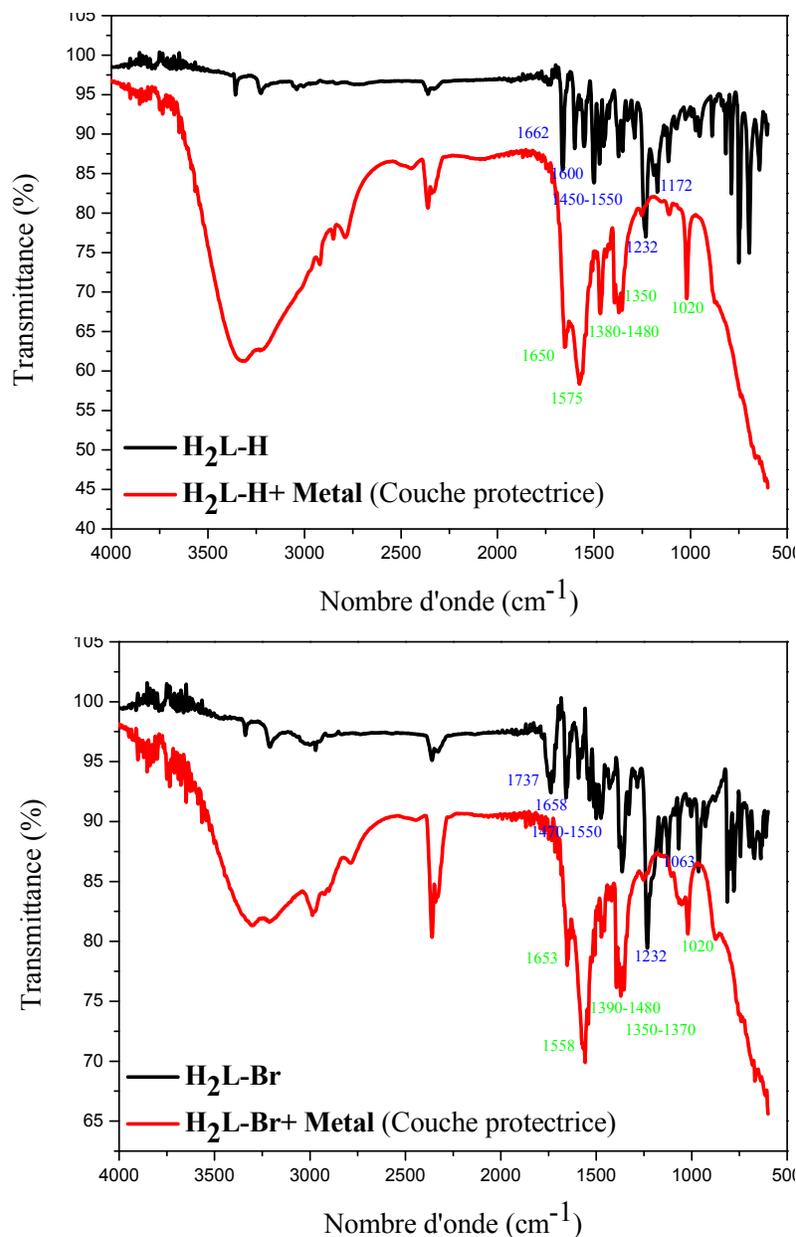


Figure III.20. Les spectres FTIR des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br seuls et en couches protectrices récupérées de la surface de l'acier au carbone après son immersion dans la solution HCl 1M inhibée, pendant 24 h à 25 °C.

Selon les résultats obtenus, l'apparition de bandes caractéristiques telles que C = N vers 1600 cm⁻¹ [99, 100], C = O vers 1700 cm⁻¹ [101] et C = C_{Ar} dans le spectre IR de la couche récupérée suggère que les deux inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br ont été adsorbés sur la surface métallique afin de la protéger contre la corrosion.

III.2.6.2. Spectroscopie UV- visible

Afin de prouver l'existence des inhibiteurs sur la surface de l'acier au carbone, les échantillons métalliques ont été immergés dans la solution corrosive inhibée pendant 24 heures. Une fois la durée d'immersion écoulée, les échantillons d'acier ont été retirés, séchés et leur couche externe a été récupérée (grattée). Cette couche a subi une analyse UV-Vis pour comparer les résultats avec ceux obtenus par les inhibiteurs seuls (figure III.21).

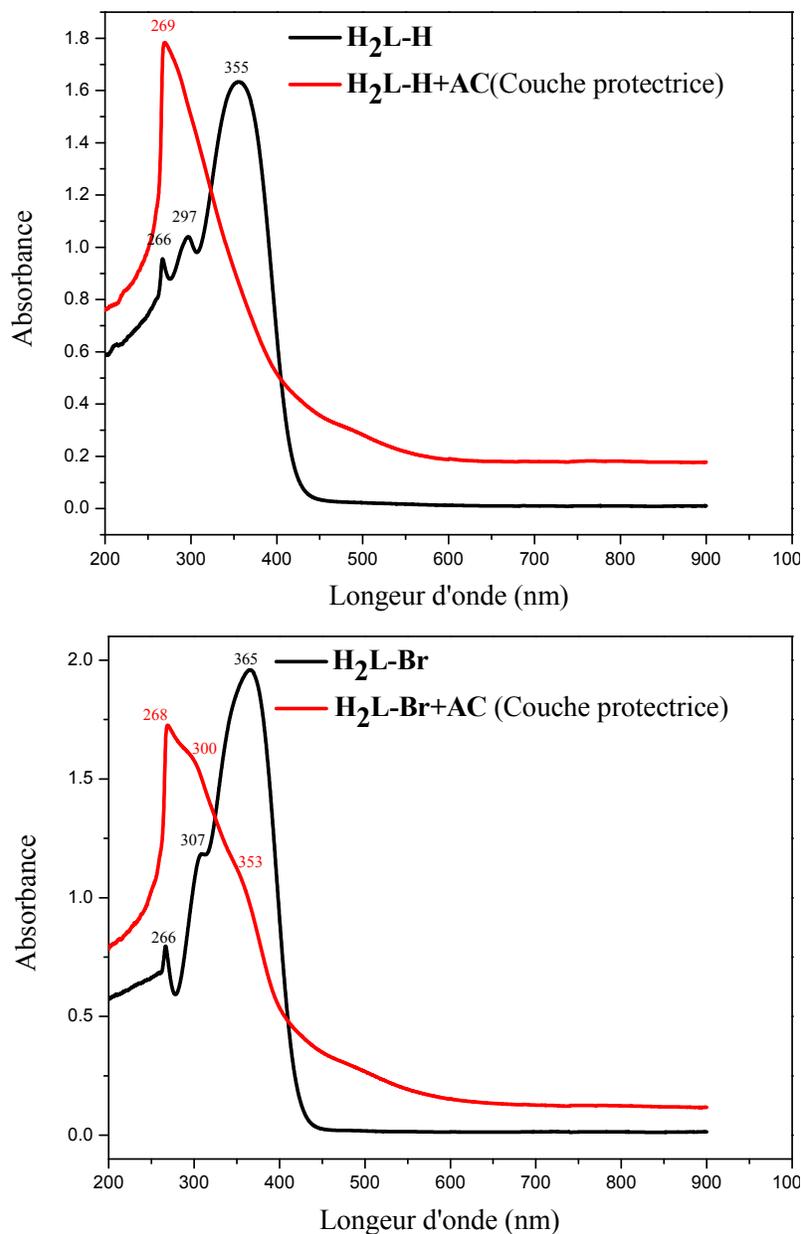


Figure III.21. Les spectres UV-Visible des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br seuls et en couches protectrices récupérées de la surface de l'acier au carbone après son immersion dans la solution HCl 1M inhibée, pendant 24 h à 25 °C.

Les spectres correspondants montrent les bandes d'adsorption $\lambda_{\max} = 269$ et 268 nm pour H₂L-H et H₂L-Br, respectivement, significatifs d'une transition $\pi - \pi^*$ de la liaison C = C_{Ar}. Alors que deux autres bandes, $\lambda_{\max} = 300$ et 353 nm sont à peine claires pour l'inhibiteur H₂L-Br. Ces bandes peuvent être affectées aux transitions $n - \pi^*$ attribuées respectivement au groupement carbonyle C = O et à la fonction imine C = N [102, 103]. On remarque aussi l'apparition d'un épaulement vers 480 nm.

Des travaux antérieurs [104-106] ont signalé que le déplacement de la bande d'adsorption avec variation de l'absorbance indique la formation d'un complexe entre les deux espèces en solution. Ces constatations expérimentales prouvent l'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique, donc, la possibilité de la formation d'un complexe entre les cations Fe²⁺ et les molécules inhibitrices H₂L-H et H₂L-Br présents dans la solution HCl.

III.3. Etude quantique par DFT

Les méthodes de chimie quantique ont été toujours utilisées pour comprendre la réactivité des molécules organiques et tenter de faire un lien avec leur aptitude à inhiber la corrosion des métaux [107-110]. Partant des résultats de l'étude expérimentale réalisée sur les bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br, par des méthodes électrochimiques, nous avons jugé utile et fort intéressant de mener une étude quantique de cette substance, dans l'esprit d'établir une relation entre leurs structures et leurs efficacités inhibitrices, et de ressortir les descripteurs qui décrivent au mieux leur caractère inhibiteur de la corrosion. A cette fin, nous avons adopté la méthode DFT (B3LYP) en utilisant la base 6-31G (d,p) Implémentée dans le code Gaussian 09. B3LYP une version de la méthode DFT, utilise les trois paramètres de la fonctionnelle de Becke (B3) associés avec la fonctionnelle de corrélation du gradient corrigé de Lee, Yang et Parr (LYP), dans la base 6-31G (d,p): [111, 112].

III.3.1. Calcul des principaux paramètres quantiques

Il est bien établi dans la littérature, que les composés conjugués contenant des hétéroatomes tels que l'azote et l'oxygène dans leurs structures moléculaires sont souvent de très bons inhibiteurs de corrosion. En effet, ces composés peuvent être adsorbés via leurs doublets libres à la surface de l'acier en bloquant les sites actifs diminuant ainsi le taux de corrosion. De nombreux travaux ont permis de révéler que les composés hétérocycliques azotes demeurent d'excellents inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieux corrosifs [113]

Les structures optimisées d'équilibre des molécules bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br sont représentées dans la figure III.22.

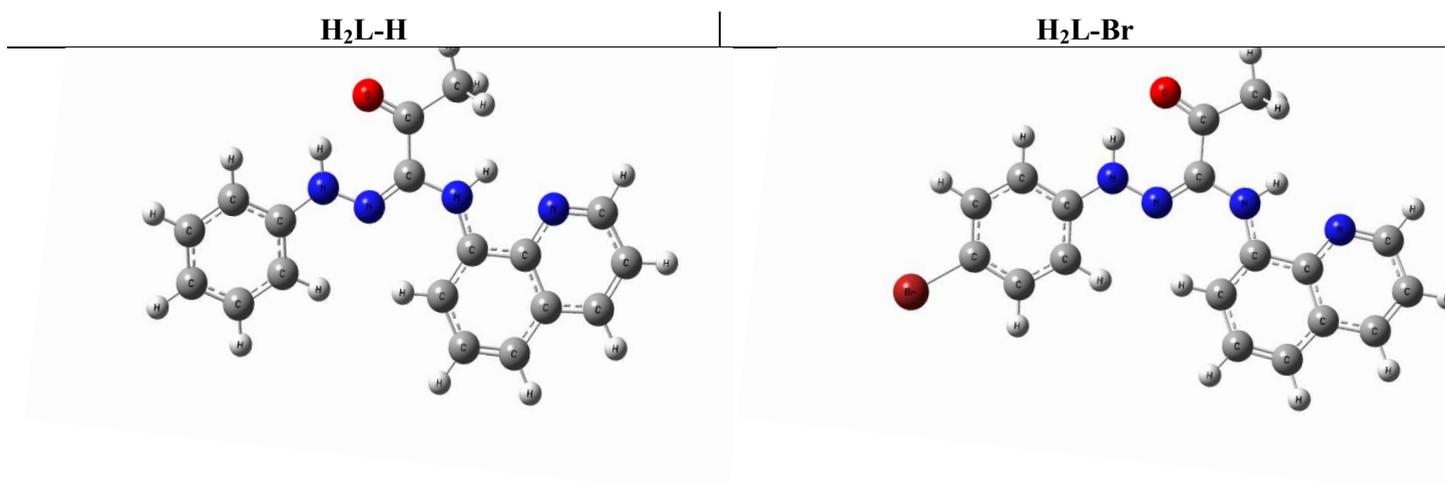


Figure III.22. Structures optimisées des bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br

L'efficacité des molécules est reliée à leurs propriétés électroniques : densité électronique sur les atomes, moment dipolaire, énergie et caractère des orbitales HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [114].

En 1952, K. Fukui [115] a montré l'existence d'une corrélation entre la densité électronique des orbitales moléculaires frontières, la haute orbitale occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la basse orbitale inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), avec la réactivité chimique des hydrocarbures aromatiques. Ce concept a par la suite été étendu à des composés très variés développant ainsi la théorie des orbitales moléculaires frontières FMO.

Cette théorie repose sur le principe que seules les orbitales moléculaires frontières présentent un réel intérêt lorsqu'on étudie une réaction chimique à contrôle frontalier.

L'énergie de l'HOMO est souvent associée à l'aptitude de la molécule à céder ses électrons à des orbitales vacantes appropriées [116]. Ainsi, les valeurs élevées de l'énergie de l'HOMO de l'inhibiteur indiquent sa tendance à donner des électrons à un accepteur disposant d'une O.M vide ou vacante. L'augmentation des valeurs d' E_{HOMO} facilite donc l'adsorption et donc l'inhibition, en influençant le processus de transfert à travers la couche adsorbée.

Par contre LUMO renseigne sur le caractère accepteur d'électrons de la molécule. La diminution de la valeur d' E_{LUMO} est un indicateur de la capacité de la molécule à accepter des

électrons provenant de la surface métallique [117]. Et comme il est bien établi dans la littérature qu'un bon inhibiteur de la corrosion est souvent celui qui non seulement cède ses électrons, mais celui capable aussi d'accepter les électrons de la surface métallique; plus l' E_{LUMO} est basse, plus l'efficacité inhibitrice est élevée.

L'écart entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO dans la molécule inhibitrice est un autre paramètre important, en effet les basses valeurs de l'écart énergétique ($\Delta E_{GAP} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) sont signe d'une bonne efficacité inhibitrice (l'énergie nécessaire pour enlever un électron de la dernière couche occupée étant faible) [118-122]

Les distributions des densités électroniques des orbitales moléculaires frontières, HOMO et LUMO des bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br sont présentées dans la figure III.23.

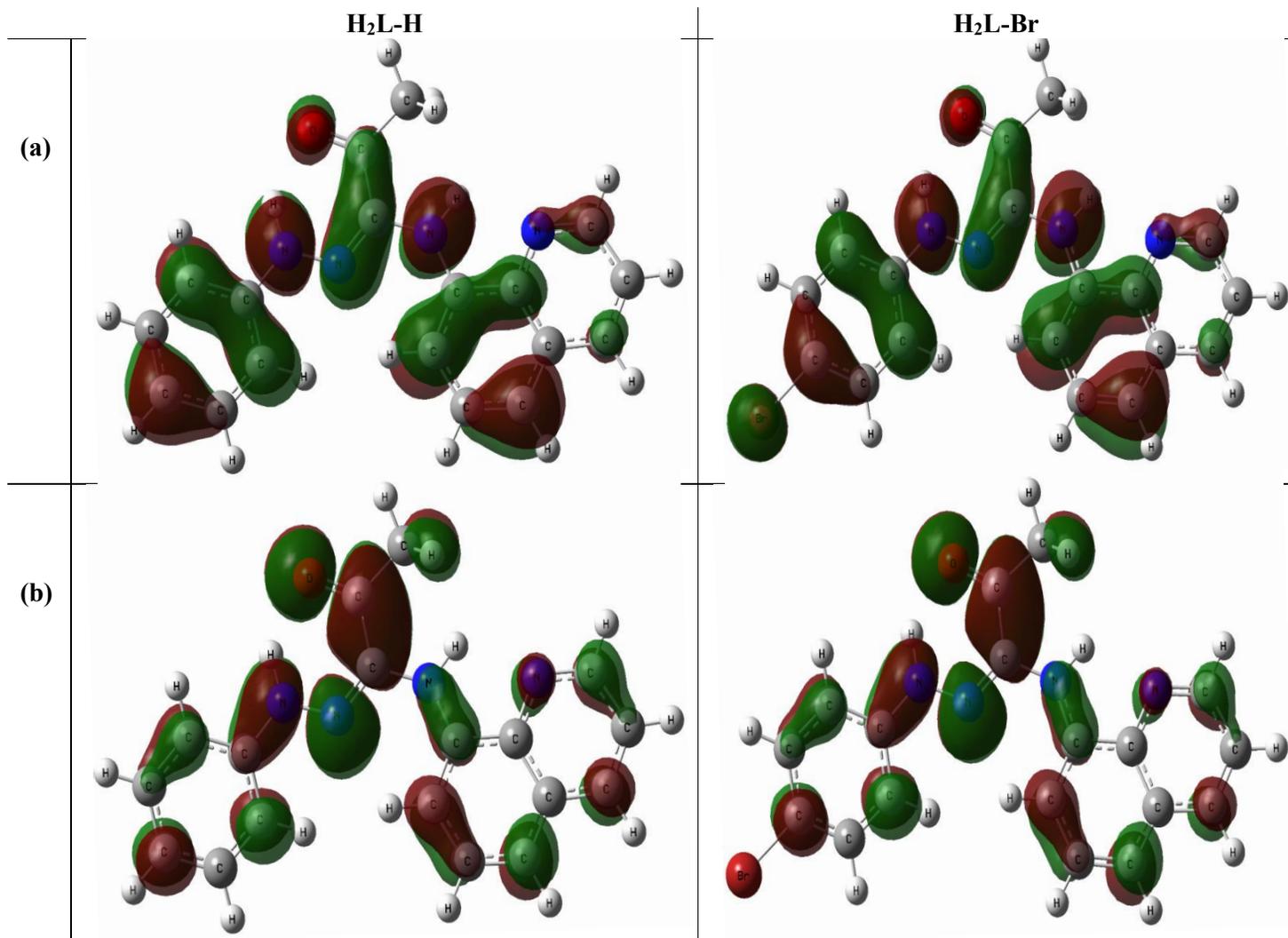


Figure III.23. Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires des bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br, calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p): (a) HOMO et (b) LUMO

On peut voir que les densités électroniques de l'emplacement de HOMO et LUMO ont été distribuées presque sur l'ensemble des molécules, grâce à la présence des atomes d'azote, d'oxygène et de carbone comprenant plusieurs électrons dans les structures chimiques des bases de Schiff étudiées. Ainsi, l'orbitale *d* inoccupée de l'atome du fer peut accepter des électrons des molécules inhibitrices pour former des bondes de coordination. Aussi les molécules inhibitrices peuvent accepter des électrons de l'atome du fer avec ses orbitales anti-liantes pour former des bondes de liaison en retour.

l'étude théorique des bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br, nous a permis de dégager un nombre de paramètres structuraux et électroniques des systèmes étudiés. Les indices quantiques, à savoir les énergies des orbitales moléculaires HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ($\Delta E_{GAP} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), le moment dipolaire μ , l'électronégativité absolue χ , la dureté absolue η et la mollesse σ ainsi que la fraction d'électrons transférés ΔN de la molécule inhibitrice à l'atome du métal ont été calculés et corrélés avec les efficacités inhibitrices. Les paramètres sont rassemblés dans le tableau III.13.

Tableau III.13. Paramètres quantiques de la forme neutre des bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br, calculés par DFT (B3LYP) en utilisant la base 6-31G (d,p).

Inhibiteur	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	ΔN
H ₂ L-H	-4.74	-1.82	2.92	2.91	1.46	0.68	3.28	1.27
H ₂ L-Br	-4.88	-1.98	2.90	5.13	1.45	0.68	3.43	1.23

Les données regroupées dans le tableau IV.13 montrent que les bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br possèdent presque similairement une grande énergie HOMO et une basse énergie LUMO, ainsi qu'une basse valeur de l'écart énergétique ΔE_{GAP} entre E_{LUMO} et E_{HOMO} . Ce qui renforce leur action inhibitrice à la surface de l'acier au carbone.

Le paramètre le plus utilisé pour décrire la polarité d'une molécule c'est son moment dipolaire [123]. C'est la mesure de la polarité d'une liaison covalente dipolaire. Il est défini comme le produit de charge dans l'atome et la distance entre deux liaisons covalente polaires. Cependant le moment dipolaire total, reflète juste la polarité globale de la molécule.

Il est nettement établi dans la littérature que les molécules ayant des moments dipolaires élevés sont plus réactives et leur action se traduit par une efficacité inhibitrice importante.

[124-127]. Dans notre cas la valeur élevée du moment dipolaire de H₂L-Br facilite son adsorption par rapport à H₂L-H.

La dureté absolue est une propriété importante qui mesure à la fois la stabilité et la réactivité d'une molécule. Une approximation de la dureté et la mollesse, dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par [128]

$$\eta = \frac{-E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}}{2} \dots \dots \dots \text{(III.25)}$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \dots \dots \dots \text{(III.26)}$$

Une entité dure est caractérisée par une énergie ΔE élevée contrairement à une entité molle. Donc plus l'entité est molle, plus son pouvoir inhibiteur est fort. Dans notre étude, les valeurs obtenues de ces paramètres sont similaires pour les deux composés

La fraction d'électrons transférés de la molécule inhibitrice vers l'atome métallique ΔN a également été calculée dans la présente étude pour les deux composés. Dans la réaction de deux systèmes avec différentes électronégativités (comme la surface métallique et la molécule inhibitrice) le flux d'électrons va passer de la molécule avec la faible électronégativité vers celle d'une valeur supérieure, jusqu'à ce que les potentiels chimiques soient les mêmes.

Selon l'étude de Lukovits [129], si la valeur de ΔN < 3,6, l'efficacité inhibitrice est jugée bonne. Cette dernière augmente avec l'aptitude à donner des électrons à la surface du métal. Dans notre cas, La fraction d'électrons transférés est inférieure à 3,6, pour les deux composés donc, ils ont tendance à céder leurs électrons qui seront ensuite acceptés par la surface métallique.

La fraction d'électrons transférés ΔN peut être exprimée par l'équation suivante [130]

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})} \dots \dots \dots \text{(III.27)}$$

Où χ_{Fe} et χ_{inh} désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur, respectivement.

η_{Fe} et η_{inh} désignent la dureté globale du fer et de l'inhibiteur, respectivement.

Une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\chi_{\text{Fe}} \approx 7\text{eV}$ et une dureté globale $\eta_{\text{Fe}} = 0$ ont été utilisées, pour calculer la fraction d'électrons transférés ΔN

L'électronégativité absolue χ_{inh} de l'inhibiteur est donnée comme suit [131]

$$\chi = \frac{-E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}}{2} \dots \dots \dots \text{(III.28)}$$

D'après les paramètres rassemblés dans le tableau III.13, on peut conclure que les bases de Schiff étudiées sont des inhibiteurs efficaces contre la corrosion de l'acier au carbone.

III.3.2. Calcul des charges atomiques de Mulliken

L'utilisation de l'analyse de Mulliken pour estimer les centres d'adsorption d'inhibiteurs a été principalement utilisée pour le calcul de la répartition de charge sur l'ensemble du squelette de la molécule. Il a été reporté que plus les charges atomiques du centre adsorbé sont négatives, plus l'atome cède facilement ses électrons à l'orbitale inoccupée du métal et donc, s'adsorbe sur la surface métallique par une réaction de type donneur-accepteur pour former une liaison de coordination [132].

La distribution des charges Mulliken et de la densité électronique totale mesurée en surface avec potentiel électrostatique sont schématisée par la figure III.24.

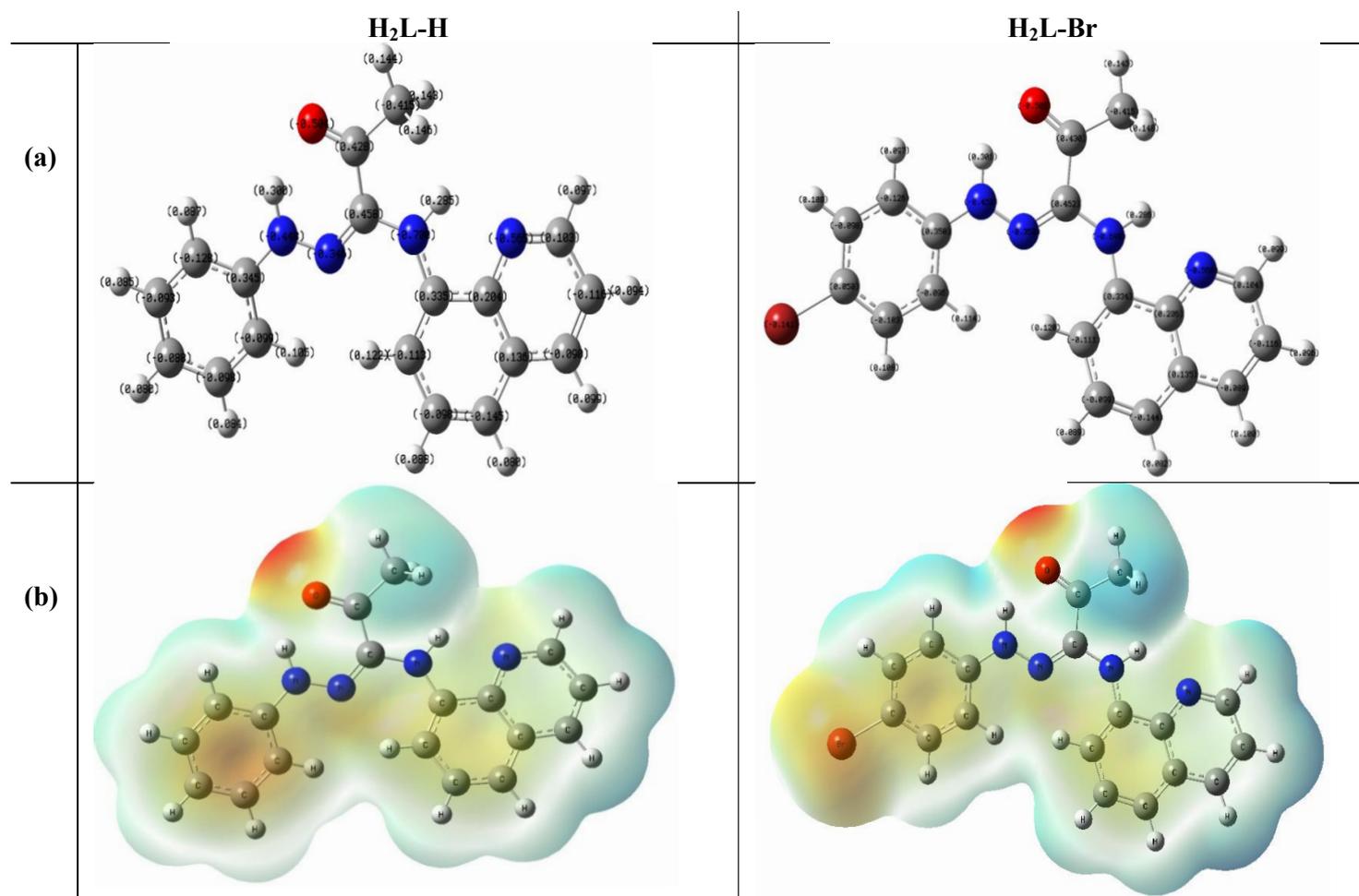


Figure III.24. La distribution des charges Mulliken et de la densité électronique totale mesurée en surface avec potentiel électrostatique des bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br, calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p).

On peut observer que les atomes d'azote, d'oxygène et certains atomes de carbone ont de hautes densités de charges. Les régions des plus hautes densités électroniques sont généralement des sites par les quels les électrophiles peuvent attaquer [133]. Donc, N, O, et quelques atomes de C des cycles aromatiques sont les centres actifs qui ont la plus grande capacité de se lier à la surface du métal. D'un autre côté, quelques atomes de carbone portent des charges positives, et sont des sites par les quels les nucléophiles peuvent attaquer. Donc les produits H₂L-H et H₂L-Br peuvent accepter des électrons du fer à travers ces atomes.

III.3.3. Comparaison entre la forme neutre et la forme protonée des molécules inhibitrices

En solution acide, les composés contenant des atomes d'azote, peuvent exister sous forme protonée. Ces espèces protonées peuvent s'adsorber sur les sites cathodiques de la surface d'acier en diminuant le dégagement d'hydrogène. Elles sont aussi capables de s'adsorber sur un des sites anodiques en présence des groupements électrodonneurs comme les hétéroatomes (N, S et O), les groupes méthoxys (-OCH₃) les groupes alkyles (-CH₃) et les motifs aromatiques (phényle) ce qui permet de diminuer la dissolution anodique de l'acier. Pour cela, nous avons supposé une protonation au niveau d'un site d'azote. Les paramètres quantiques obtenus par la forme protonée figurant dans le tableau III.14.

Tableau III.14. Paramètres quantiques de la forme protonée des bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br, calculés par DFT (B3LYP) en utilisant la base 6-31G (d,p).

Inhibiteur	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	χ	ΔN
H ₂ L-H	-5.29	-1.33	3.96	3.05	1.98	0.50	3.31	0.93
H ₂ L-Br	-5.37	-1.52	3.85	5.70	1.92	0.51	3.44	0.92

Les résultats obtenus montrent clairement qu'après la protonation, les valeurs de ΔE_{GAP} et celles des moments dipolaires μ subissent une légère augmentation pour les deux inhibiteurs. Suggérant que la forme protonée peut concurrencer la forme neutre pour assurer une bonne adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier au carbone dans le milieu corrosif.

Le pouvoir anticorrosif des inhibiteurs organiques résulte généralement de la formation d'une couche protectrice à la surface du métal due au comportement d'adsorption.

Sur la base des résultats obtenus à partir des expériences électrochimiques et des calculs de chimie quantique, nous avons proposé un schéma d'inhibition qui explique les interactions possibles entre les molécules étudiées et la surface de l'acier au carbone (Figure III.25.)

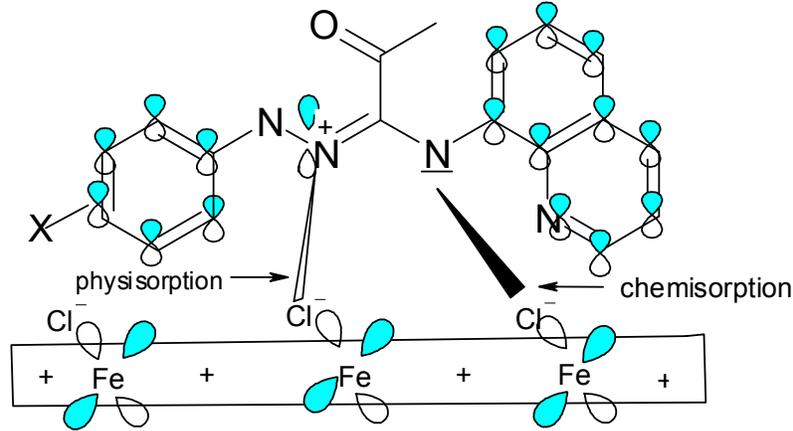
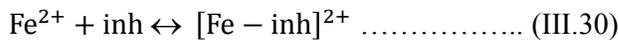
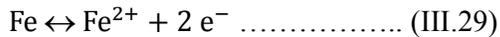


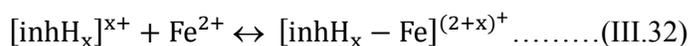
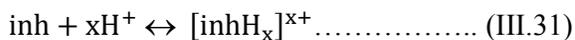
Figure III.25. Schéma représentatif des interactions possibles entre les molécules inhibitrices H₂L-H / H₂L-Br et la surface de l'acier au carbone

Après la dissolution initiale de l'acier au carbone, les molécules inhibitrices tentent de se lier au Fe²⁺ pour former un complexe métal / inhibiteur adsorbé à la surface du métal par liaison électrostatique, empêchant ainsi sa dissolution ultérieure dans la solution acide (physisorption).



Les molécules inhibitrices peuvent facilement être protonées en solution acide. Ces espèces protonées peuvent être adsorbées à la surface du métal par des interactions électrostatiques :

En effet, Il est bien connu qu'en milieu HCl la surface métallique se charge positivement, il s'en suit alors une adsorption des anions chlorures Cl⁻ qui chargent ainsi négativement la surface active du métal (en raison de la force d'attraction entre les ions Cl⁻ et de la charge positive de l'interface acier / acide), ce processus facilite l'adsorption des inhibiteurs protonés sur la surface métallique, par des liaisons électrostatiques (physisorption) [134-136].



Les inhibiteurs peuvent former des liaisons de coordination entre les paires d'électrons libres

des atomes d'oxygène et/ou d'azote dans la structure moléculaire et les orbitales d vacantes du fer (chimisorption). Le processus d'adsorption chimique peut également être dû à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π des cycles aromatiques et les orbitales d vacantes de Fe. [137].

III.4. Les simulations de dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire sont largement utilisées pour étudier les interactions entre les molécules inhibitrices et la surface métallique. Parmi les trois types de surfaces de Fer « Fe (1 1 0), Fe (1 1 1) et Fe (1 0 0) », la première a été choisie à cause de sa forme stable avec une densité tassée comparée aux deux autres. [138, 139]

Les simulations de dynamique moléculaire de l'interaction entre les molécules inhibitrices étudiées et la surface Fe (1 1 0) a été réalisée en utilisant le logiciel « Materiel Studio 7.0 » développé par Accelrys, Inc [140], dans une boîte à trois dimensions ($24.82 \text{ \AA} \times 24.82 \text{ \AA} \times 20.13 \text{ \AA}$) avec des conditions aux limites périodiques pour modéliser la partie représentative de l'interface dépourvue de tous les effets limites arbitraire. Avant la simulation, le plan Fe (1 1 0) a été d'abord clivé du cristal du 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 10 \AA a été construite au dessus du plan Fe (1 1 0). En même temps, les molécules dérivées de quinoléine ont également été construites et optimisées. Finalement l'adsorption des molécules inhibitrices testées sur la surface Fe (1 1 0) a été simulée sous 298 K, Les configurations d'équilibre de l'adsorption des bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br sur la surface Fe (1 1 0) obtenues par les simulations de dynamique moléculaire sont représentées par la figure III.26.

Il est clair que les deux inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br prennent une position plane et parallèle au plan. Ce qui facilite leur adsorption sur la surface de l'acier au carbone en bloquant un maximum de sites et assurer une bonne efficacité inhibitrice.

Les descripteurs obtenus par la simulation de dynamique moléculaire des bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br sur la surface Fe (1 1 0) sont récapitulés dans le tableau III.15.

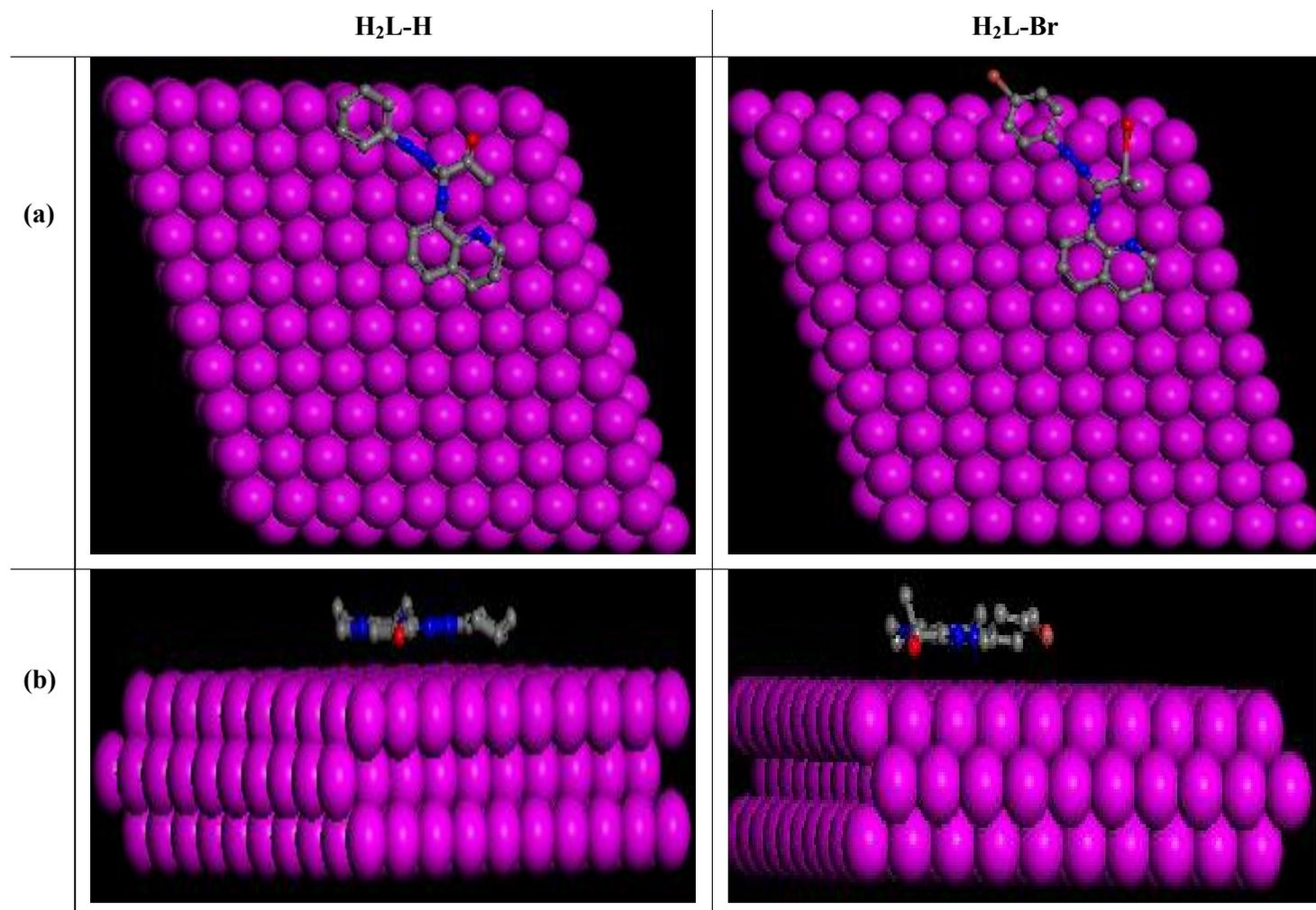


Figure III.26. Les configurations d'équilibre de l'adsorption des bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br sur la surface Fe (1 1 0) obtenues par les simulations de dynamique moléculaire : (a) vue de dessus, (b) vue de côté.

Tableau III.15. Les descripteurs obtenus par la simulation de dynamique moléculaire des bases de Schiff H₂L-H et H₂L-Br sur la surface Fe (1 1 0)

Inhibiteur	E_T (kJ mol ⁻¹)	E_{ads} (kJ mol ⁻¹)	E.A.R (kJ mol ⁻¹)	$E_{déf}$ (kJ mol ⁻¹)	dE_{ads}/dN_i (kJ mol ⁻¹)
H ₂ L-H	-131.24	-138.88	-140.33	1.44	-138.88
H ₂ L-Br	-128.07	-142.95	-143.80	0.85	-142.95

Les paramètres présentés dans le tableau III.15 incluent l'énergie totale de la configuration substrat – adsorbat E_T , énergie d'adsorption rigide E.A.R et l'énergie de déformation E_{def} .

Dans cette étude, l'énergie du substrat (surface du fer) est prise égale à zéro.

L'énergie totale est définie comme la somme des énergies des composants de l'adsorbat.

L'énergie d'adsorption E_{ads} rapporte l'énergie libérée (ou requise) lorsque les composants adsorbés relaxés (dérivés de quinoléine) sont adsorbés sur le substrat. Cette dernière est définie comme la somme de l'énergie d'adsorption rigide E.A.R et de l'énergie de déformation E_{def} des composants de l'adsorbat.

L'énergie d'adsorption rigide E.A.R rapporte l'énergie libérée (ou requise) lorsque les composants adsorbés non relaxés (c'est-à-dire avant l'étape d'optimisation de la géométrie) sont adsorbés sur le substrat.

L'énergie de déformation E_{def} rapporte l'énergie libérée lorsque les composants adsorbés sont relâchés à la surface du substrat.

Le tableau III.15 montre également (dE_{ads}/dN_i) , qui indique l'énergie de configurations substrat – adsorbat où l'un des composants de l'adsorbat a été éliminé.

Il a été rapporté dans la littérature qu'une petite valeur de l'énergie totale signifie la stabilité de la molécule adsorbée [141] et que la valeur négative élevée de l'énergie d'adsorption pendant le processus de simulation fait signe d'une bonne efficacité inhibitrice[142].

D'après le tableau IV.6, les deux composés H₂L-H et H₂L-Br possèdent de grandes valeurs négatives de l'énergie d'adsorption, ceci indique que ces bases de Schiff sont de bons inhibiteurs de corrosion.

L'orbitale d-vacante du fer présente une tendance à obtenir des électrons. Les bases de Schiff, dont il est question dans le présent travail, ont des atomes contenant des paires d'électrons tels que N et O, ce qui permet de fournir des électrons aux orbitales inoccupées du fer, pour former un lien de coordination stable. Par conséquent, les molécules étudiées sont susceptibles de s'adsorber sur la surface de l'acier au carbone et le protéger contre la corrosion.

Références bibliographique

1. M. Al-Noaimi, O.S. Abdel-Rahman, I.I. Fasfous, M. El-khateeb, F.F. Awwadi, I. Warad, *Spectrochim. Acta. Part. A.* 125 (2014) 375–383.
2. D. Jayaperumal, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 478–484.
3. M.S. Shihab, H.H. Al-Doori, *J. Mol. Struc.* 1076 (2014) 658–663.
4. G. Vengatesh, G. Karthik, M. Sundaravadivelu, *Egypt. J. Pet.* 26 (2017) 705-719.
5. D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50-58.
6. A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardas, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2902–2913.
7. H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, R.A. Rikkouh, S. Chafaa, *J. Electroanal. Chem.* 801 (2017) 425-438.
8. E. A. Noor, A. H. Al-Moubaraki, *Int. J. Electrochem. Sci.* 3 (2008) 806-818.
9. P. P. Kumari, P. Shetty, S.A. Rao, *Arabian J. Chem.* 5 (2017) 653-663.
10. A. Yurt, A. Balaban, S.U. Kandemir, G. Bereket, B. Erk, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 420-426.
11. L. Xianghong, X. Xiaoguang, D. Shuduan, D. Guanben, *Corros. Sci.* 87 (2014) 27–39.
12. N. Negma, N. Kandile, E. Badr, M. Mohammed, *Corros. Sci.* 65 (2012) 94–103.
13. N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N. Chihib, S. El Hajjaji, C. Jama, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 330–336.
14. A.A. Al-Amiery, M.H.O. Ahmed, T.A. Abdullahc, T.S Gaazd, A.A.H. Kadhum, *Results. Phys.* 9 (2018) 978–981.
15. A. Ghames, T. Douadi, S. Issaadi, L. Sibous, K. IsmailyAlaoui, M. Taleb, S. Chafaa, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 4867-4897.
16. M. El Achouri, S. Kertit, H.Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M. Infante, K. Elkacemi, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 267–273.
17. F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, *Corros. Sci.* 42 (2000) 929–940.
18. K.R. Ansari, M.A. Quraishi, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2819-2829.
19. S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, C. Penverne, S. Chafaa, *Measurement.* 99 (2017) 53–63.
20. K.F. Khaled, M.A. Amin, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1964–1975.
21. H. Ashassi-Sorkhabi, N. Ghalebsaz-Jeddi, F. Hashemzadeh, H. Jahani, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 3848–3854.
22. M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, M Lagrenée, *Corros. Sci.* 48 (2006) 1279–1291.

23. H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 88 (2014) 234-245.
24. M. Hegazy, A. Badawi, S. Abd El Rehim, W. Kamel, *Corros. Sci.* 69 (2013) 110–122.
25. I.B. Barros, M.A.A. Kappel, P.M. Santos, V.F.V. Junior, E. D'Elia, I.N. Bastos, *Mater. Res.* 19 (2016) 187-194.
26. V. Torres, V. Rayol, M. Magalhães, G. Viana, L. Aguiar, S. Machado, H. Orofino, E. D'Elia, *Corros. Sci.* 79 (2014) 108–118.
27. R.K Gupta, M. Malviya, C. Verma, M.A. Quraishi, *Mater. Chem.Phys.* 198 (2017) 360-373.
28. H.J. Habeeb, H.M. Luaibi, R.M. Dakhil, A.A.H. Kadhum, A.A. Al-Amiery, T.S. Gaaz, *Results. Phys.* 8(2018) 1260–1267.
29. A. Singh, Y. Lin, M.A. Quraishi, L.O. Olasunkanmi, O.E. Fayemi, Y. Sasikumar, B. Ramaganthan, I. Bahadur, I.B. Obot, A.S. Adekunle, et al. *Molecules.* 20 (2015) 15122–15146.
30. C. Verma, A. Singh, G. Pallikonda, M. Chakravarty, M.A. Quraishi, I. Bahadur, E.E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* 209 (2015) 306-319.
31. H.M. Abd El-Lateef, A.M. Abu-Dief, M.A.A. Mohamed, *J. Mol. Struct.* 1130 (2017) 522-542.
32. X. Li, S. Deng and H. Fu, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1529-1536.
33. S. Deng, X. Li, *Corros. Sci.* 55 (2012) 407–415.
34. I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1472–1481.
35. O. Benali, O. Mokhtar, *Arab. J. Chem.* 4 (2011) 443–448.
36. D. Özkır, K. Kayakırılmaz, E. Bayol, A. Gürten, F. Kandemirli, *Corros. Sci.* 56 (2012) 143–152.
37. R. Rajalakshmi, S. Subhashini, S. Leelavathi, R. Femina Mary, *Oriental. J. Chem.* 24 (2008) 1085-1090
38. I.A. Ammar, F.M. El Khorafi, *Mater. Corros.* 24 (1973) 702–707.
39. L.N. Putilova, S.A. Balesin, V.P. Barranik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, New York, 1960.
40. A. Yuce, G. Kardas, *Corros. Sci.* 58 (2012) 86–94.
41. C.Verma, M.A. Quraishi, K. Kluza, M. Makowska-Janusik, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, *Sci. Rep.* 7, 44432; doi: 10.1038/srep44432 (2017).
42. I. Obot, N. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 198–204.

43. M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 47 (2005) 485–505.
44. L. Li, Q. Qu, W. Bai, F. Yang, Y. Chen, S. Zhang, Z. Ding, *Corros. Sci.* 59 (2012) 249–257.
45. O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 769–778.
46. L.O. Riggs, R.M. Hurd, *CORROSION.* 23(1967) 252-260.
47. X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corros. Sci.* 53 (2011) 302–309.
48. R. Solmaz, G. Kardas, M. Culha, B. Yazıcı, M. Erbil, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5941–5952.
49. S. Deng, X. Li, H. Fu, *Corros. Sci.* 53 (2011) 822–828.
50. M. Abdallah, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2705–2716.
51. M. Yadav, R.R. Sinha, T.K. Sarkar, I. Bahadur, E.E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* 212 (2015) 686–698.
52. M.M. Solomon, S.A. Umoren, *J. Colloid Interface. Sci.* 462 (2016) 29–41.
53. S.A. Soliman, M.S. Metwally, S.R. Selim, M.A. Bedair, M.A. Abbas, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 4311–4320.
54. M. Bouklah, B. Hammouti, M. Lagrenée, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2831–2842.
55. D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, *Corros. Sci.* 94 (2015) 21-37.
56. F.A. Azeez, O.A. Al-Rashed, A.A. Nazeer, *J. Mol. Liq.* 265 (2018) 654–663.
57. I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *J. Solid. State. Electrochem.* 14 (2010) 2095–2105.
58. A.K. Singh, S.K. Shukla, M. Singh, M. A. Quraishi, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 68-76.
59. N. D. Gowraraju, S. Jagadeesan, K. Ayyasamy, L. O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, S. Chitra, *J. Mol. Liq.* 232 (2017) 9-19.
60. H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 154–164.
61. H. Jafari, K. Sayin, *J. Taiwan. Inst. Chem. E.* 64 (2016) 314-324.
62. H. Heydari, M. Talebian, Z. Salarvand, K. Raeissi, M. Bagheri, M.A. Golozar, *J. Mol. Liq.* 254 (2018) 177–187.
63. A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33–58.
64. N.D. Gowraraju, S. Jagadeesan, K. Ayyasamy, L.O Olasunkanmi, E.E. Ebenso, S. Chitra, *J. Mol. Liq.* 232 (2017) 9–19.
65. R. Domga, M. Harouna, C. Tcheka, J.B. Tchatchueng, A. Tsafam, Domga; N.K. Dama, D. Dikdim, *Chem. J.* 1 (2015) 172–181.
66. K. Khaled, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2905–2916.
67. G. Gece, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981–2992.

68. B. Levich, L. Landau. *Acta Physicochimica. URSS*, 17(1942) 42-54.
69. B. Levich. *Acta Physicochimica .URSS*, 19 (1944) 133-138.
70. M. Duprat, N. Bui, F. Dabosi, *J. Appl. Electrochem.* 8 (1978) 455-465.
71. L. Bousselmi, E. Triki, *J. Soc. Chim. Tunis.* 3 (1995) 709-726.
72. G. Kear, B. Barker, K. Stokes, F. Walsh, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 1889–1898.
73. A. Ettaqi, A. Irhzo, R. Drissi Daoudi, M. Zertoubi, *Afrique. Sci.* 1 (2005) 31 – 53.
74. M.V. Azghandi, A. Davoodi, G.A. Farzi, A. Kosari, *Corros. Sci.* 64 (2012) 44–54.
75. H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1828–1835.
76. H. Ashassi-Sorkhabi, E. Asghari, *Electrochim. Acta.* 54 (2008) 162–167.
77. Y. Chen, W. Jepson, *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 4453–4464.
78. X. Jiang, Y. Zheng, W. Ke, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2636–2658.
79. T. Douadi, H. Hamani, D. Daoud, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* 71 (2017) 388–404.
80. A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, H. Moradi, *Corros. Sci.* 78 (2014) 138–150.
81. A. Singh, M. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 152–160.
82. G. Bahlakeh, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, *J. Mol. Liq.* 248 (2017) 854-870.
83. S.A. Umoren, E.E. Ebenso, *Pigme. Resin Technol.* 37 (2008) 173–182.
84. V.S. Priya, C.U. Rani, S. Velrani, *Surf. Rev. Lett.* 25 (2018) 1850050 (9 pages).
85. S.A. Umoren, U.F. Ekanem, *Chem. Eng. Commun.* 197 (2010) 1339–1356.
86. A. Khadraoui, A. Khelifa, K. Hachama, R. Mehdaoui, *J. Mol. Liq.* 214 (2016) 293–297.
87. F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, M. Lagrenee, *J. App. Electrochem.* 32 (2002) 671–678.
88. K. Aramaki, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1896-1901
89. K. Ramya, R. Mohan, K.K. Anupama, A. Joseph, *Mater. Chem. Phys.* 149-150 (2015) 632–647.
90. M. Mobin, S. Zehra, M. Parveen, *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 598–607.
91. A.A. Farag, M.A. Hegazy, *Corros. Sci.* 74 (2013) 168–177.
92. H. Gao, Q. Li, Y. Dai, F. Luo, H.X. Zhang, *Corros. Sci.* 53 (2011) 4093–4101.
93. K.E. Heusler, G.H. Carlege, *J. Electrochem. Soc* 108 (1961) 732-740.
94. F. Bentiss, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenee, *J. appl. Electrochem.* 39 (2009) 1399-1407.
95. E.E. Ebenso, *Mater. Chem. Phys.* 79 (2003) 58-70.
96. A. Khamis, M.M. Saleh, M.I. Awad, B.E. El-Anadouli, *J. Adv. Res.* 5 (2014) 637-646.

97. I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Int. J. Electrochem. Sci.* 4 (2009) 1277 – 1288.
98. D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013) 855-866.
99. M. Merzougui, K. Ouari, J. Weiss, *J. Mol. Struc.* 1120 (2016) 239-244.
100. M. Shabbir, Z. Akhter, I. Ahmad, S. Ahmed, M. Bolte, H. Ismail, B. Mirza, *Inorg. Chim. Acta.* 463 (2017) 102-111.
101. P.S. Salve, S.G. Alegaon, D. Sriram, *Bioorg. Med. Chem.* 27 (2017) 1859-1866.
102. A. Pandey, C. Verma, B. Singh, E.E. Ebenso, *J. Mol. Struc.* 1155 (2018)110-122.
103. L.O. Olasunkanmi, M.F. Sebona, E.E. Ebenso, *J. Mol. Struc.* 1149 (2017) 549-559.
104. Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, N. Al Himidi, H. Hannache, *Mater. Chem. Phys.* 105 (2007) 1-5.
105. S. Alaa, *Spectrochim. Acta.* 58 (2002) 1831-1837.
106. J. Anaconda, T. Martell, I. Sanchez, *J. Chin. Chem. Soc.* 50 (2005) 375-378.
107. H.El Sayed, A. ElNemr, S. A. Esawy, S. Ragab, *Electrochim.Acta*, 51 (2006) 3957-3968.
108. Z Faska, M Znini, L Majidi, *Int. J. Innov. App. Stud.* 22 (2018) 123-134.
109. P Zhao, Q Liang, Y Li, *App. Surf. Sci.* 252 (2005) 1596-1607.
110. Ju, ZP Kai, Y Li, *Corros. Sci.* 50 (2008) 865-871.
111. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 785.
112. S. Zhang, W. Lei, M. Xia, F. Wang, *J. Mol. Struct.*732 (2005)175-182.
113. M.B. Cisse, B. Zerga, F. El Kalai, M. Ebn Touhami, M. Sfaira, M. Taleb, B. Hammouti, N. Benchat, S. El kadiri, A.T. Benjelloun, *Surf. Rev. Lett.* 18 (2011) 303-313.
114. G. Gece. *Corros. Sci.* 53 (2011) 3873-3898.
115. K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* 4 (1952) 722.
116. G. Gao, C. Liang, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4554-4559.
117. A.M. Al-Sabagh, N.Gh. Kandile, N. M. Nasser, M. R. Mishrif , A. E. El-Tabey, *Egypt. J. Pet.* 22 (2013) 351-365.
118. I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 657-660.
119. D. Yadav, B. Maiti, M. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3586–3598.
120. S. Martinez, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 97–102.
121. F. Zhang, Y. Tang , Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, *Corros. Sci.* 61 (2012) 1–9.
122. 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.

123. A. H. Al Hamzi, H. Zarrok, A. Zarrouk, R. Salghi, B. Hammouti, S. S. Al-Deyab, M. Bouachrine, A. Amine, F. Guenoun, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 2586 – 2605
124. C.B. Verma, M.A. Quraishi, A. Singh, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* 49 (2015) 229-239.
125. M.K. Awad, M. R. Mustafa, M. M. Abo Elnga, *J. Mol Struct: THEOCHEM.* 959 (2010) 66–74.
126. M. Masoud, M. Awad, M. Shaker, M. El-Tahawy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2387–2396.
127. M. Quraishi, R. Sardar, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 425–431.
128. K. Ramya, R. Mohan, A. Joseph, *J. Taiwan. Inst. Chem.* 45 (2014) 3021–3032.
129. I. Lukovits, I. Bako, A. Shaban, E. Kalman, *Electrochim. Acta.*, 43 (1998) 131.
130. M. Mahdavian, A.R. Tehrani-Bagha, E. Alibakhshi, S. Ashhari, M.J. Palimi, S. Farashi, S. Javadian, F. Ektefa, *Corros. Sci.* 137 (2018) 62-75.
131. Ş. Erdoğan, Z.S. Safi, S. Kaya, D.Ö. Işın, L. Guo, C. Kaya, *J. Mol. Struct.* 1134 (2017) 751-761.
132. S. Xia, M. Qiu, L. Yu, F. Liu, H. Zhao, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2021-2029.
133. A.Y. Musa, A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, A. B. Rahoma, H. Mesmari, *J. Mol. Struct.* 969 (2010) 233-237.
134. L.O. Olasunkanmi, M.M. Kabanda, E. E. Ebenso, *Physica. E.* 76 (2016) 109-126.
135. R. Solmaz, E. Altunbas, G. Kardas, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 47 (2011) 264-271.
136. P. P. Kumari, P. Shetty and S. A. Rao, *Arabian J. Chem.* 5 (2017) 653-663.
137. P. P. Kumari, S. A. Rao, P. Shetty, *Procedia. Mater. Sci.* 5 (2014) 499-507.
138. J. Zhou, S. Chen, L. Zhang, Y. Feng, H. Zhai, *J. Electroanal. Chem.* 612 (2008) 257-268.
139. K.F. Khaled, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 3484-3492
140. Materials Studio, version 7.0, Accelrys Inc., San Diego, USA, 2013.
141. F. El-Hajjaji, M. Messali, A. Aljuhani, M. R. Aouad, B. Hammouti, M.E. Belghiti, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, *J. Mol. Liq.* 249 (2018) 997–1008.
142. A.Y. Musa, R.T.T. Jalgham, A.B. Mohamad, *Corros. Sci.* 56 (2012) 176–183.

Chapitre IV

**Etude de l'inhibition de la corrosion
de l'acier au carbone dans le milieu
HCl 1M par les bases de Schiff
dérivées de diphényl diamino sulfide
L1 et L2**

IV. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M par les bases de Schiff dérivées de diphényl diamino sulfide L1 et L2

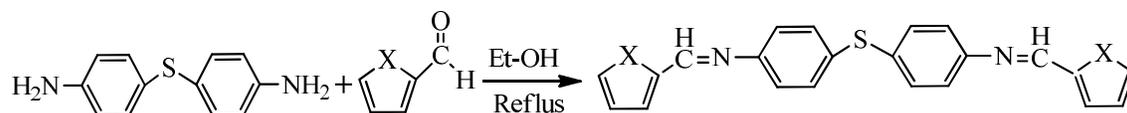
IV.1. Caractérisation des bases de Schiff dérivées de diphényl diamino sulfide L1 et L2

En effet, des études dans le domaine de la corrosion ont bien confirmé l'importance de l'existence d'hétéroatomes, en particulier l'oxygène et l'azote, dans la structure des inhibiteurs de la corrosion des métaux en milieux acides [1, 2].

Nous avons rapporté, lors de la recherche entreprise dans notre laboratoire plusieurs inhibiteurs de la corrosion de l'acier en milieu acide [3-5].

La technique la plus couramment utilisée pour la synthèse des composés à base de Schiff consiste à mettre en contact des quantités stœchiométriques d'une amine primaire et d'un aldéhyde.

La synthèse des deux produits a été réalisée dans notre laboratoire, sous agitation et reflux selon la méthode décrite par Mesbah et col, [6].



X: NH → {4,4'-Bis (pyrrole-2-carboxaldehyde) diphenyl diimino sulfide} (**L1**)

X: S → {4, 4'-Bis (thiophene-2-carboxaldehyde) diphenyl diimino sulfide} (**L2**)

Figure IV.1. Procédure générale de la synthèse des produits L1 et L2

Les structures des deux produits L1 et L2 ont été caractérisées par analyse élémentaire, spectroscopie infrarouge FT-IR et résonance magnétique nucléaire de proton.

(L1) Analyse élémentaire pour $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$. Calculée: C= 71.31%; H= 4.91%; N= 15.1%; S= 8.65%. Trouvée: C= 71.34%; H= 4.75%; N= 15.34%; S, 8.35%; Rendement = 83.12%; $T_f = 192$ °C; FT-IR: $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1612 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{S}-\text{C}) = 730 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1551 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}} = 3114 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}-\text{N}-\text{C}) = 1079 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{N}-\text{H}) = 3429 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{as,s}} = 2960-2840 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.68 \text{ ppm}$ (s, 2H, CH=N), $\delta = 6.42-7.89 \text{ ppm}$ (m, 14H, Ar-H), $\delta = 10.06 \text{ ppm}$ (s, 2H, N-H).

(L2) Analyse élémentaire pour $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_3$. Calculée: C= 65.30 %; H= 3.99%; N= 7.52%; S=23.77%. Trouvée: C= 65.45%; H= 4.08%; N= 7.19%; S, 23.36%; Rendement = 83.14%; $T_f = 164$ °C; FT-IR: $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1615 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{S}-\text{C}) = 699 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1571 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Ar}} = 3074 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}-\text{S}-\text{C}) = 847 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{as,s}} = (2940 \text{ to } 2886) \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.68 \text{ ppm}$ (s, 2H, CH=N), $\delta = 6.42-7.89 \text{ ppm}$ (m, 14H, Ar-H).

IV.2. Etude du pouvoir anticorrosif des bases de Schiff dérivées de diphényl diamino sulfide L1 et L2 sur l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M.

IV.2.1. La gravimétrie

IV.2.1.1. Effet de la concentration

Après avoir été nettoyés et exactement pesés à l'aide d'une balance de précision ± 0.1 mg, les échantillons en acier ont été immergés dans la solution agressive HCl 1M en état aéré sans et avec addition de différentes concentrations des composés étudiés (L1 et L2) pendant 24h d'immersion à température ambiante. Après l'expiration de la période, les échantillons ont été sortis, complètement rincés avec de l'eau distillée, séchés et encore exactement pesés. Les expériences ont été effectuées en triple.

La vitesse de corrosion C_R ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) et l'efficacité inhibitrice E_W (%) obtenues à partir des testes gravimétriques ont été calculés en utilisant les équations suivantes [7] et sont récapitulées dans le tableau IV.1.

$$C_{RW} = \frac{\Delta W}{St} = \frac{W_1 - W_2}{St} \dots\dots\dots (IV.1)$$

$$E_W = \left(\frac{C_R^\circ - C_R}{C_R^\circ} \right) \times 100 \dots\dots\dots (IV.2)$$

Où W_1 et W_2 sont les moyennes pesées des échantillons avant et après immersion, respectivement. ΔW étant la perte de masse exprimée en mg, t le temps de la mesure en heure et, S la surface de l'échantillon en cm^2 . C_R° et C_R sont respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

Tableau IV.1. Les paramètres de corrosion de l'acier et efficacités inhibitrices à différentes concentrations des composés L1 et L2 dans la solution HCl 1M obtenus par la méthode de perte de masse à 25 °C.

Inhibiteur	C(M)	ΔW (g)	C_{RW} ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	E_W (%)
	Blanc	0.1038	0.2295	-
L1	1×10^{-4}	0.0437	0.0966	57.90
	5×10^{-4}	0.0336	0.0743	67.62
	1×10^{-3}	0.0104	0.0230	89.97
	5×10^{-3}	0.0086	0.0190	91.93
L2	1×10^{-4}	0.0497	0.1099	52.11
	5×10^{-4}	0.0245	0.0541	76.42
	1×10^{-3}	0.0144	0.0318	86.14
	5×10^{-3}	0.0107	0.0236	89.71

On peut observer une diminution de perte de masse et de la vitesse de corrosion, accompagnée par une augmentation de l'efficacité inhibitrice en augmentant la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale égale à 91,93% et 89.71% pour L1 et L2, respectivement à $5 \times 10^{-3} M$.

Sans inhibiteur, la vitesse de la corrosion est égale à $0.2295 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ et en présence de $5 \times 10^{-3} M$ d'inhibiteur, les valeurs vitesse de corrosion sont réduites à 0.0190 et 0.0236 $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ pour le L1 et le L2, respectivement. Dans ce cas la vitesse de corrosion d'inhibiteurs examinés suit l'ordre : $C_{RW} (L1) < C_{RW} (L2)$, cette différence peut être due à la géométrie moléculaire des inhibiteurs. Les molécules qui contiennent en même temps l'azote et le soufre dans leurs structures, fournissent une excellente inhibition comparées aux composés qui contiennent seulement le soufre ou l'azote [8].

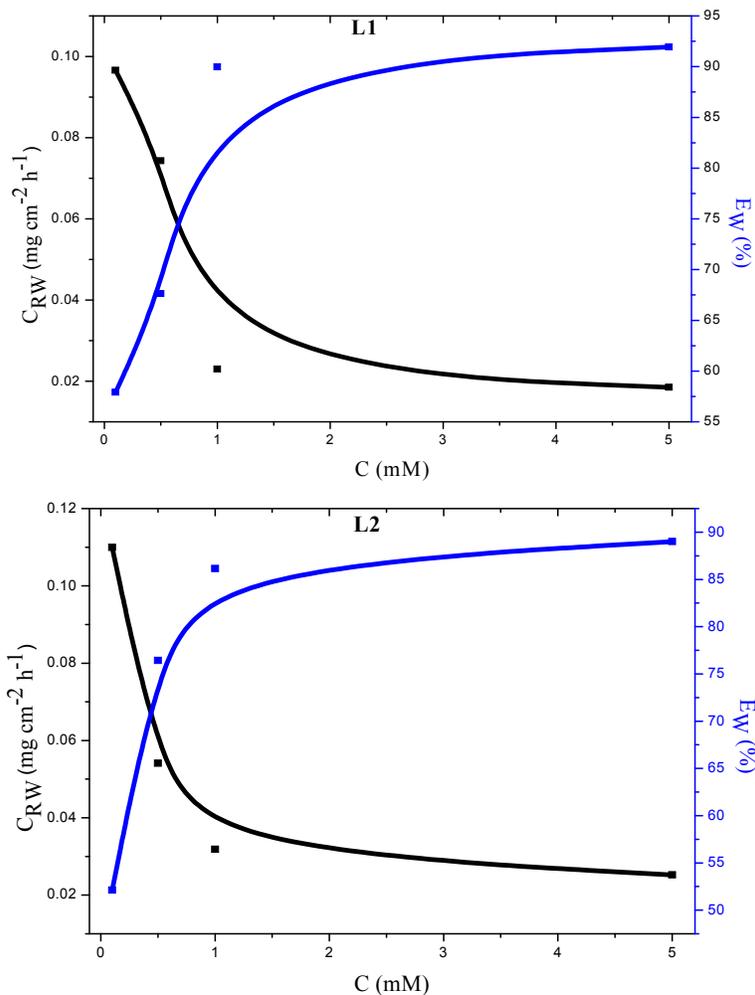


Figure IV.2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier et de l'efficacité inhibitrice calculées par la méthode de perte de masse en fonction des concentrations des inhibiteurs L1 et L2 dans la solution HCl 1M à 25 °C.

IV.2.1.2. Effet du temps d'immersion

Le temps d'immersion est un des facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion de l'acier, il permet d'avoir des notions importantes sur la stabilité de la couche protectrice formé lors du phénomène d'inhibition. Pour cela, nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier à savoir 16h, 24h, 48h et 72h en milieu HCL 1M par la méthode de perte de masse (tableau IV.2.). Les échantillons en acier ont été bien traités avant d'être immergés dans la solution corrosive sans et avec addition de $5 \times 10^{-3}M$ des produits L1-L2, à température ambiante

Tableau IV.2. Les paramètres de corrosion de l'acier et efficacités inhibitrices sans et avec addition de $5 \times 10^{-3} M$ des composés L1 et L2 dans la solution HCl 1M obtenus par la méthode de perte de masse à 25 °C et à différents temps d'immersion.

C(M)	t (h)	ΔW (g)	C_{RW} ($mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$)	E_W (%)
HCl	16	0.0563	0.1867	/
	24	0.1038	0.2295	/
	48	0.2286	0.3120	/
	72	0.3420	0.3112	/
L1	16	0.0068	0.0225	87.94
	24	0.0086	0.0190	91.93
	48	0.0120	0.0132	95.76
	72	0.0178	0.0131	95.79
L2	16	0.0076	0.0252	86.50
	24	0.0107	0.0236	89.71
	48	0.0144	0.0159	94.90
	72	0.0153	0.0112	96.40

L'analyse des résultats montre clairement que la perte de masse en fonction du temps d'immersion en présence d'inhibiteur est plus faible qu'en absence d'inhibiteur.

L'observation du tableau IV.2, montre que la prolongation du temps d'immersion assure un bon recouvrement de la surface métallique par les molécules inhibitrices [9].

L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du temps d'immersion pour atteindre des valeurs égales à 95.79% et 96.40% pour L1 et L2, respectivement à 72h. Ce qui indique la stabilité des deux produits testés.

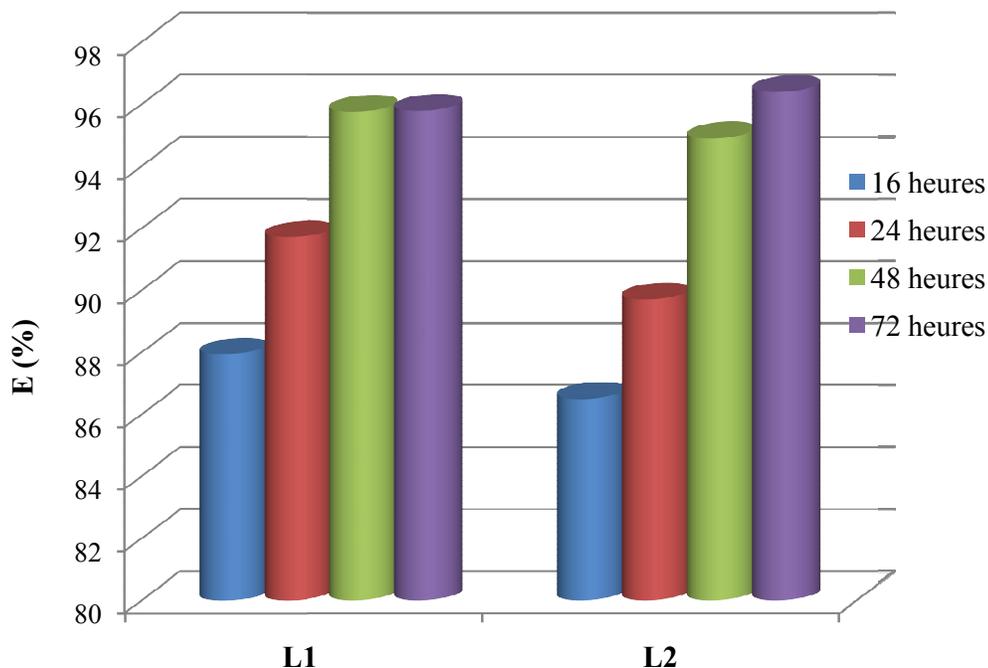


Figure IV.3. Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de 5×10^{-3} M des inhibiteurs L1 et L2, à 25 °C.

IV.2.1.3. Effet de la température

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans un milieu corrosif. Elle peut modifier l'interaction métal-inhibiteur dans un milieu donné. L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs organiques, notamment en milieu acide, a fait l'objet de plusieurs articles [10-15].

Lors de décapages et détartrages à haute température et pour enlever les produits de corrosion sur les installations métalliques, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger ces dernières face aux attaques acides. L'effet de la température sur la corrosion de l'acier après immersion de 24 h, dans du milieu HCl à 1 M avec et sans addition de 5×10^{-3} M de L1 et L2 dans un intervalle de température allant de 25 à 55 °C, est reflété par les paramètres indiqués dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Les paramètres de corrosion de l'acier et efficacités inhibitrices obtenus par la méthode de perte de masse, après 24h d'immersion dans la solution HCl 1M sans et avec addition de 5×10^{-3} M des composés L1 et L2 à différentes températures.

Blanc			L1			L2		
T (°C)	ΔW (g)	C_{RW} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	ΔW (g)	C_{RW} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	E_W (%)	ΔW (g)	C_{RW} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	E_W (%)
25	0.1038	0.2295	0.0086	0.0190	91.93	0.0107	0.0236	89.71
35	0.2320	0.6334	0.0146	0.0398	93.71	0.0139	0.0379	94.01
45	0.6273	1.7127	0.0253	0.0690	95.97	0.0190	0.0518	96.97
55	0.7184	1.9615	0.1007	0.2749	85.98	0.0292	0.0797	95.93

On peut observer que la perte de masse et la vitesse de corrosion augmentent avec l'augmentation de la température. Ce phénomène s'explique par le fait que les processus anodiques et cathodiques (oxydation des composants en acier et réduction des protons en milieu acide) sont activés thermiquement. Cependant, l'efficacité inhibitrice se stabilise pour les deux composés étudiés; cela peut être dû aux interactions spécifiques entre les molécules inhibitrices et la surface du métal. L'augmentation du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température peut être due au changement de la nature de l'adsorption : à des faibles températures, l'inhibiteur est adsorbé physiquement tandis que la chimisorption est favorisée à haute température. [16].

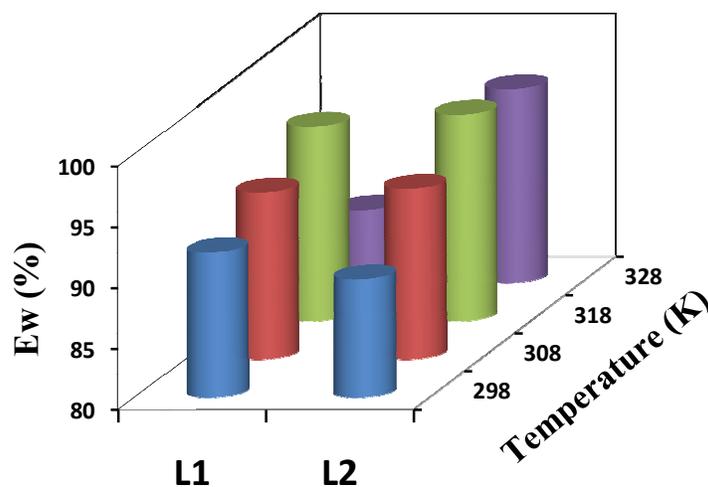


Figure IV.4. Evolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence de 5×10^{-3} M des inhibiteurs L1 et L2, à différentes températures.

IV.2.2. Les courbes de polarisation

L'évaluation de l'efficacité inhibitrice déterminée par la perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète pour étudier le processus de corrosion.

IV.2.2.1. Effet de la concentration

Les courbes de polarisation sont obtenues en mode potentiodynamique, après 30 min d'immersion de l'électrode dans l'électrolyte agressif HCl 1M sans et avec l'ajout de différentes concentrations des inhibiteurs L1 et L2, à température ambiante, à une vitesse de balayage égale à 0,5 mV/s dans l'intervalle allant (de -800 à -200) mV/ECS

La figure IV.4 présente l'évolution du potentiel en fonction du temps, pour des solutions HCl 1M seul et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs L1 et L2 à 25 °C.

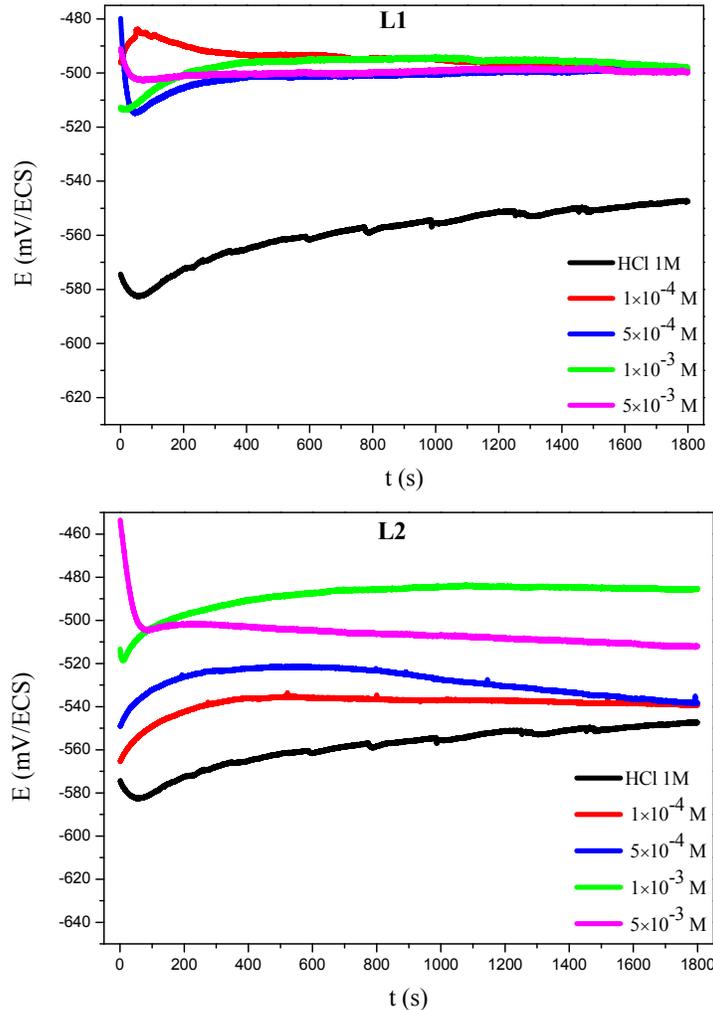


Figure IV.5. Potentiel en circuit ouvert OCP de l'acier sans et avec l'addition de différentes concentrations des composés L1 et L2 à 25 °C

L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'électrode avec formation de produits de corrosion.

On remarque que les deux inhibiteurs déplacent le potentiel vers le sens positif par rapport à celui de l'HCl seul.

La stabilité du potentiel libre est atteinte après 400 s d'immersion, pour tous les essais réalisés sans et avec addition d'inhibiteur.

Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteurs L1 et L2, à 25 °C sont représentées par la figure IV.6.

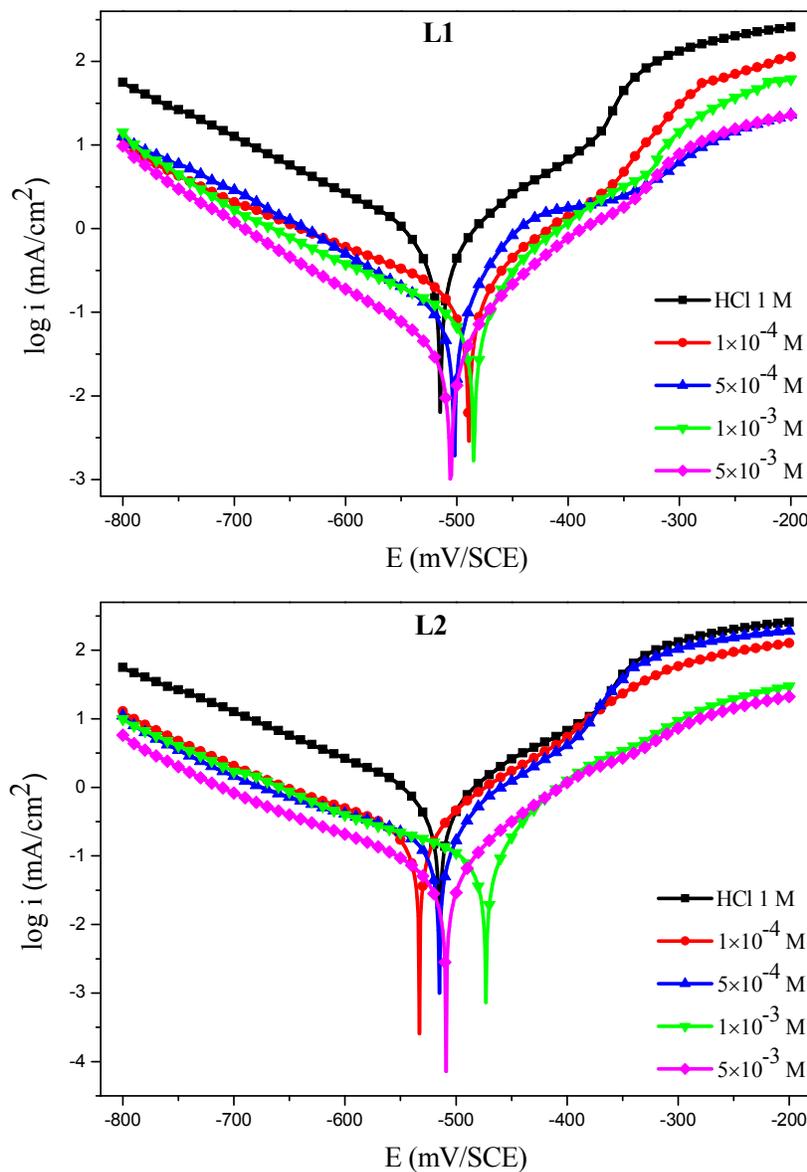


Figure IV.6. Courbes de polarisation de l'acier dans la solution HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs L1 et L2, à 25 °C

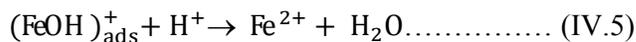
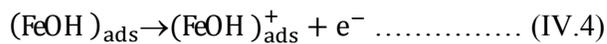
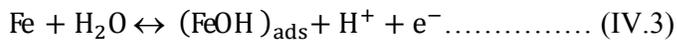
On remarque que l'addition des composés étudiés diminue les densités de courant anodique et cathodique.

L'évolution des courbes de polarisation en fonction de la concentration des inhibiteurs est presque identique. On remarque un abaissement remarquable des courants cathodiques et anodiques.

Dans le domaine cathodique, l'ajout des inhibiteurs L1 et L2 induit une diminution importante du courant partiel cathodique indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure [17, 18].

Dans le domaine anodique, la présence des inhibiteurs L1 et L2 en milieu HCl 1M se traduit également par une diminution des densités de courant anodique. De plus, nous constatons d'après la figure IV.6 que la densité de courant anodique augmente avec le potentiel anodique appliqué (valeur estimée vers -350 mV/ECS), la densité de courant anodique croît rapidement et l'acier se dissout avec une pente égale à β_{a_2} , dans la région des surtensions appliquée. Ce comportement a été largement documenté dans le cas du fer dans les solutions d'acide chlorhydrique [19-21].

La croissance rapide du courant anodique, dans ce domaine de potentiel, est attribuée à la désorption des molécules inhibitrices adsorbées à la surface du métal. Ceci indique clairement que le mode d'inhibition des inhibiteurs étudiés dépend du potentiel d'électrode. Dans ce cas, la vitesse de dissolution est accélérée par les ions OH^- , selon le mécanisme suivant [22, 23] :



Le tableau IV.4 rassemble les valeurs associées aux paramètres électrochimiques déterminées à partir de ces courbes de polarisation ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion définie comme: [24]

$$E_p = \left(\frac{i_{\text{corr}}^\circ - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^\circ} \right) \times 100 \dots\dots\dots (\text{IV.6})$$

Où i_{corr}° et i_{corr} sont les valeurs des densités de courant de corrosion de l'acier déterminées après son immersion en milieu acide sans et avec addition de l'inhibiteur, respectivement.

Tableau IV.4. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans la solution HCl 1M obtenus par les courbes de polarisation avant et après addition de différentes concentrations des composés L1 et L2 à 25 °C.

Inhibiteur	C(M)	$-E_{\text{corr}}$ (mV /ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	C_{RP} (mm/Y)	θ	E_p (%)
	Blanc	514.7	0.7042	114.2	148.8	8.237	-	-
L1	1×10^{-4}	489.2	0.1585	84.8	189	1.853	0.7749	77.49
	5×10^{-4}	502.3	0.0913	52.2	135	1.067	0.8703	87.03
	1×10^{-3}	484.7	0.0857	62.5	179.2	1.002	0.8783	87.83
	5×10^{-3}	505.6	0.0389	74.5	137.8	0.496	0.9447	94.47
L2	1×10^{-4}	532.9	0.2145	88.6	185.7	2.508	0.6953	69.53
	5×10^{-4}	487.3	0.1526	85.9	196.7	1.996	0.7575	75.75
	1×10^{-3}	473.1	0.0954	62.1	211.5	1.116	0.8645	86.45
	5×10^{-3}	509.1	0.0642	85	178.5	0.751	0.9094	90.94

Il semble clair que les densités de courant de corrosion i_{corr} diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît. Il en est de même pour les vitesses de corrosion.

L'addition des inhibiteurs L1 et L2 modifie légèrement le potentiel de corrosion et se déplace vers les valeurs positives mais la différence de potentiel de corrosion E_{corr} de la solution inhibée par rapport à la solution sans inhibiteur n'est pas supérieure à ± 85 mV/ECS. Donc les deux produits peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes en milieu acide chlorhydrique avec une prédominance anodique. [25, 26]

L'efficacité inhibitrice E_p (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint des valeurs maximales de 94,47% et 90.94% à 5×10^{-3} M pour L1 et L2, respectivement.

Les deux inhibiteurs assurent la protection de l'acier et diminuent sa vitesse de corrosion en s'adsorbant sur la surface métallique.

IV.2.2.2. Effet de la température

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit, en fait, des changements sur l'action des inhibiteurs.

Il a été prouvé, qu'avec l'augmentation de la température, peu de molécules gardent leurs pouvoirs inhibiteurs comme elles le sont à basse température [27-29].

Pour déterminer l'effet de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur des composés organique étudié (L1 et L2) sur la corrosion de l'acier, nous avons effectué une étude à différentes températures (25°C, 35°C, 45°C et 55°C) à l'aide des mesures potentiodynamique. La figure IV.7 illustre les courbes obtenues.

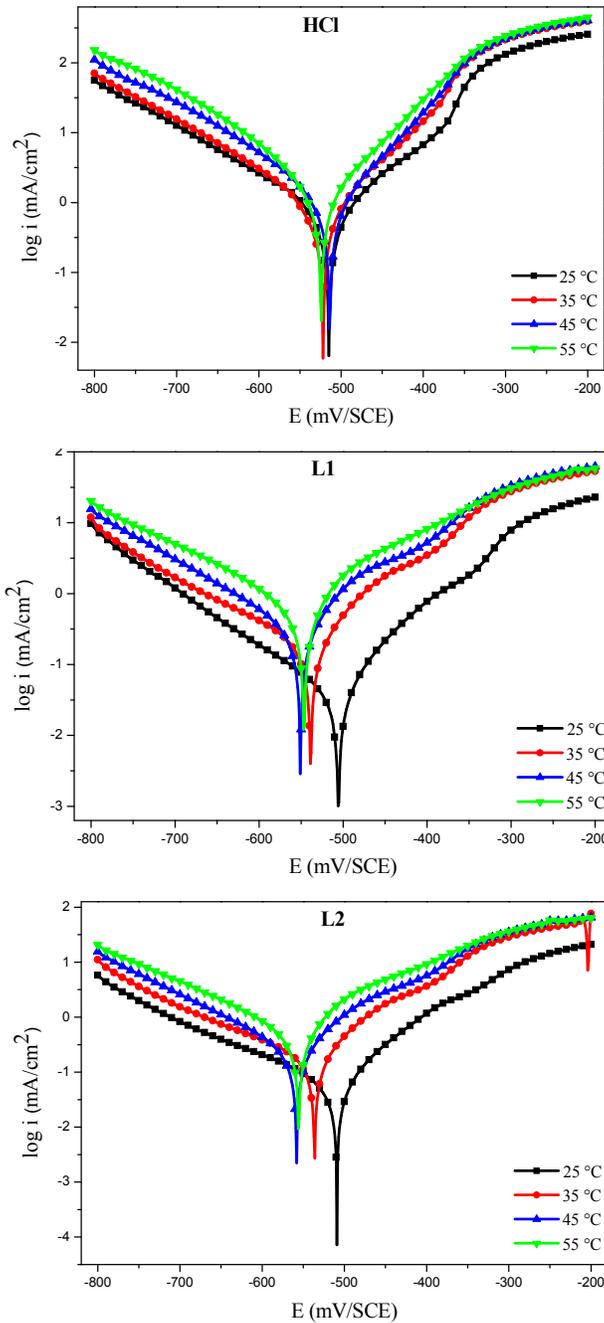


Figure IV.7. Courbes de polarisation de l'acier dans la solution HCl 1M sans et avec addition de 5×10^{-3} M des inhibiteurs L1 et L2 à différentes températures.

L'augmentation des densités de courant anodique et cathodique avec la température confirme l'augmentation des cinétiques de corrosion de l'acier avec ce paramètre.

Les courbes dans la partie cathodique sont presque parallèles, indiquant que la réaction de réduction des H^+ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme dans tout le domaine de température étudié.

Le potentiel de corrosion se déplace vers les valeurs négatives en absence et en présence des inhibiteurs L1 et L2.

Les valeurs électrochimiques ainsi que celle des efficacités inhibitrices associées à ces mesures sont assemblées dans les tableaux IV.5 et IV.6.

Il est clair que la densité de courant et la vitesse de corrosion augmentent avec l'accroissement de la température que l'on soit ou non en présence d'inhibiteur dans la solution agressive.

L'efficacité inhibitrice $E_p(\%)$ augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur et diminue avec l'augmentation de la température. Cette diminution peut être due aux interactions physiques de type Van Der Waals qui se traduit par une adsorption plus sensible des molécules inhibitrices à la surface métallique. [30, 31] Ce type d'effet est généralement attribué à l'énergie cinétique accrue des molécules inhibitrices à une température élevée, ce qui diminue les interactions attractives entre l'inhibiteur et la surface métallique [32, 33]. De plus, en solution acide (HCl 1 M), une augmentation de la température peut provoquer un réarrangement moléculaire, une fragmentation et éventuellement une attaque chimique rapide, qui ont également un impact négatif sur les interactions métal-inhibiteur

Les résultats obtenus sont mieux illustrés par la figure IV.8 qui représente la variation de la densité de courant en fonction de la température pour les différentes concentrations en inhibiteurs L1 et L2

Tableau IV.5. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans la solution HCl 1M obtenus par les courbes de polarisation avant et après addition de 5×10^{-3} M du composé L1 à différentes températures.

T (°C)	C (M)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	β_a (mV/de)	$-\beta_c$ (mV/dec)	C_{RP} (mm/Y)	E_p (%)
25	Blanc	0.7042	514.7	114.2	148.8	8.237	-
	1×10^{-4}	0.1585	489.2	84.8	189.0	1.853	77.49
	5×10^{-4}	0.0913	502.5	52.2	135.0	1.067	87.03
	1×10^{-3}	0.0857	484.7	62.5	179.2	1.002	87.83
	5×10^{-3}	0.0389	505.6	74.5	137.8	0.496	94.47
35	Blanc	0.7996	521.9	101.4	133.8	9.351	-
	1×10^{-4}	0.2923	555.2	85.3	146.1	3.419	63.44
	5×10^{-4}	0.2591	549.1	84.1	164.6	3.030	67.59
	1×10^{-3}	0.2267	544.5	81.3	142.6	2.652	71.64
	5×10^{-3}	0.1693	538.7	79.8	156.9	1.980	78.82
45	Blanc	1.0704	513.7	95.1	125.3	12.51	-
	1×10^{-4}	0.3961	562.9	83.6	132.8	4.632	62.99
	5×10^{-4}	0.3500	559.5	87.4	124.4	4.093	67.30
	1×10^{-3}	0.3271	567.8	89.2	118.5	3.826	69.44
	5×10^{-3}	0.2369	550.8	73.5	121.2	2.770	77.86
55	Blanc	1.4077	524.3	99.9	108.5	16.46	-
	1×10^{-4}	0.8760	532.7	124.1	104.3	10.24	37.77
	5×10^{-4}	0.7306	541.9	106.1	108	8.544	48.09
	1×10^{-3}	0.4459	546.4	88.8	109.5	5.215	68.32
	5×10^{-3}	0.4241	546.5	73.8	121.3	4.961	69.87

Tableau IV.6. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans la solution HCl 1M obtenus par les courbes de polarisation avant et après addition de 5×10^{-3} M du composé L2 à différentes températures.

T (°C)	C (M)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	β_a (mV/de)	$-\beta_c$ (mV/dec)	C_{RP} (mm/Y)	E_p (%)
25	Blanc	0.7042	514.7	114.2	148.8	8.237	-
	1×10^{-4}	0.2145	532.9	88.6	185.7	2.508	69.53
	5×10^{-4}	0.1707	515.1	69.7	221.1	1.996	75.75
	1×10^{-3}	0.0954	473.1	62.1	211.5	1.116	86.45
	5×10^{-3}	0.0642	509.1	85.0	178.5	0.751	90.94
35	Blanc	0.7996	521.9	101.4	133.8	9.351	-
	1×10^{-4}	0.2881	535.9	77.3	146.9	3.369	63.96
	5×10^{-4}	0.2207	534.0	76.6	154.1	2.851	72.39
	1×10^{-3}	0.1952	541.6	98.2	170.6	2.283	75.58
	5×10^{-3}	0.1649	536.2	79.2	172.3	1.929	79.37
45	Blanc	1.0704	513.7	95.1	125.3	12.51	-
	1×10^{-4}	0.3721	546.1	67.2	131.7	4.352	65.23
	5×10^{-4}	0.3527	555.1	81.1	156.4	4.125	67.04
	1×10^{-3}	0.2836	553.2	83.2	146.8	3.316	73.50
	5×10^{-3}	0.2244	558.2	84.4	131.1	2.624	79.03
55	Blanc	1.4077	524.3	99.9	108.5	16.46	-
	1×10^{-4}	1.0777	542.7	86.1	111.8	12.60	23.44
	5×10^{-4}	0.7605	561.0	89.9	117.3	8.894	45.97
	1×10^{-3}	0.6873	558.8	86.7	120.7	8.039	51.17
	5×10^{-3}	0.4009	555.6	75.4	130.5	4.688	71.52

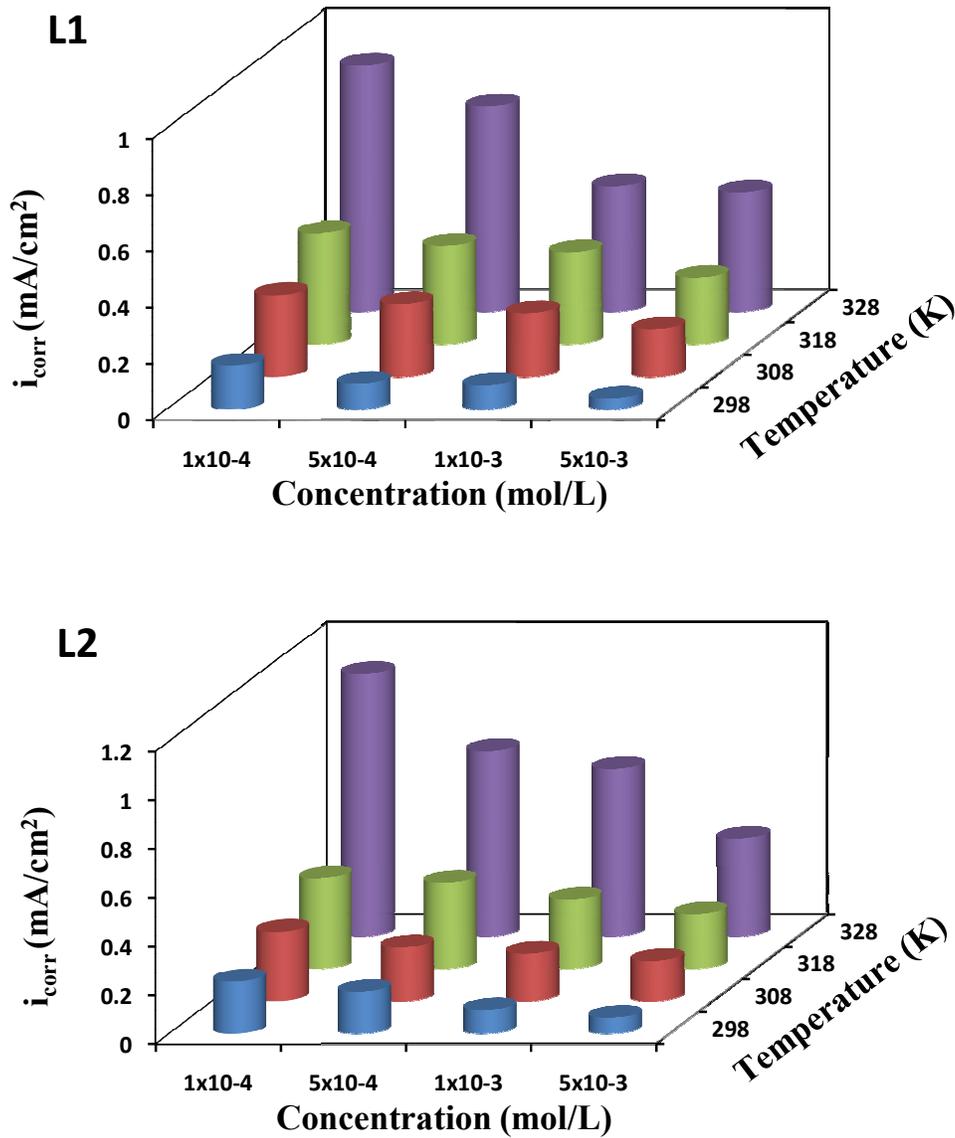


Figure IV.8. Variation de la densité de courant en fonction de la concentration et de la température.

IV.2.2.2.a. Les paramètres d'activation

Dans cette étude, la dépendance, de type Arrhenius, entre la vitesse de corrosion et la température, a été utilisée pour calculer la valeur de l'énergie d'activation pour les différentes concentrations en inhibiteurs L1 et L2, par l'équation : [34]

$$i_{\text{corr}} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots \dots \dots \text{(IV.7)}$$

Où i_{corr} : est la densité du courant de corrosion, A : est une constante (facteur pré-exponentiel), E_a : Energie d'activation, R : Constante des gaz parfaits et T : la température.

Les énergies d'activation ont été calculées à partir des droites d'Arrhenius illustrées dans la figure IV.9 qui représente la variation « $\ln i_{\text{corr}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ » et sont regroupées dans le tableau IV.7.

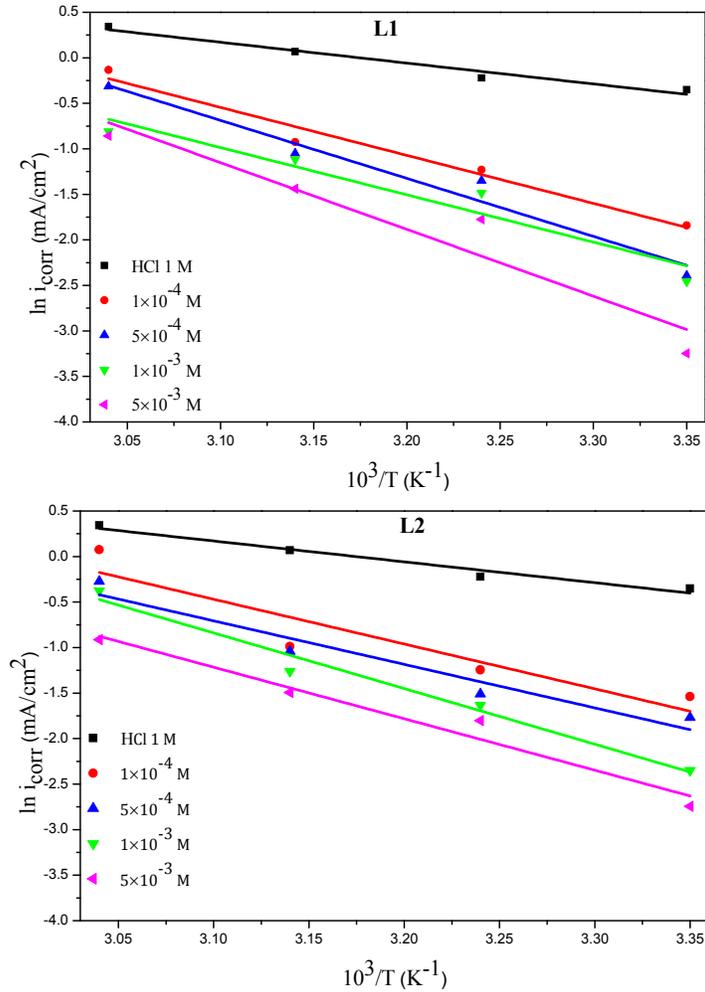


Figure IV.9. Diagramme d'Arrhenius de la densité du courant de corrosion de l'acier dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs L1 et L2

Tableau IV.7. Paramètres d'activation du processus de corrosion de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et présence de différentes concentrations des inhibiteurs L1 et L2

Inhibitor	C (mol/L)	E_a (kJ/mol)	ΔH_a° (kJ/mol)	$-\Delta S_a^\circ$ (J/mol)
L1	Blanc	19.04	16.46	193.08
	1×10^{-4}	43.82	41.23	122.24
	5×10^{-4}	52.97	50.38	95.05
	1×10^{-3}	43.17	40.59	127.90
	5×10^{-3}	60.98	58.40	74.06
L2	Blanc	19.04	16.46	193.08
	1×10^{-4}	40.89	38.31	130.65
	5×10^{-4}	39.74	37.16	136.19
	1×10^{-3}	50.80	48.22	103.02
	5×10^{-3}	47.02	44.45	117.85

D'après les résultats obtenus, nous constatons que les énergies d'activation en présence des inhibiteurs sont supérieures à celle correspondante à HCl 1M seul. Cette augmentation de l'énergie d'activation peut être attribuée à la physisorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier et/ou à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche.[35-39]

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie d'activation ΔH_a° et l'entropie d'activation ΔS_a° selon l'équation suivante [40, 41]

$$i_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \dots \dots \dots \text{(IV.8)}$$

Où h ($6,626176 \cdot 10^{-34}$ Js) est la constante de Planck,

N ($6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) est le nombre d'Avogadro.

La variation « $\ln\left(\frac{i_{\text{corr}}}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ » (figure IV.10) étant une droite, avec une pente de

$\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}\right)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\left(\ln \frac{R}{Nh} + \left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right)\right)$ nous a permis de calculer les

paramètres d'activation regroupés dans le tableau IV.7.

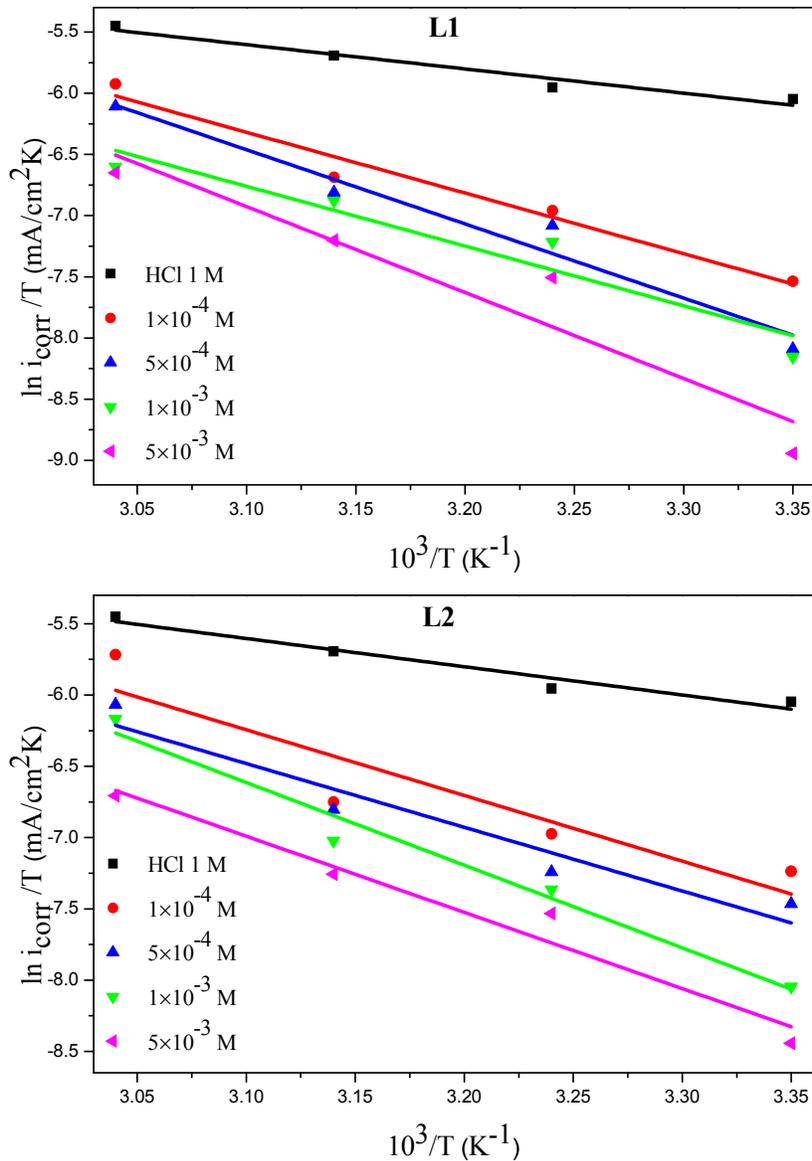


Figure IV.10. Variation de $\ln\left(\frac{i_{corr}}{T}\right)$ en fonction de l'inverse de la température pour différentes concentration des inhibiteurs L1 et L2.

Les signes positifs des enthalpies d'activation ΔH_a° reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier.

Les valeurs négatives de l'entropie d'activation ΔS_a° en absence et en présence des composés étudiés signifient que les molécules activées étaient dans un état d'ordre supérieur à celui du stade initial [42] et reflètent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe active [43, 44].

IV.2.2.2.b. Les paramètres d'adsorption

Au cours de cette étude et afin de trouver l'isotherme d'adsorption la plus significative, différents types d'isotherme ont été testés à savoir : Langmuir, Temkin et Frumkin (Figures IV.11, IV.12 et IV.13), en se basant sur la relation entre la concentration en inhibiteur C_{inh} et les taux de recouvrement θ déduits à partir des courbes de polarisation : [45-47]

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1+b C_{inh}} \dots\dots\dots (IV.9) \quad \text{Isotherme d'adsorption de Langmuir}$$

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \dots\dots\dots (IV.10) \quad \text{Isotherme d'adsorption de Temkin}$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \dots\dots\dots (IV.11) \quad \text{Isotherme d'adsorption de Frumkin}$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

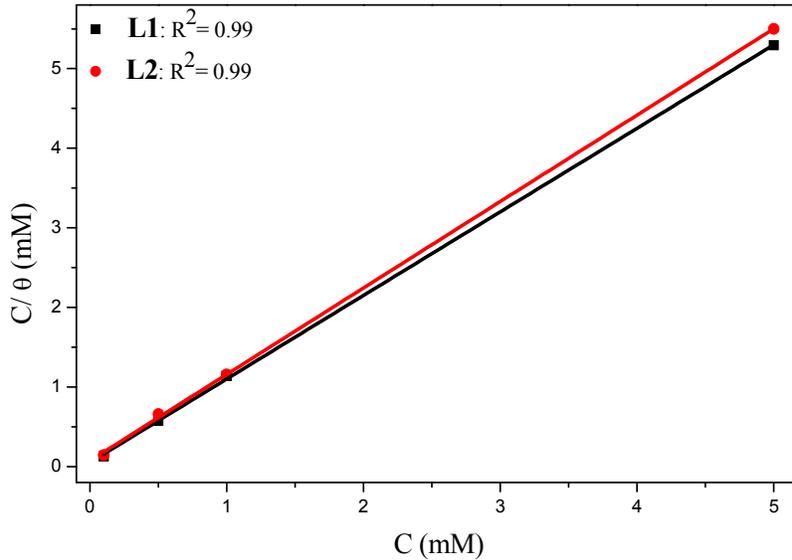


Figure IV.11. Isotherme d'adsorption de Lungmuir de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs L1 et L2 à 25 °C.

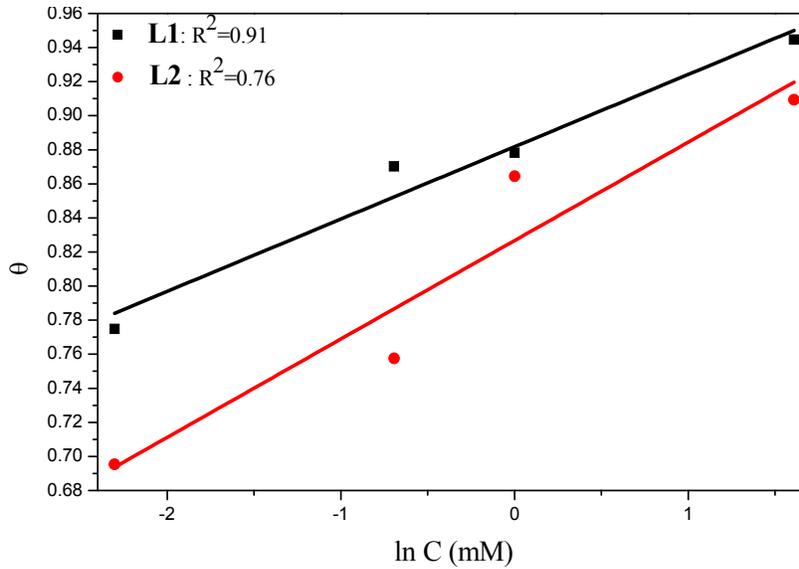


Figure IV.12. Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs L1 et L2 à 25 °C.

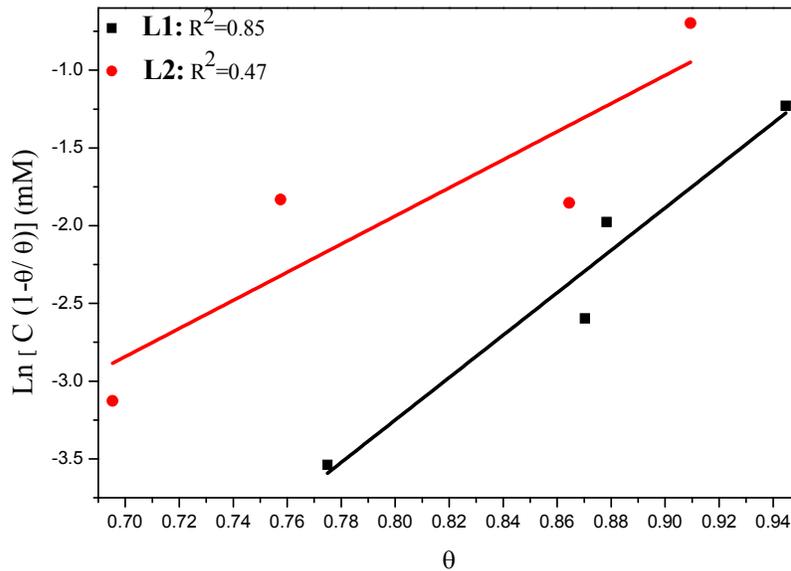


Figure IV.13. Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs L1 et L2 à 25 °C.

Les courbes présentant la variation de $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteurs L1 et L2, « $\frac{C_{inh}}{\theta} = f(C_{inh})$ » sont linéaires avec un coefficient de corrélation égale à 0,99 (figure IV.11), cela montre que l'adsorption des inhibiteurs L1 et L2 sur la surface de

l'acier en milieu acide chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, et ceci pour toutes les températures étudiées (figure IV.14)

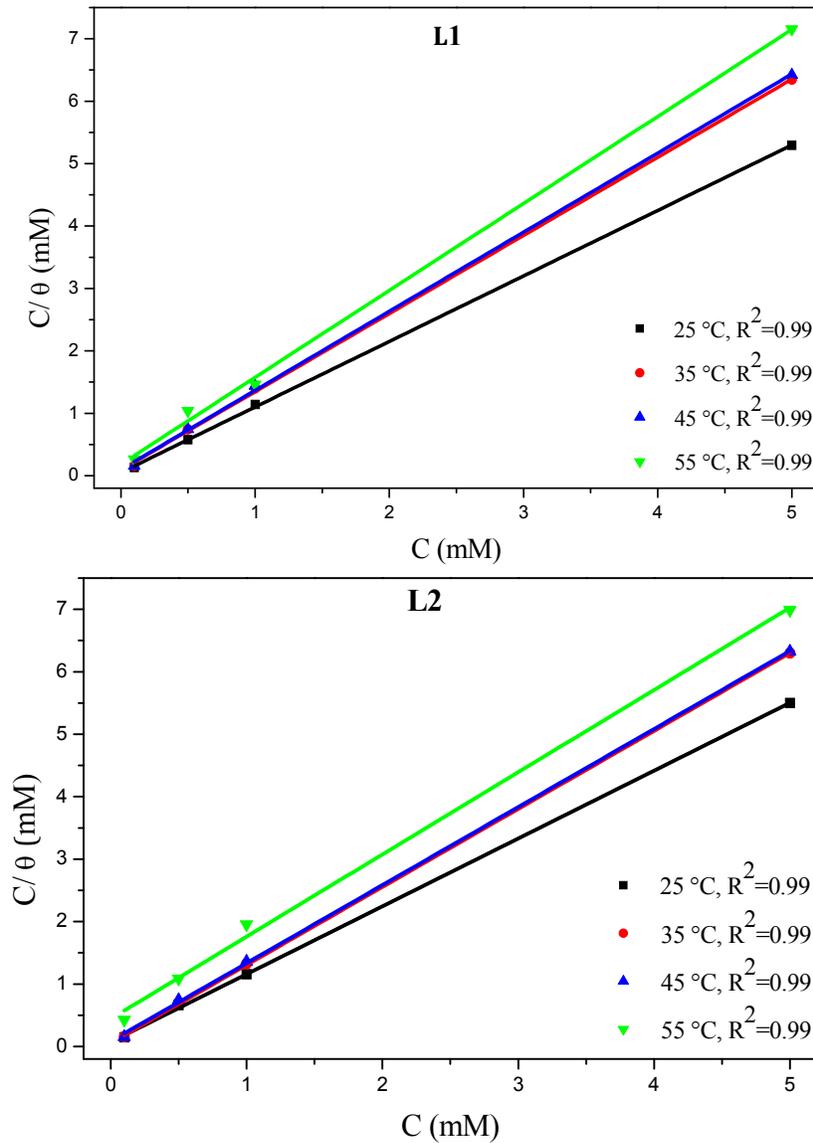


Figure IV.14. Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en présence des inhibiteurs L1 et L2 à différentes températures.

La figure IV.14 nous a servi pour calculer les constantes d'adsorption K_{ads} des inhibiteurs L1 et L2 à différentes températures (25-55) °C dans la solution HCl 1M. Ces dernières ont été déterminées après réarrangement de l'isotherme de Lungmuir en utilisant l'équation

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \dots\dots\dots (IV.12)$$

La constante d'adsorption K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° par l'équation suivante : [48, 49]

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \dots\dots\dots (IV.13)$$

Où $R=8.314 \text{ JK}^{-1}$: est la constante des gaz parfaits, $T(\text{K})$: est la température et 55,5 : est la concentration de l'eau en solution (mol/L).

La variation du logarithme de la constante d'adsorption en fonction de l'inverse la température « $\ln K_{ads} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ » nous a permis de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ΔH_{ads}° ainsi que l'entropie standard d'adsorption ΔS_{ads}° en utilisant l'équation: [50]

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \left(\ln \frac{1}{55.5} + \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R}\right) \dots\dots\dots (14)$$

La courbe est une droite, avec une pente de $\left(-\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{R}\right)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\left(\ln \frac{1}{55.5} + \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R}\right)$

Le tableau IV.8 regroupe les paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L1 et L2 sur l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M à différentes températures.

Tableau IV.8. Paramètres thermodynamiques d'adsorption des inhibiteurs L1 et L2 sur l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M à différentes températures.

Inhibiteur	T (°C)	$10^{-3} \times K_{ads}$ (L/mol)	$-\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJmol ⁻¹)	$-\Delta H_{ads}^{\circ}$ (kJmol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
L1	25	19.19	34.38		
	35	10.77	34.06	30.95	11.42
	45	10.00	34.96		
	55	5.49	34.43		
L2	25	13.60	33.53		
	35	18.01	35.37	46.04	-37.89
	45	11.93	35.43		
	55	2.26	32.01		

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la double couche adsorbée sur la surface métallique. Rappelons que les valeurs absolues de ΔG_{ads}° , voisines de 20 kJ /mol ou inférieures, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique), alors

que celles proches de 40 kJ/mol ou supérieures impliquent un transfert de charges entre les molécules organiques et la surface métallique (chimisorption) [51]

Les valeurs absolues de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ calculées (tableau IV.8.) sont supérieures à 20 kJ/mol et inférieures à 40 kJ/mol, ceci montre que les deux inhibiteurs inhibent la corrosion de l'acier dans la solution d'acide chlorhydrique par une adsorption physicochimique.

En plus, la valeur $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ donne des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. Un processus endothermique d'adsorption ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} > 0$) est attribué explicitement à la chimisorption, tandis que ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} < 0$) indique le processus exothermique qui peut être une chimisorption, une physisorption ou les deux [52]. L'adsorption physicochimique est favorisée dans notre étude car $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ prend le signe négatif pour les deux inhibiteurs.

Les valeurs positives de l'entropie standard $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ en présence des composés L1 et L2 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 [53, 54].

IV.2.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été enregistrés dans la gamme de fréquence de 100 kHz à 30 mHz, avec une perturbation de l'amplitude du signal de 10 mV en utilisant un signal de courant alternatif (AC), après 30 minutes de la mesure du potentiel en circuit ouvert OCP, à température ambiante.

Les Figures IV.15 et IV.16 représentent les diagrammes d'impédance de Nyquist et de Bode de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans HCl 1M contenant L1 et L2 à différentes concentrations.

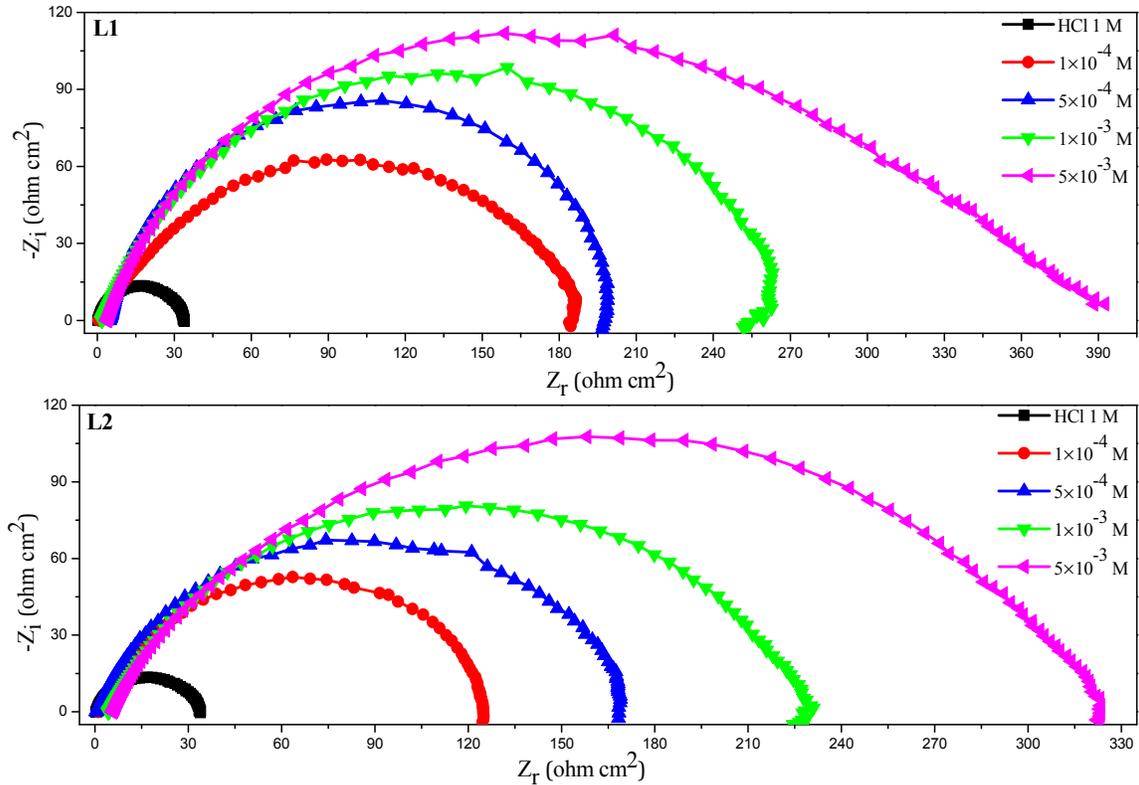


Figure IV.15. Les diagrammes d'impédance de Nyquist de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans la solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs L1 et L2 à 25 °C.

Nous remarquons, pour toutes les concentrations, la présence d'une seule boucle capacitive correspondante à la réaction de transfert de charge [55].

En plus, ces courbes ne sont pas des demi-cercles parfaits à cause de la dispersion de la fréquence de l'impédance à l'interface métal-solution, 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 structures fractales, de la distribution des centres d'activité, des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [56, 57].

L'addition des inhibiteurs L1 et L2 à la solution corrosive provoque un changement qui se traduit par une augmentation des diamètres des demi-cercles capacitifs avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs.

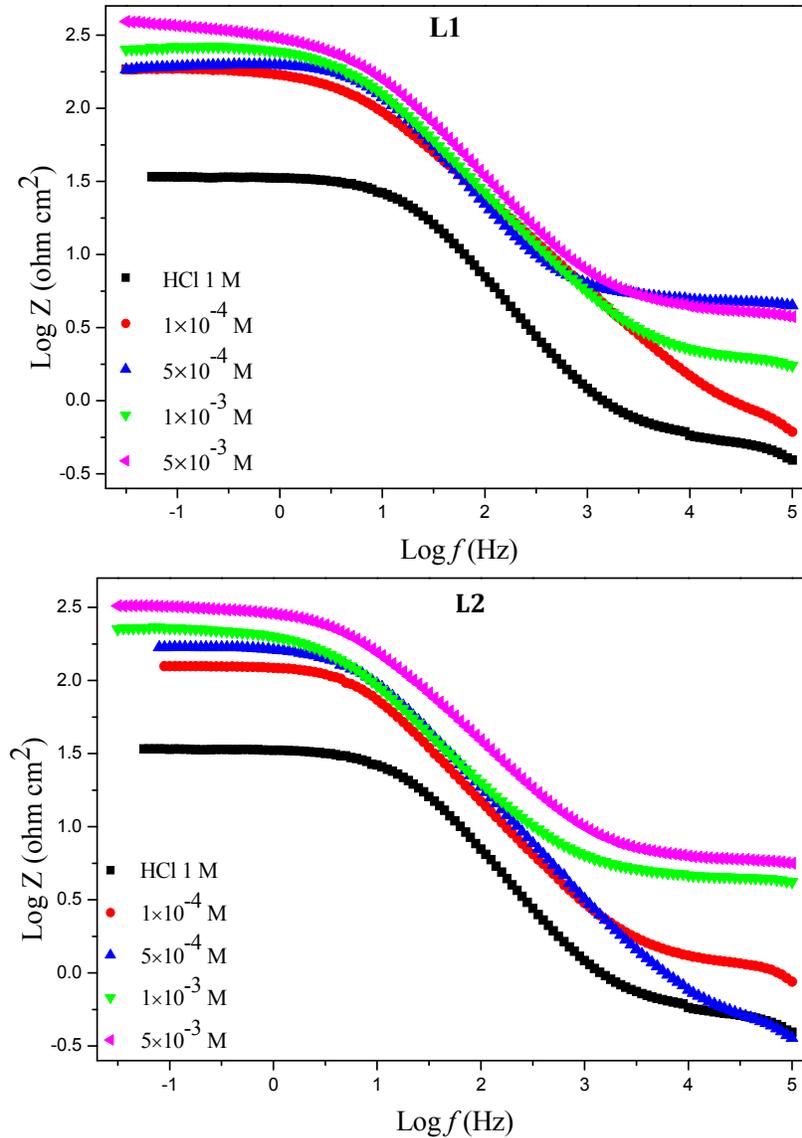


Figure IV.16. Les diagrammes d'impédance de Bode de l'interface acier/solution au potentiel de corrosion dans la solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs L1 et L2 à 25 °C.

Dans le diagramme du module de Bode, on peut voir une augmentation de la valeur de l'impédance aux basses fréquences et le fait que la forme des courbes reste la même en présence des molécules organiques. Cela indique une augmentation de la protection du métal lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente et que la protection est due à l'adsorption sur la surface métallique [58, 59]

L'interface métal/solution est représentée par le circuit équivalent suivant

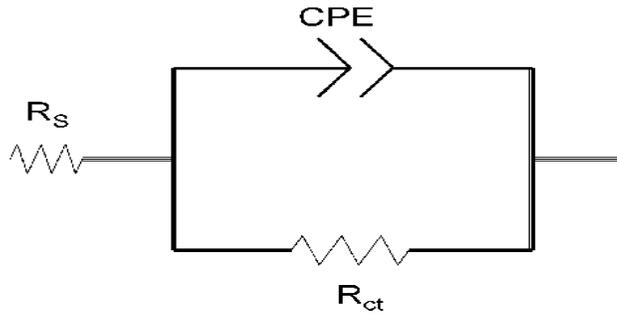


Figure IV.17. Circuit équivalent à interface électrochimique: Acier /solution sans et avec addition de différentes concentrations des composés L1 et L2.

où R_s est la résistance de la solution, R_{ct} désigne la résistance de transfert de charge et CPE est l'élément à phase constante.

Le CPE a la signification d'une capacité de double couche distribuée par fréquence. L'impédance de cet élément est donnée par la relation suivante [60]

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-\alpha} \dots \dots \dots (IV.15)$$

où j un nombre imaginaire ($j^2 = -1$), ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f_{max}$, f_{max} est la fréquence maximale dans la partie imaginaire du spectre), Q est une constante réelle indépendante de la fréquence, α est un exposant qui dépend de la fréquence. Pour les valeurs de $\alpha = 1, 0, -1$, CPE est réduit aux éléments classiques des circuits électriques : respectivement capacité (C), résistance (R) et inductance (L). La valeur $n = 0,5$ correspond à l'impédance de Warburg (W). Les autres valeurs de α décrivent approximativement d'autres types de comportement de distribution des fréquences de C, R, L où de W avec les paramètres distribués.

A l'aide du logiciel Zview en coordination avec le circuit équivalent représenté au-dessus, nous avons pu ajuster les valeurs appropriées aux diagrammes d'impédance. Les diagrammes d'impédance simulés et expérimentaux sont en bonne corrélation.

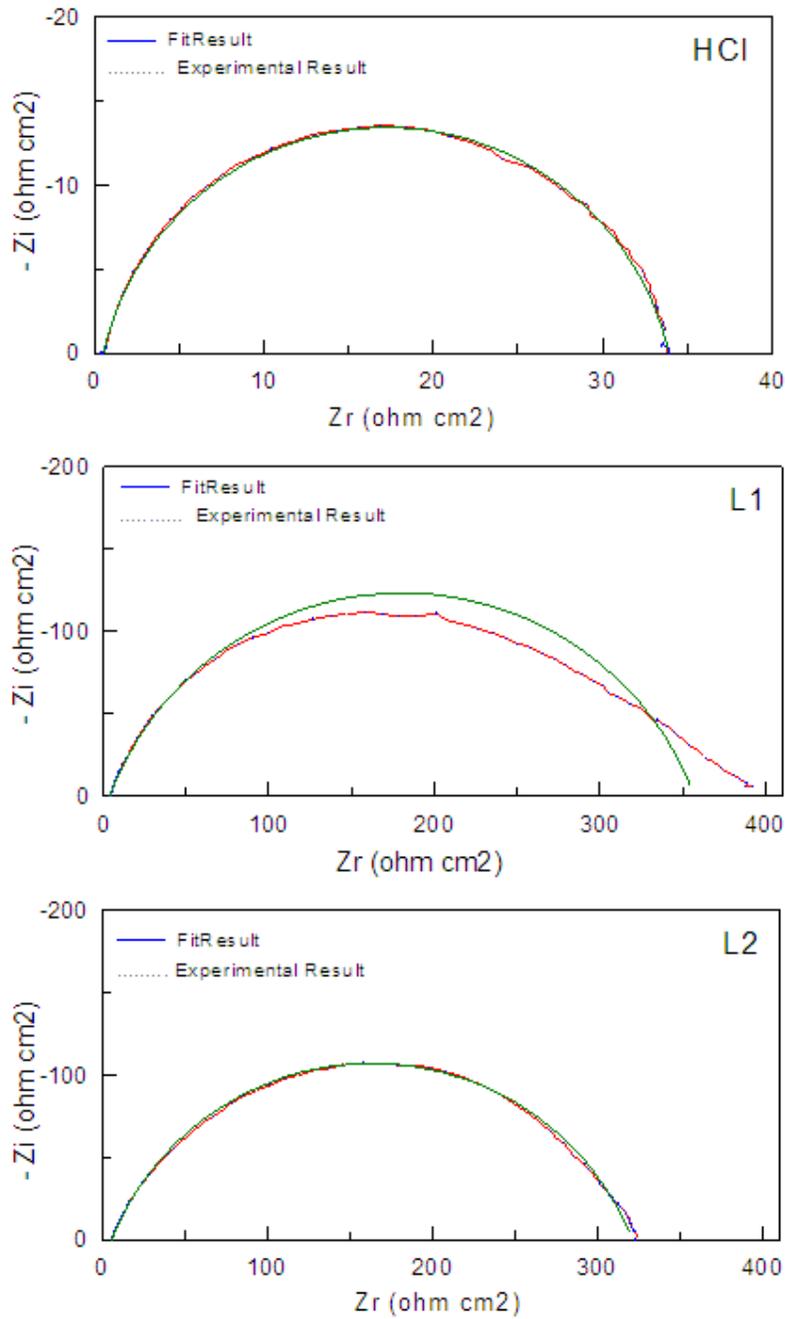


Figure IV.18. Diagrammes expérimentales et ajustés de l'impédance à l'interface électrochimique: Acier /solution sans et avec addition de 5×10^{-3} M des composés L1 et L2.

Le tableau IV.9 regroupe les valeurs des paramètres d'impédance relatives au milieu investi tels que la résistance de solution R_s ($\Omega \text{ cm}^2$), la résistance de transfert de charge R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$), la capacité de double couche C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$), l'amplitude de l'élément à phase constante

Q ($\mu\Omega^{-1}s^{\alpha}cm^{-2}$), l'hétérogénéité α , la fréquence maximale f_{max} (Hz) et l'efficacité inhibitrice $E_{SIE}(\%)$.

Tableau IV.9. Paramètres électrochimique de l'acier au carbone dans l'HCl 1 M obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique avant et après addition de différentes concentrations des composés L1 et L2 à 25 °C.

Inhibiteur	C(M)	OCP (mV/ECS)	R_s (Ωcm^2)	R_{ct} (Ωcm^2)	$10^{-3} \times Q$ ($\mu\Omega^{-1}s^{\alpha}cm^{-2}$)	$\alpha \times 10^{-6}$	f_{max} (Hz)	C_{dl} ($\mu F cm^{-2}$)	$E_{SIE}(\%)$
	Blanc	-568	0.50	33.52	861.48	540.51	316.46	265.8	/
L1	1×10^{-4}	-497	1.23	189.8	700.89	407.00	250.00	132.4	82.33
	5×10^{-4}	-499	5.17	198.6	879.94	163.83	125.00	100.9	83.12
	1×10^{-3}	-497	2.15	269.1	777.66	246.47	140.45	118.2	87.54
	5×10^{-3}	-499	2.22	359.7	776.44	199.02	158.23	88.48	90.68
L2	1×10^{-4}	-538	1.71	125.0	808.38	352.98	140.45	160.4	73.18
	5×10^{-4}	-503	0.80	171.0	811.81	272.08	158.23	130.2	80.39
	1×10^{-3}	-485	4.59	224.6	775.17	366.07	100.00	177.1	85.07
	5×10^{-3}	-511	5.62	316.8	760.40	200.43	200.00	89.41	89.41

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation : [61]

$$E_{SIE}(\%) = \left(\frac{R_{ct} - R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}} \right) \times 100 \dots\dots\dots (IV.16)$$

Où R_{ct}° et R_{ct} sont respectivement, les résistances de transfert de charge après l'immersion de l'acier dans la solution corrosive sans et avec addition d'inhibiteur.

D'après les résultats regroupés dans le tableau IV.9, on peut observer que la valeur de la résistance de transfert de charge augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs L1 et L2 tandis que la capacité de la double couche diminue au fur est à mesure que la concentration en inhibiteurs augmente. La diminution de C_{dl} est dû à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier qui a pour effet de réduire la constante diélectrique du milieu ϵ , et/ou d'augmenter l'épaisseur de la double couche électrique d d'après la relation d'Helmholtz [62]

$$C_{dl} = \frac{\epsilon^{\circ} \epsilon}{d} S \dots\dots\dots (IV.17)$$

Où d , S , ϵ° , ϵ sont respectivement, l'épaisseur du dépôt, la surface de l'électrode, la permittivité du milieu et la constante diélectrique.

L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre des valeurs maximales de 90.68% et 89.41% à 5×10^{-3} M pour L1 et L2, respectivement.

Après avoir examiné le pouvoir anticorrosif des bases de Schiff L1 et L2 par gravimétrie, spectroscopie d'impédance électrochimique et courbes de polarisation potentiodynamique, nous pouvons conclure que les trois méthodes se corrélaient bien (figure IV.19)

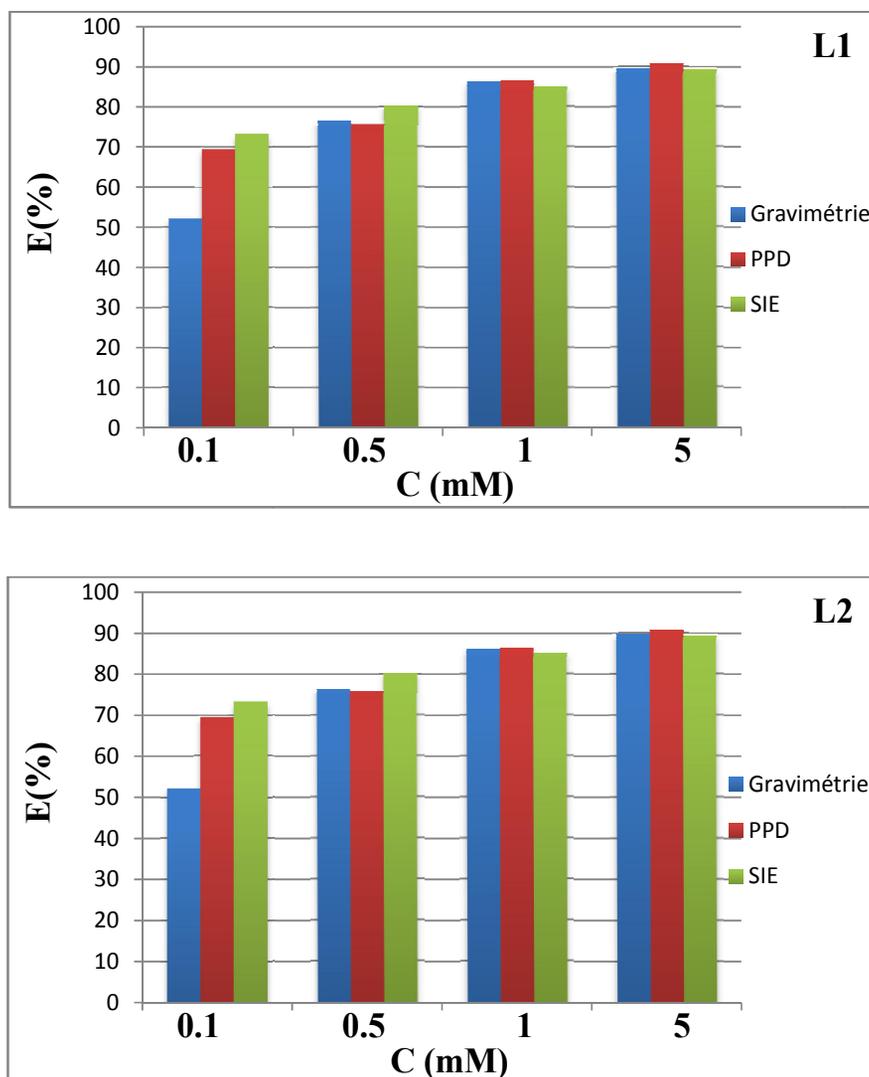


Figure IV.19. Variation de l'efficacité inhibitrice des composés L1 et L2, obtenues par les trois méthodes, en fonction de la concentration en inhibiteur.

IV.2.4. Microscopie électronique à balayage MEB

Pour compléter et confirmer les résultats précédents, nous avons examiné la morphologie de la surface de l'acier au carbone par la microscopie électronique à balayage MEB couplé à l'EDS (Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy), après 24 heures d'immersion

dans la solution agressive HCl 1M en absence et en présence de L1 et L2 à une concentration 5×10^{-3} M. Les images obtenues sont illustrées dans la figure IV.20.

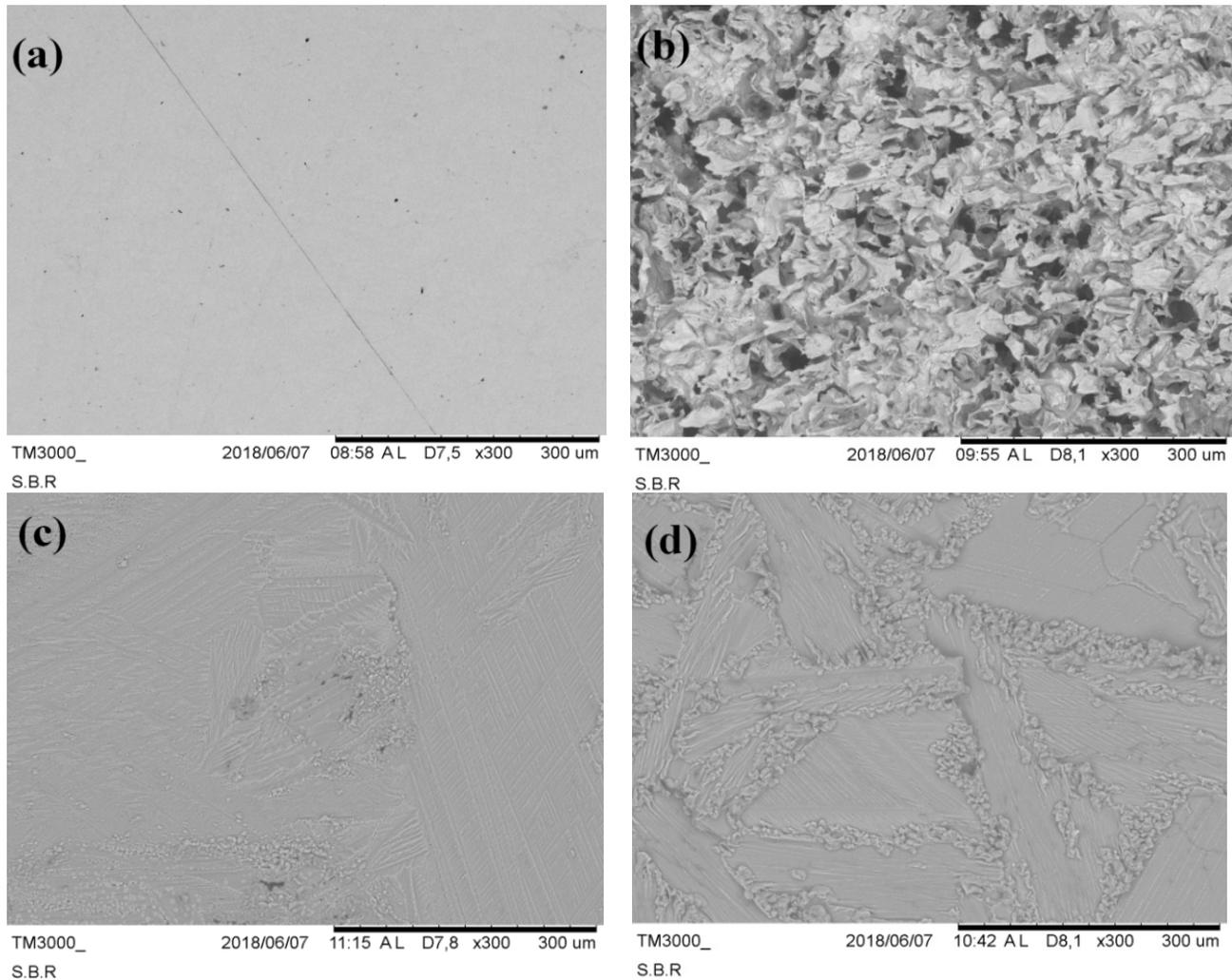


Figure IV.20. Micrographie MEB de la surface de l'acier au carbone : (a) témoin, (b) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M, (c) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 5×10^{-3} M de L1, (d) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 5×10^{-3} M de L2.

Comparée à la surface témoin (figure IV.20.a) qui est nette avec quelques traits résultant du polissage, un grand nombre de piqures sont dispersées sur la surface de l'acier immergée dans la solution à blanc (figure IV.20.b), ce qui signifie que l'acier est fortement corrodé

En présence d'inhibiteurs (figures IV.20.c, d), la surface métallique est dépourvue de piqures. On constate qu'il y a beaucoup moins de dommages à la surface de l'acier. Des couches protectrices des produits adsorbés semblent être plus adhérentes et recouvrent la totalité de la surface de l'acier.

La figure IV.21 montre les spectres EDS réalisés sur la surface de l'acier au carbone après 24 h d'immersion dans une solution HCl 1M en présence et en absence de 5×10^{-3} M des inhibiteurs L1 et L2 à température ambiante.

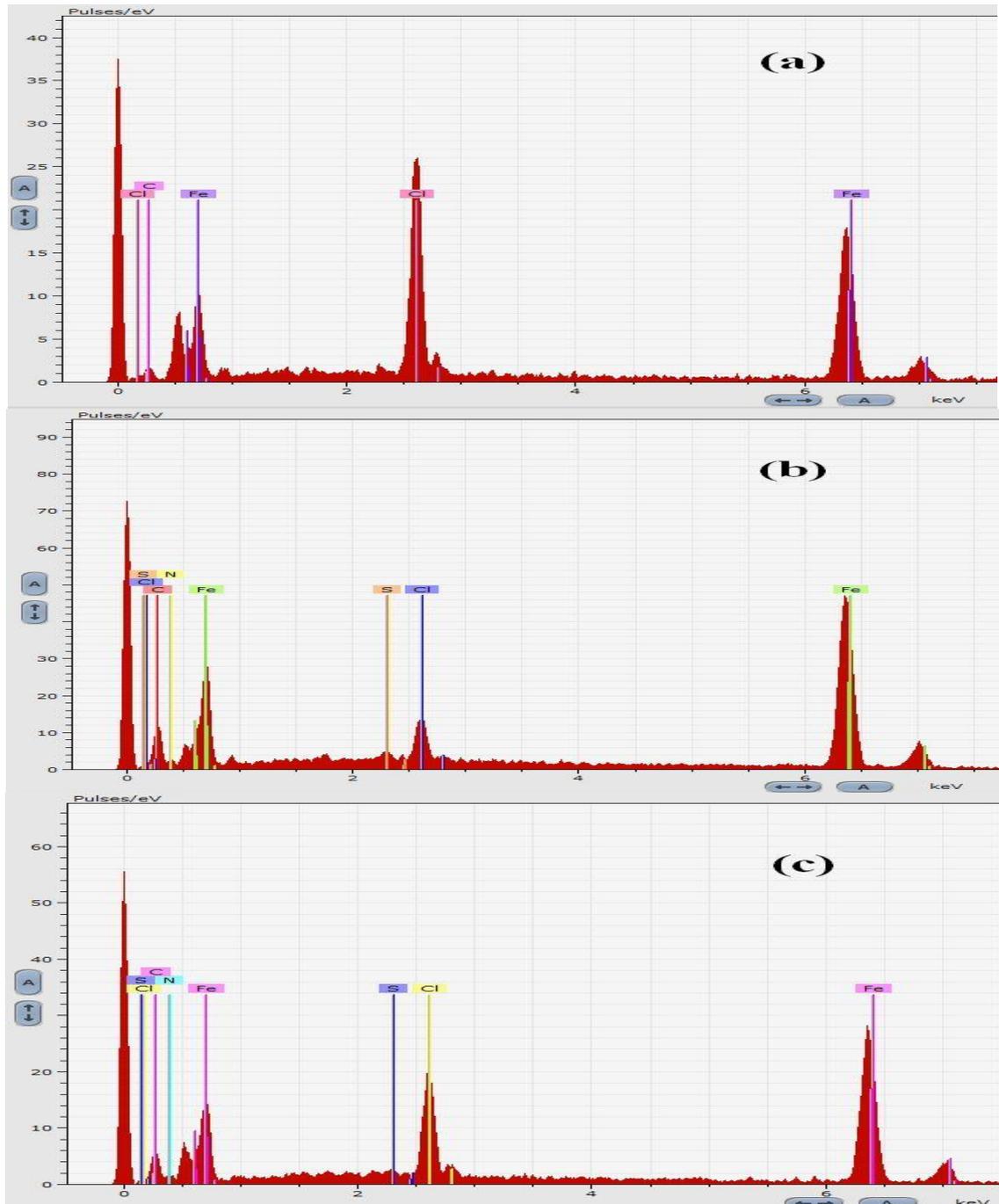


Figure IV.21. Spectres EDS de l'acier au carbone : (a) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M, (b) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 5×10^{-3} M de L1, (c) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 5×10^{-3} M de L2

Il est clair que le pic du chlore diminue en présence des inhibiteurs L1 et L2. Ceci confirme que les bases de Schiff étudiées retardent la corrosion de l'acier par formation d'une couche qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface.

Le tableau IV.10 regroupe les pourcentages massiques des éléments présents dans la surface de l'acier au carbone après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M sans et avec addition de 5×10^{-3} M des inhibiteurs L et L2, à température ambiante.

Tableau IV.10. Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDS de la surface de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et en présence de 5×10^{-3} M des inhibiteurs L et L2 à 25°C.

Inhibiteur	Fe	Cl	C	N	S
Blanc	63.37	24.90	11.72	/	/
L1	71.65	3.72	19.59	4.45	0.60
L2	64.43	11.20	18.97	4.82	0.59

La présence d'azote, du carbone et du soufre, accompagnée par la diminution du pourcentage du chlore confirment l'adsorption des molécules L1 et L2 sur la surface métallique. Diminuant ainsi son endommagement.

IV.2.5. Microscopie à force atomique AFM

Les surfaces des échantillons en acier au carbone ont été observées macroscopiquement avec le microscope à force atomique, après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de 5×10^{-3} M des inhibiteurs L1 et L2 à température ambiante (figure IV.22). Les valeurs des rugosités moyennes de surface RMS des échantillons traités sont répertoriées dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11. Les valeurs de la rugosité moyenne de surface issues de l'analyse par AFM de la surface de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en absence et en présence de 5×10^{-3} M des inhibiteurs L1 et L2 à 25 °C.

	Acier	Acier +HCl	Acier +L1	Acier +L2
RMS(nm)	5.883	180.637	111.162	47.051

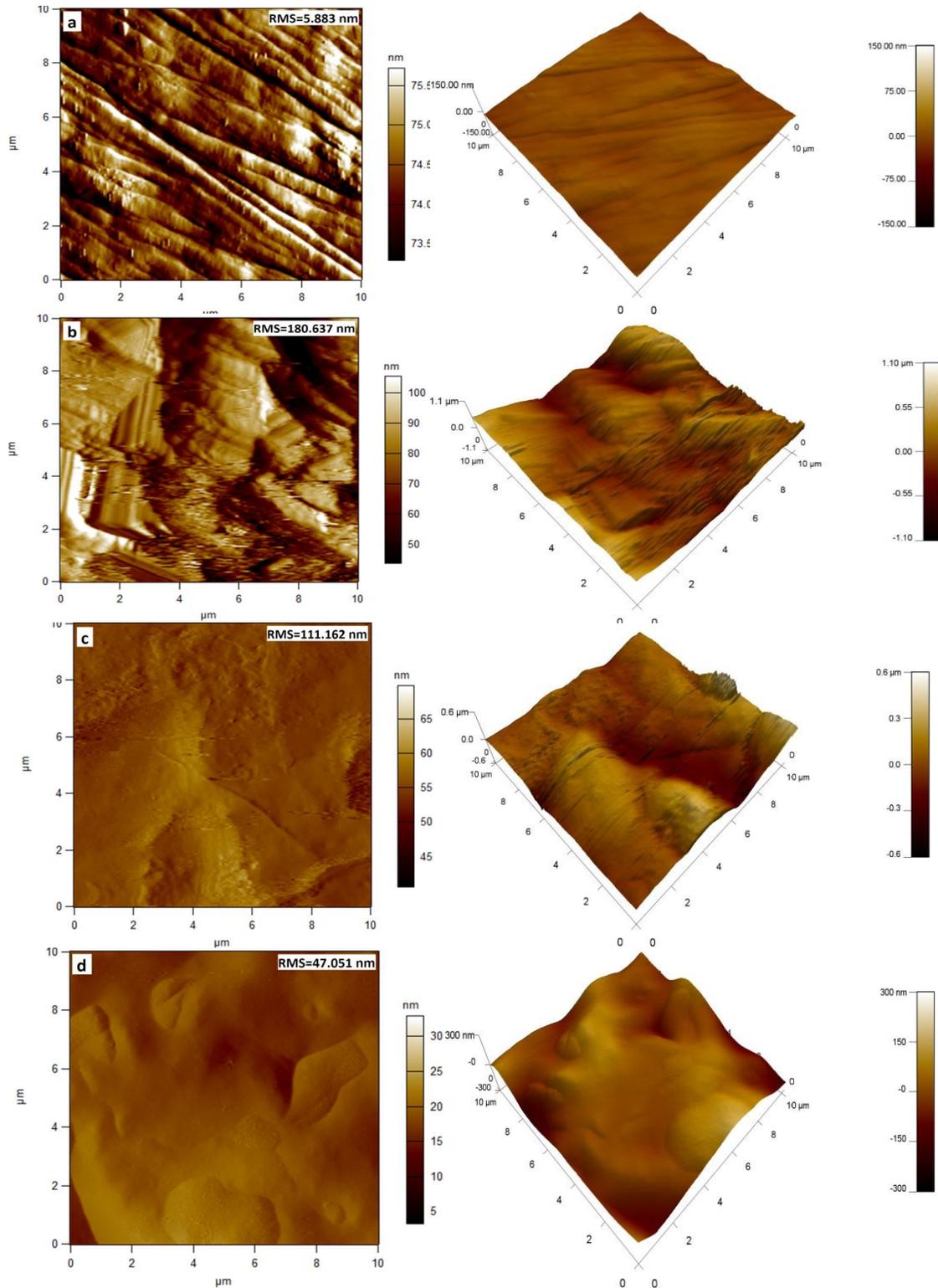


Figure IV.22. Images bi et tridimensionnelles de l'acier au carbone par AFM : (a) témoin, (b) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M, (c) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 5×10^{-3} M de L1, (d) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 5×10^{-3} M de L2

En absence de la solution corrosive, la surface de l'acier figure rayée suite au polissage mais moins endommagée. (RMS=5.883) (Figure IV.22.a)

Visuellement, la surface de l'acier qui a été plongé dans la solution corrosive seule présente une morphologie rugueuse (RMS= 180.637) (Figure IV.22.b) par rapport à celles des échantillons immergés dans les solutions inhibées qui sont beaucoup plus moins nocives. Les dépôts des inhibiteur semblent être plus homogènes (figure IV.22. c, d). Ces inhibiteurs adsorbés favorisent un recouvrement de surface plus compact.

IV.3. Etude quantique par DFT

L'importance de la chimie quantique n'est plus à démontrer. En effet, son utilisation dans divers domaines a prouvé son efficacité dans l'élucidation de plusieurs phénomènes. En outre, ces dernières années, l'utilisation des calculs de chimie quantique a été exploitée dans le domaine de la corrosion, en l'occurrence l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion des métaux dans divers milieux acides, via les composés organiques [63, 64].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est devenue un outil incontournable de la chimie quantique pour une modélisation précise applicable à la chimie moléculaire.

La volonté de préparer des composés originaux susceptibles de présenter une efficacité inhibitrice importante, nous a poussé à effectuer cette étude théorique pour les molécules bases de Schiff L1 et L2 afin d'évaluer, d'une part, le rôle structural et électronique de ces substituants et d'autre part, de faire l'approche avec les résultats expérimentaux. Afin d'atteindre ce but, des méthodes de mécanique quantique sont mises en œuvre pour obtenir des descriptions électroniques structurales et énergétiques de ces composés.

Partant du fait que le pouvoir anticorrosif d'un inhibiteur est directement lié à son affinité vis-à-vis de la surface métallique et que ce comportement dépend de la densité électronique des différents sites actifs des molécules inhibitrices, nous nous sommes intéressés dans cette étude à l'élucidation de la structure électronique des molécules bases de Schiff L1 et L2 afin de trouver une explication plausible au comportement de ces dernières vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M. Ainsi, cette étude a été réalisée à l'aide de la méthode DFT (density functional theory) au niveau B3LYB (Becke-3-paramètres-Lee-Yang-Parr). Avec la base 6-31G (d,p) [65]. Tous les calculs théoriques ont été réalisés avec le logiciel GAUSSIAN 09 [66].

IV.3.1. Calcul des principaux paramètres quantiques

La représentation géométrique des structures optimisées, le contour du potentiel électrostatique et la densité électronique totale avec le potentiel électrostatique des inhibiteurs L1 et L2 sont représentés dans la figure IV.23.

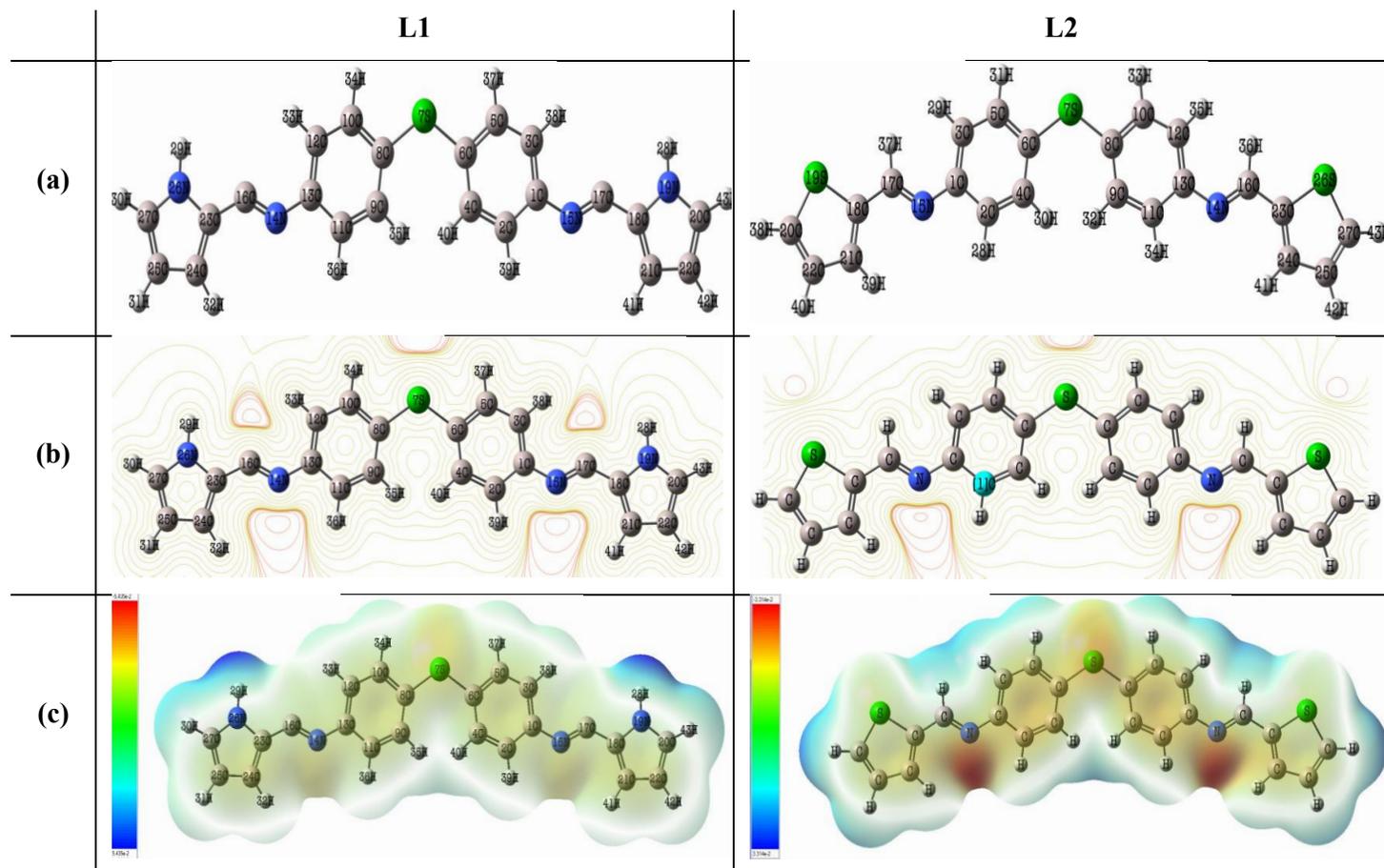


Figure IV.23. La représentation géométrique des structures optimisées(a), le contour du potentiel électrostatique (b)et la densité électronique totale avec le potentiel électrostatique (c) des inhibiteurs L1et L2

La répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs L1 et L2 est représentée par la figure IV.24.

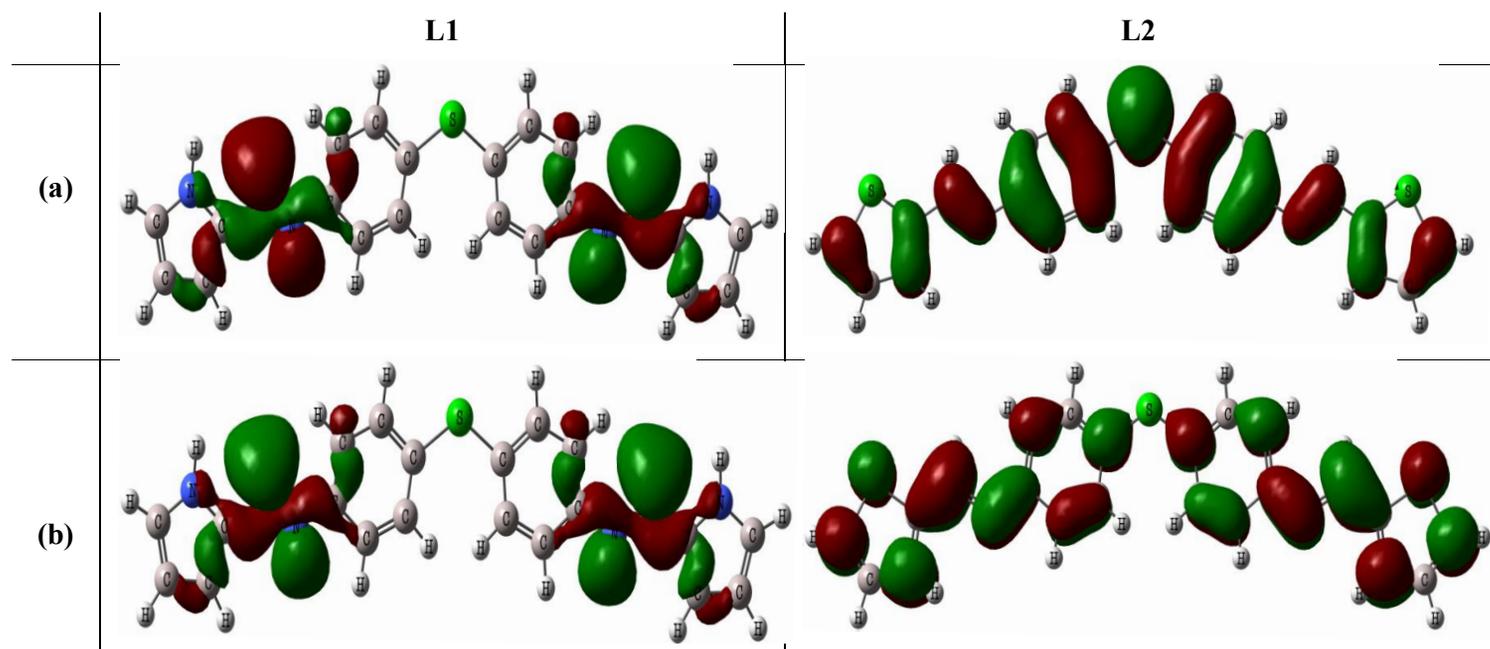


Figure IV.24. La répartition de la densité HOMO et LUMO des inhibiteurs L1 et L2.

Il ressort clairement de la figure IV.24 que les densités électroniques HOMO et LUMO sont réparties presque sur toute la surface des inhibiteurs étudiés, spécialement la structure moléculaire de L2. Ce qui indique que cette molécule peut accepter et donner des électrons en même temps.

En effet, les différents indices chimiques ont été calculés, à savoir l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}), l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}), l'énergie minimum nécessaire pour exciter un électron dans une molécule (ΔE), le moment dipolaire (μ), la mollesse (σ), la dureté absolue (η), l'électronégativité absolue (χ) et la fraction des électrons transférés de l'inhibiteur à la surface du métal (ΔN) et sont rassemblés dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12. Paramètres quantiques des inhibiteurs L1 et L2 (forme neutre) obtenus par DFT au niveau B3LYB -base 6-31G (d,p)

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	ΔN
L1	-4.38	7.01	11.40	1.60	5.70	0.17	0.73
L2	-6.58	0.39	6.98	0.41	3.49	0.29	0.55

Les valeurs de E_{HOMO} évoluent dans le sens: $L1 > L2$, ce qui explique que la molécule L1 a un pouvoir donneur d'électrons important par rapport à L2 [67, 68]. Tandis que E_{LUMO} suit l'ordre $L2 < L1$, ceci signifie que L2 a le pouvoir accepteur d'électrons plus important que L1 [69].

La molécule L2 est plus molle ($\sigma=0.29$) et possède la plus faible valeur de ΔE (6,98 eV), ce qui facilite son adsorption à la surface métallique et augmente donc son efficacité inhibitrice [70].

Bien que la littérature ne rapporte pas suffisamment de preuves sur la corrélation entre le moment dipolaire et l'efficacité inhibitrice, de nombreux chercheurs ont soutenu l'idée que l'adsorption des composés polaires, ayant des moments dipolaires élevés, est plus grande à la surface métallique [71, 72], d'autres chercheurs ont corrélé la valeur la plus faible du moment dipolaire avec l'augmentation du pouvoir inhibiteur [73-75]. Dans notre étude, la molécule L2 a un moment dipolaire plus important par rapport à L1.

La fraction des électrons transférés de la molécule inhibitrice à l'atome superficiel du métal ΔN est exprimée par l'équation suivante : [76, 77]

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \dots \dots \dots (IV.18)$$

Où χ_{Fe} et χ_{inh} désignent respectivement les électronégativités absolues du fer et de l'inhibiteur, respectivement.

η_{Fe} et η_{inh} désignent la dureté globale du fer et de l'inhibiteur, respectivement.

Une valeur théorique de l'électronégativité du fer égale à $\chi_{Fe} \approx 7eV$ et une dureté globale $\eta_{Fe} = 0$ ont été utilisées, pour calculer la fraction d'électrons transférés ΔN

L'électronégativité absolue χ_{inh} de l'inhibiteur est donnée comme suit [78]

$$\chi = \frac{-E_{HOMO} - E_{LUMO}}{2} \dots \dots \dots (IV.19)$$

Une approximation de la dureté dans la théorie des orbitales moléculaires, est donnée par [79]

$$\eta = \frac{-E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \dots \dots \dots (IV.20)$$

L'étude de Lukovit [80] montre que si $\Delta N < 3.6$; l'efficacité inhibitrice augmente avec l'aptitude à donner des électrons à la surface métallique. Dans notre étude, les deux inhibiteurs L1 et L2 ont présenté des valeurs inférieures à 3.6 suivant l'ordre $L1 > L2$ et par conséquent, ces derniers sont des inhibiteurs donneurs d'électrons et la surface métallique est un accepteur.

IV.3.2. Calcul des charges atomiques de Mulliken et NBO

Les charges de Mulliken des atomes ont été calculées et sont regroupées dans le tableau IV.13.

Tableau IV.13. Les charges de Mulliken et NBO des inhibiteurs L1 et L2.

L1			L2		
Atome	charge Mulliken	NBO	Atome	charge Mulliken	NBO
C1	0.259076	0.12117	C1	0.249928	0.11824
C2	0.007091	-0.21796	C2	0.013472	-0.20222
C3	0.025815	-0.22764	C3	0.012456	-0.23776
C4	0.013170	-0.24607	C4	-0.008938	-0.24859
C5	0.021393	-0.23929	C5	-0.019842	-0.23744
C6	-0.101555	-0.19547	C6	-0.102423	-0.19201
S7	0.181190	0.35744	S7	0.189161	0.36683
C8	-0.101532	-0.19590	C8	-0.102423	-0.19201
C9	0.013148	-0.24603	C9	-0.008938	-0.24859
C10	0.021476	-0.23923	C10	-0.019842	-0.23744
C11	0.007042	-0.21795	C11	0.013472	-0.20222
C12	0.025862	-0.22764	C12	0.012456	-0.23776
C13	0.259120	0.12115	C13	0.249928	0.11824
N14	-0.472944	-0.41523	N14	-0.502501	-0.45158
N15	-0.473007	-0.41517	N15	-0.502501	-0.45158
C16	0.096195	0.21798	C16	0.228741	0.08084
C17	0.096468	0.21810	C17	0.228740	0.08084
C18	0.229495	0.00187	C18	-0.182907	-0.27394
N19	-0.248144	-0.52519	S19	0.255557	0.46331
C20	0.212980	-0.03992	C20	-0.158797	-0.43274
C21	-0.013124	-0.24957	C21	0.073781	-0.23083
C22	-0.050948	-0.32161	C22	0.046892	-0.27931
C23	0.229562	0.00196	C23	-0.182908	-0.27394
C24	-0.013106	-0.24961	C24	0.073781	-0.23083
C25	-0.051051	-0.32164	C25	0.046892	-0.27931
N26	-0.248219	-0.52523	S26	0.255557	0.46330
C27	0.212920	-0.03997	C27	-0.158796	-0.43274

L'examen de ces résultats montre que les atomes possédant des charges négatives avec une densité électronique élevée, se comportent comme des centres nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface de l'acier, tandis que, les atomes possédant des charges positives peuvent accepter des électrons du métal [81].

À partir des valeurs du tableau IV.13, il est possible d'observer que tous les atomes d'azote présentent un excès considérable de charge négative. Quelques atomes de carbone des cycles aromatiques sont aussi des sites actifs probables pour l'adsorption des inhibiteurs testés sur la surface de l'acier. Donc la diminution de la vitesse de corrosion.

IV.3.3. Comparaison entre la forme neutre et la forme protonée des molécules inhibitrices

Il se trouve que la protonation des inhibiteurs modifie d'une façon très significative les propriétés chimiques quantiques des inhibiteurs étudiés en augmentant leurs capacités d'interagir et d'adsorber sur la surface de l'acier. Dans le but de caractériser le mécanisme de l'attaque des molécules organiques en milieu acide chlorhydrique, nous nous sommes intéressés à la protonation des molécules en particulier à la distribution de la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO sur des sites potentiels ou majoritaires à la protonation.

Les paramètres quantiques calculés de nos inhibiteurs protonés sont regroupés dans le tableau IV.14.

Tableau IV.14. Paramètres quantiques des inhibiteurs L1 et L2 (forme protonée) obtenus par DFT au niveau B3LYB -base 6-31G (d,p)

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	μ	η	σ	ΔN
L1	-4.15	0.96	5.11	3.04	2.55	0.39	1.06
L2	-2.39	-1.99	0.40	4.05	0.20	5.00	12.02

Nous avons effectivement noté un changement des paramètres quantiques des deux molécules protonées comparées aux molécules neutres résumés en une augmentation des valeurs E_{HOMO} , des moments dipolaires μ , des molleses σ , des fractions des électrons transférés ΔN , accompagnés d'une diminution des valeurs E_{LUMO} et des écarts énergétiques ΔE_{GAP} . Un tel changement notable confirme que la forme protonée des inhibiteurs étudiés est la plus dominante en adsorption sur la surface métallique

L'analyse des résultats montre aussi que l'inhibiteur L2 protoné possède la valeur la plus élevée de E_{HOMO} et la plus petite de E_{LUMO} comparé à L1 protoné, justifiant à la fois le pouvoir donneur et accepteur d'électrons de l'inhibiteur L2 protoné

Nous avons remarqué également que la faible valeur de ΔE et les valeurs élevées du moment dipolaire, de la mollesse et de la fraction d'électrons transférés de la molécule L2 protoné confirment encore sa grande réactivité par rapport à L1 protoné.

Les résultats expérimentaux et quantiques trouvés permettent d'avoir une interprétation plus rationnelle du phénomène d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans l'HCl 1M par les bases de Schiff étudiées.

Les ions chlorure Cl^- présents dans la solution aqueuse de HCl sont adsorbés à l'interface acier /acide en raison de la force d'attraction entre ces ions Cl^- et de la charge positive de l'interface. La surface en acier devient chargée négativement. Cela permet aux molécules inhibitrices protonées chargées positivement d'être adsorbées sur la surface du métal par des interactions électrostatiques (adsorption physique). Ces molécules inhibitrices protonées entrent en compétition avec les ions H^+ pour les électrons à la surface de l'acier au carbone. L'inhibiteur revient à son état neutre après dégagement de H_2 gazeux et l'adsorption chimique est favorisée par les doublets libres des hétéroatomes. De même, l'électron issu de l'orbitale d vacante du Fer pourrait être transféré vers une orbitale libre de π^* (anti-liante) de molécules inhibitrices (reterodation) et qui améliore l'adsorption [82-85](figure IV.25).

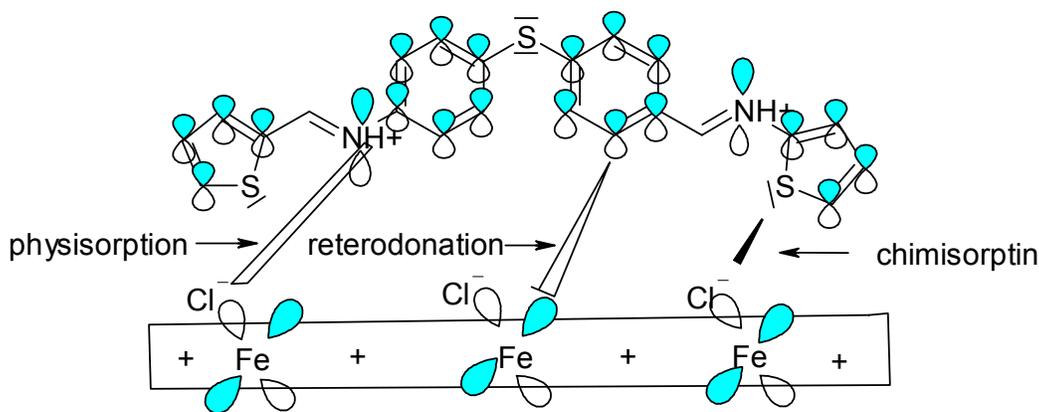


Figure IV.25. Mécanisme d'adsorption des inhibiteurs L1 et L2 sur la surface de l'acier au carbone

IV.4. Les simulations de dynamique moléculaire

Les vues de côté (a) et de dessus (b) et de la configuration à basse énergie la plus stable pour l'adsorption des inhibiteurs L1 et L2 sur l'interface Fe (1 1 0) obtenue à l'aide des simulations de Monte Carlo sont illustrées par la figure IV.26.

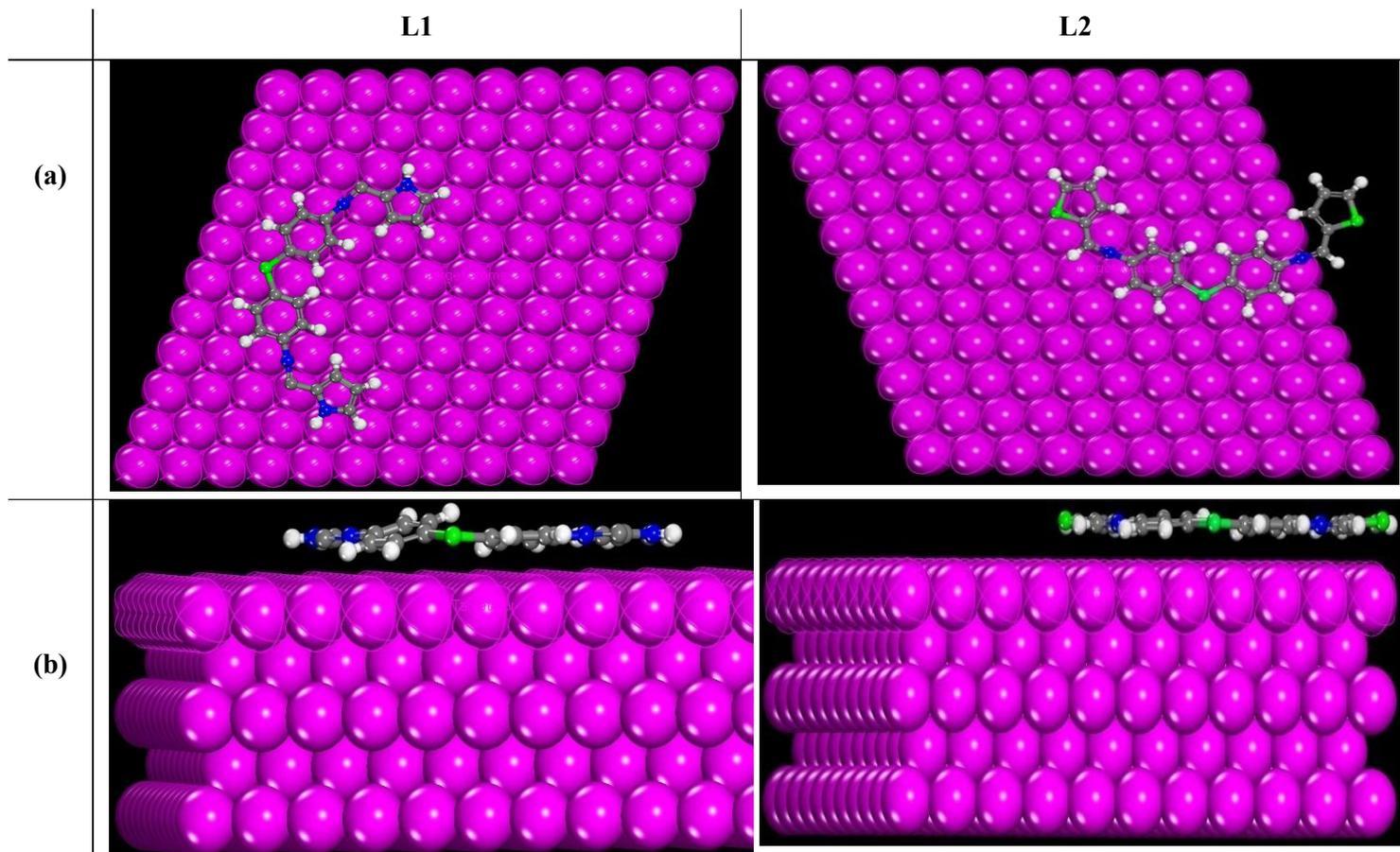


Figure IV.26. Les configurations d'équilibre de l'adsorption des bases de Schiff L1 et L2 sur la surface Fe (1 1 0) obtenues par les simulations de dynamique moléculaire : (a) vue de dessus, (b) vue de côté.

Il ressort clairement que les deux inhibiteurs sont orientés parallèlement à la surface de Fe (110) augmentant ainsi la couverture de la surface [86]

La répartition typique de l'énergie totale, de l'énergie totale moyenne, de van der Waals, de l'énergie électrostatique et de l'énergie intramoléculaire pour les systèmes dérivés de diphényl diamino sulfide/fer a été illustrée par la figure IV.27.

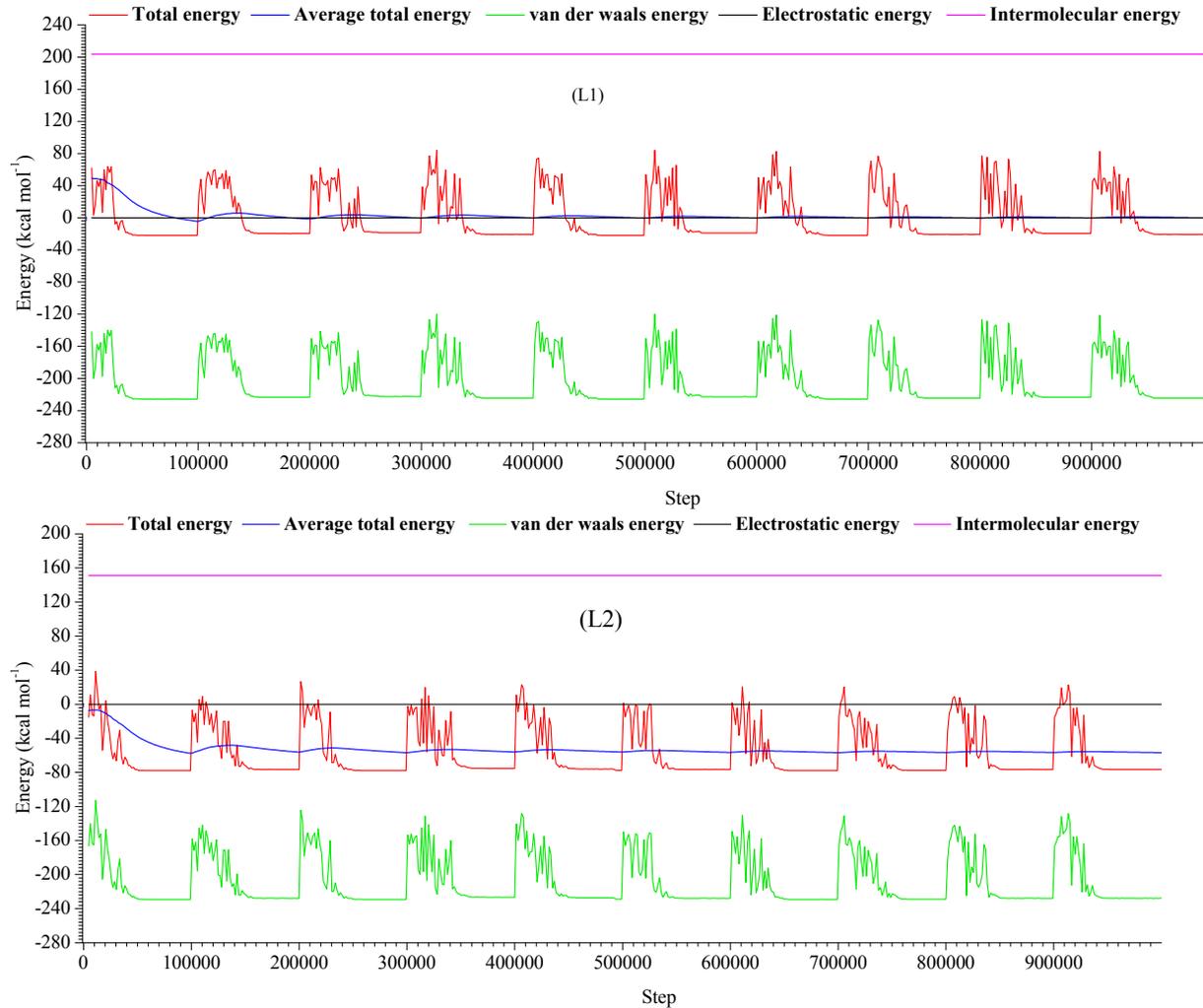


Figure IV.27. Distribution de l'énergie totale durant le processus d'optimisation de l'adsorption des inhibiteurs L1 et L2 sur la surface Fe (110).

Les valeurs des descripteurs des simulations de dynamique moléculaire sont répertoriées dans le tableau IV.15.

Tableau IV.15. Les descripteurs obtenus par la simulation de dynamique moléculaire des bases de Schiff L1 et L2 sur la surface Fe (1 1 0)

Inhibiteur	L1	L2
Energie totale E_T (kJ mol ⁻¹)	-167.145	-190.615
Energie d'adsorption E_{ads} (kJ mol ⁻¹)	-370.913	-341.804
Energie d'adsorption rigide (kJ mol ⁻¹)	-224.536	-230.821
Energie de déformation $E_{déf}$ (kJ mol ⁻¹)	-146.377	-110.983
dE_{ads}/dN_i (kJ mol ⁻¹)	-370.913	-341.804

L'énergie totale E_T est définie comme la somme des énergies des composants de l'adsorbat.

L'énergie d'adsorption E_{ads} rapporte l'énergie libérée (ou requise) lorsque les composants adsorbés relaxés (dérivés de diphényl diamino sulfide) sont adsorbés sur le substrat. Cette dernière est définie comme la somme de l'énergie d'adsorption rigide E.A.R et de l'énergie de déformation $E_{déf}$ des composants de l'adsorbat. ($E_{ads} = E.A.R + E_{déf}$)

L'énergie d'adsorption rigide E.A.R rapporte l'énergie libérée (ou requise) lorsque les composants adsorbés non relaxés (c'est-à-dire avant l'étape d'optimisation de la géométrie) sont adsorbés sur le substrat.

L'énergie de déformation $E_{déf}$ rapporte l'énergie libérée lorsque les composants adsorbés sont relâchés à la surface du substrat [87].

Dans de telles circonstances, l'énergie du substrat (surface du fer) est prise égale à zéro. dE_{ads}/dN_i est l'énergie d'adsorption différentielle, qui est l'énergie d'élimination d'un composant particulier de l'adsorbat. Comme dans le cas d'un gaz, il n'y a qu'une molécule et un composant, il s'agit de la même chose que l'énergie d'adsorption.

Le tableau IV.15 montre que les molécules L1 et L2 présentent une énergie d'adsorption négative élevée au cours du processus de simulation. Ceci indique une adsorption stable et plus forte des inhibiteurs sur une surface métallique [88].

Le mécanisme d'adsorption est dû aux électrons libres de l'azote et aux électrons π des cycles aromatiques présents dans les molécules inhibitrices qui occupent les orbitales d vides du fer en formant une couche protectrice sur la surface métallique. Protégeant ainsi l'acier au carbone de la corrosion.

Références bibliographiques

1. Z. Faska , A. Bellioua, M. Boukalah, L. Majidi, R. Fihi , A. Bouyanzer, B. Hammouti, *Monatsh Chem.* 139 (2008) 1417-1422.
2. G. Bereket, E. Hür, C. Öğretir, *Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 578 (2002) 79-88.
3. S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, C. Penverne, S. Chafaa, *Measurement* 99 (2017) 53-63.
4. S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1484–1488.
5. D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50–58.
6. M. Mesbah, T. Douadi, F. Sahli, S. Issaadi, S. Bokazoula, *J. Mol. Struct.* 1151 (2018) 41-48.
7. A. Zeino, I. Abdulazeez, M. Khaled, M.W. Jawich, I.B. Obot, *J. Mol. Liq.* 250 (2018) 50-62.
8. D.K Singh, S. Kumar, G. Udayabhanu, R. P. John, *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 738-746.
9. F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915-2931.
10. F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J.C. Hornez, *Corros. Sci.* 41 (1999) 789-803.
11. A. Chetouani, K. Medjahed, K.E. Sid-Lakhdar, *Corros. Sci.*, 46 (2004) 2421-2430.
12. S.S.A. El-Rehim, S.A.M. Refaey, F. Taha, M.B. Saleh, R.A. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 429-435.
13. S.T. Arab, A.M. Al-Turkustani, *Inter. J. Chem.*, 12 (2002) 249-268.
14. H.L. Wang, H.B. Fan, J.S. Zheng, *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2003) 655-661.
15. M. Boukalah , N. Benchat , B. Hammouti , A. Aouniti , S. Kertit , *Mater. Letters*, 60 (2006) 1901-1905.
16. A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33–58.
17. G. Vengatesh, G. Karthik, M. Sundaravadivelu, *Egypt. J. Pet.* 26 (2017) 705-719.
18. A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardas, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2902–2913.
19. M. Bartos, N. Hakcerman, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 3428-3433.
20. D.R. McFarlane, S.I. Smedley, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2240-2244.
21. Y. Freng, K.S. Siow, W.K. Teo, A.K. Hseich, *Corros. Sci.*, 41 (1999) 829-852.
22. J.O'M. Bockris, D. Drazic, R. Despic, *Electrochim. Acta*, 4 (1961) 325-361.
23. E.J. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 124-131.
24. N.K. Gupta, P.G. Joshi, V. Srivastava, M.A. Quraishi, *Inter. J. Biol. Macromol.* 106 (2018) 704-711.
25. M. El Achouri, S. Kertit, H.Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M. Infante, K. Elkacemi, *Prog. Org. Coat.* 43 (2001) 267–273.

26. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, K. Elkacemi, *Corros. Sci.* 42 (2000) 929–940.
27. P. Bommersbach, C. Dumont-Alemanly, J.P. Millet, B. Normand, *Electrochim. Acta.* 51 (2005)1076-1084.
28. M. H. Wahdan, A. A. Hermas and M. S. Morad, *Mater. Chem. Phys.*, 76 (2002) 111-118.
29. M. Yadav, S. Kumar, T. Purkait, L. O. Olasunkanmi, I. Bahadur, E.E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* 213 (2016) 122-138.
30. J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836-1843.
31. R. Mohan, A. Joseph, *Egypt. J. Petrol.* 27 (2018) 11-20.
32. A. Mishra, C. Verma, H. Lgaz, V. Srivastava, M.A.Quraishi, E.E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* 251 (2018) 317-332.
33. V.S. Sastri, *Corrosion inhibitors: theory and practice*, John Wiley & Sons Inc (2011) 171.
34. H. Tayebi, H. Bourazmi, B. Himmi, A. El Assyry, Y. Ramli, A. Zarrouk, A. Geunbour, B. Hammouti, *Der Pharm. Chem.* 6 (5) (2014) 220–234.
35. S.K. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukul, P. Banerjee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 5679–5690.
36. S.K. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukul, P. Banerjee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 17898–17911.
37. L. Bai, L. Feng, H. Wang, Y. Lu, X. Lei, F. Bai, *RSC. Adv.* 5 (2015) 4716–4726.
38. X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corros. Sci.* 53 (2011) 302–309.
39. R. Solmaz, G. Kardas, M. Culha, B. Yazıcı, M. Erbil, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5941-5952.
40. M. Rbaa, H. Lgaz, Y. El Kacimi, B. Lakhrissi, F. Bentiss, A. Zarrouk, *Mater. Discov.* 12 (2018) 43–54.
41. Y. Elkhofri, I. Forsal, E.M. Rakib, B. Mernari, *Port. Electrochim. Acta.* 36 (2018) <http://dx.doi.org/10.4152/pea.201802077>.
42. M. Abdallah, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2705–2716.
43. M. Yadav, R.R. Sinha, T.K. Sarkar, I. Bahadur, E.E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* 212 (2015) 686–698.
44. M. Solomon, S.A. Umoren, *J. Colloid Interface. Sci.* 462 (2016) 29–41.
45. C. Verma, L.O. Olasunkanmi, I.B. Obot, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, *RSC Adv.* 6 (2016) 53933–53948.
46. C. Verma, M.A. Quraishi, A. Singh, *J. Mol. Liq.* 12 (2015) 804–812

47. R.A. Prabhu, T.V. Venkatesha, A.V. Shanbhag, G.M. Kulkarni, R.G. Kalkhambkar, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3356-3362.
48. A.M. Fekry, R.R. Mohamed, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 1933-1939.
49. A. Singh, K.R. Ansari, J. Haque, P. Dohare, H. Lgaz, R. Salghi, M.A. Quraishi, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 82 (2018) 233–251.
50. N.D. Gowraraju, S. Jagadeesan, K. Ayyasamy, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, S. Chitra, *J. Mol. Liq.* 232 (2017) 9-19.
51. RS Erami, M Amirnasr, S Meghdadi, M Talebian, H. Farrokhpour, K. Raeissi, *Corros. Sci.* 151 (2019) 190-197.
52. R. Domga, M. Harouna, C. Tcheka, J.B. Tchatchueng, A. Tsafam, Domga; N.K. Dama, D. Dikdim, *Chem. J.* 1 (2015) 172–181.
53. K. Khaled, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2905–2916.
54. G. Gece, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2981–2992.
55. P. Dohare, M.A Quraishi, I.B Obot, *J. Chem. Sci.* 8 (2018) 130-149.
56. D. Alopez, S.N. Sinson, S.R. De Sanchez, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 845-854.
57. A.A. Hermas, M.S. Morad, M.H. Wahdan, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 95-102.
58. M. ElBelghti, Y. Karzazi, A. Dafali, B. Hammouti, F. Bentiss, I.B. Obot, I. Bahadur, E.E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* 218 (2016) 281–293.
59. A.K. Singh, S.K. Shukla, M. Singh, M.A. Quraishi, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 68–76.
60. S.K. Singh, S.P. Tambe, G. Gunasekaran, V.S. Raja, D. Kumar, *Corros. Sci.* 51 (2009) 595-601.
61. R.F.B. Cordeiro, D. Perrone, E. D'Elia, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 12188 – 12207.
62. N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S. ElHajjaji, C. Jama, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 330-336.
63. P. Zhao, Q. Liang, Y. Li, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1596-1607.
64. Y. Xiao-Ci, Z. Hong, L. Ming-Dao, R. hong-Xuan, Y. Lu-An, *Corros. Sci.* 42 (2000) 645-653.
65. L. Guo, S. Zhu, S. Zhang, Q. He, W. Li, *Corros. Sci.* 87 (2014) 366–375.
66. M. Frisch, J.G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, et al., *Gaussian 09, Revision A.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT 2009.
67. J. Zhang, Z. Liu, G.-C. Han, S.-L. Chen, Z. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 389 (2016) 601– 608.
68. N.O. Eddy, E.E. Ebenso, U.J. Ibok, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 445–456.
69. F. Tezcan, G. Yerlikaya, A. Mahmood, G. Kardaş. *J. Mol. Liq.* 269 (2018) 398-406.

70. L.O. Olasunkanmi, I.B. Obot, M.M. Kabanda, E.E. Ebenso, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 16004-16019.
71. B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y. Chen, Corros. Sci. 78 (2014) 260-268.
72. F. El Hajjaji, R. Salim, M. Messali, B. Hammouti, D. S. Chauhan, S. M. Almutairi, M. A. Quraishi, J. Bio. Tribo. Corros. 5 (2019) 4-17.
73. K.F. Khaled, Electrochim. Acta. 53 (2008) 3484-3492.
74. K.F. Khaled, Corros. Sci. 52 (2010) 2905-2916.
75. A.M. Al-Sabagh, N.Gh. Kandile, N.M. Nasser, M.R. Mishrif, A.E. El-Tabey, Egypt. J. Petrol. 22 (2013) 351-365.
76. N. Kovačević, A. Kokalj, Corros. Sci. 73 (2013) 7-17.
77. M. Abdallah, E.A. Helal, A.S. Fauda, Corros. Sci. 48 (2006) 1639-1654.
78. R. Yıldız, Ionics 25 (2019) 859-870.
79. N. Palaniappan, L.R. Chowhan, S. Jothi, I.G. Bosco, I.S. Cole, Surf. Interfaces. 6 (2017) 237-246.
80. I. Lukovits, E. Kálmán, F. Zucchi, CORROSION. 57 (2001) 3-8.
81. T.A. Salman, D.S. Zinad, S.H. Jaber, M. Al-Ghezi, A. Mahal, M.S. Takrif, A.A. Al-Amiery, J. Bio. Tribo. Corros. 5(2019) 48-59.
82. F. El-Hajjaji, M. Messali, A. Aljuhani, M. R. Aouad, B. Hammouti, M.E. Belghiti, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, J. Mol. Liq. 249 (2018) 997-1008.
83. A. Y. Musa, R. T. T. Jalgham, A. Mohamad, Corros. Sci.56 (2012) 176-183.
84. Y. El Aoufir, Y. El Bakri, H. Lgaz, A. Zarrouk, R. Salghi, I. Warad, Y. Ramli, A. Guenbour, E. M. Essassi, H. Oudda, J. Mater. Eng. Struct. 8 (2017) 3290-3302.
85. L.O. Olasunkanmi, M.M. Kabanda, E. E. Ebenso, Physica. E. 76 (2016) 109-126.
86. R. Solmaz, E. Altunbas, G. Kardas, Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 47 (2011) 264-271.
87. P. P. Kumari, P. Shetty and S. A. Rao, Arabian J. Chem. 5 (2017) 653-663.
88. P. P. Kumari, S. A. Rao, P. Shetty, Procedia. Mater. Sci. 5 (2014) 499-507.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a pour objectif d'étudier l'influence de deux nouvelles séries de molécules bases de Schiff à savoir les dérivés d' amino quinoléine {(1Z) -2-oxo-N'-phényl-N-quinoléine-8-ylpropanehydrazonamide (**H₂L-H**) et (1Z) -N'-(4-bromophényl) -2-oxo La N-quinoléine-8-ylpropanehydrazonamide (**H₂L-Br**)} et les dérivés de diphenyl diamino sulfide {4,4'-Bis (pyrrole-2-carboxaldehyde) diphenyl diimino sulfide (**L1**) et 4, 4'-Bis (thiophene-2-carboxaldehyde) diphenyl diimino sulfide (**L2**)} sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu HCl 1M. Ces inhibiteurs ne sont pas toxiques et n'ont pas d'impact nocif sur l'environnement. L'étude de l'effet anticorrosif de ces composés par les méthodes électrochimiques et gravimétrique, nous a permis de tirer les résultats suivants :

- ❖ Les performances d'inhibition augmentent avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs et atteignent les efficacités inhibitrices maximales autour de 84,74%, 91,63%, 91.93% et 89.71% pour H₂L-H, H₂L-Br, L1 et L2, respectivement.
- ❖ Les courbes de polarisation montrent que l'augmentation de la concentration des inhibiteurs étudiés entraîne une diminution des densités de courant cathodique et anodique et démontrent leurs caractères mixtes.
- ❖ Les diagrammes d'impédance de Nyquist des composés L1 et L2 sont constitués d'une seule boucle capacitive et l'augmentation de la concentration des inhibiteurs induit l'augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge R_{ct} , d'où l'augmentation de l'efficacité inhibitrice. Tandis que ceux des composés H₂L-H et H₂L-Br consistent en une grande boucle capacitive à haute fréquence, suivi d'une petite boucle inductive à basses fréquences.
- ❖ L'effet de température sur le pouvoir inhibiteur des composés L1 et L2 a été interprété par les deux méthodes à savoir la gravimétrie et les courbes de polarisation, et les résultats obtenus ont abouti à un décroissement de l'efficacité inhibitrice avec la température pour 30 min de temps d'immersion de l'acier au carbone dans la solution corrosive, contrairement à 24 h d'immersion. Il s'est avéré que les inhibiteurs L1 et L2 prouvent leur rôle à long terme. La prolongation du temps assure un bon recouvrement de la surface métallique par les molécules inhibitrices. Ceci augmente le pouvoir protecteur même avec l'augmentation de la température.

- ❖ L'action des bases de Schiff étudiées en tant qu'inhibiteurs de corrosion efficaces repose principalement sur leur capacité d'adsorption à la surface du métal en obéissant à l'isotherme de Langmuir.
- ❖ L'efficacité inhibitrice des composés dérivés d' amino quinoléine diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation. Ceci suggère que l'effet hydrodynamique est destructeur sur la performance de ces inhibiteurs.
- ❖ L'addition du KI à la solution corrosive fait augmenter d'une manière significative l'efficacité inhibitrice des produits H₂L-H et H₂L-Br.
- ❖ L'étude de l'effet synergique a révélé que les additifs utilisés s'adsorbent de manière coopérative pour réduire la corrosion de la surface métallique.
- ❖ Les analyses MEB et AFM ont confirmé la formation d'une couche protectrice lors de l'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface de l'acier au carbone.
- ❖ La caractérisation de la couche protectrice par IR et UV-Vis a confirmé l'adsorption des inhibiteurs H₂L-H et H₂L-Br sur la surface métallique par l'apparition des bandes caractéristiques C = N, C = O, et C = C_{Ar}.
- ❖ L'efficacité inhibitrice suit l'ordre H₂L-Br > H₂L-H. La substitution du bromure inhibe la corrosion du fer en augmentant la délocalisation de la densité électronique dans la molécule, ce qui la rend plus stable.
- ❖ La variation de l'efficacité d'inhibition des composés L1 et L2 dépend de la présence d'atomes électronégatifs S et N dans les structures moléculaires.
- ❖ Les charges atomiques de Mulliken et NBO et la distribution des orbitales moléculaires HOMO et LUMO ont indiqué que les molécules étudiées s'adsorbent par des centres actifs tels que N, O et quelques atomes de carbone des cycles aromatiques.
- ❖ Les résultats de simulations de la dynamique moléculaire indiquent que les inhibiteurs testés sont adsorbés en mode quasi-parallèle par rapport à la surface du métal, ce qui assure les fortes interactions entre ces derniers. En plus, les valeurs de l'énergie d'adsorption les plus négatives ont conduit à des interactions inhibiteur/surface plus stables.
- ❖ Les résultats expérimentaux et théoriques sont en bonne corrélation.

Perspectives

Nous envisageons de faire les travaux suivant :

- ✓ La synthèse d'autres nouveaux composés bases de Schiff
- ✓ L'étude du pouvoir inhibiteur de corrosion des produits synthétisés dans d'autres milieux agressifs, alcalins et neutres ainsi que sur d'autres métaux tels que le cuivre, l'aluminium ...
- ✓ La caractérisation de la surface des métaux par d'autres méthodes comme la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).
- ✓ Elargir le champ de connaissance dans l'étude quantique.

ملخص

تحت دراسة فعالية تثبيط تآكل الفولاذ في وسط حمض الهيدروكلوريك (1مول/ل) بواسطة سلسلتين من المركبات غير المتجانسة لقواعد شيف (H_2L-H , H_2L-Br) و ($L1$, $L2$) باستخدام تقنيات مختلفة: الطريقة الوزنية، منحنيات الاستقطاب و مطياف الممانعة الكهروكيميائية (EIS). تم فحص تأثير التركيز، وقت الغمر، درجة الحرارة، التآزر وأجريت الدراسة الهيدروديناميكية. تم تفسير التحليل المورفولوجي لسطح المعدن بواسطة الفحص المجهرى للقوة الذرية (AFM)، مسح المجهر الإلكتروني (SEM) بالاقتران مع EDS (قياس الطيف بالأشعة X المشتتة من الطاقة)، وتم تسليط الضوء على طريقة الامتزاز لهذه المثبطات على سطح المعدن مع ربطها مع المنحنيات متساوية الحرارة المناسبة و تحديد الكميات الحرارية الديناميكية الموافقة. تم تأكيد امتزاز المثبطات على سطح المعدن عن طريق التوصيف الطبقي للطبقة الواقية. تمت دراسة التوافق بين الهياكل الجزيئية والنشاط المثبط باستخدام دراسة الكم DFT (نظرية الكفاءة الوظيفية) والمحاكاة الديناميكية الجزيئية (MDS).

الكلمات المفتاحية: فولاذ، التآكل، مثبط، التآزر

Abstract

The study of the corrosion inhibition of steel in 1M HCl acid medium by two series of heterocyclic compounds of Schiff bases (H_2L-H , H_2L-Br) et ($L1$, $L2$) was carried out using different techniques: gravimetry, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The influence of concentration, immersion time, temperature and synergy were examined and the hydrodynamic study was carried out. The morphological analysis of the metal surface was interpreted by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) coupled to EDS (energy dispersive X-ray spectrometry) and the adsorption mode of these inhibitors on the metal surface has been highlighted by assigning it the appropriate isotherm and determining the corresponding thermodynamic quantities. The adsorption of the inhibitors on the metal surface was confirmed by the spectroscopic characterization of the protective layer. A correlation between molecular structures and inhibitory activity was performed using the DFT quantum study (density functional theory) and molecular dynamic simulations (MDS).

Keywords: Steel, corrosion, inhibitor, synergy, DFT, MDS.

Résumé

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M par deux séries de composés hétérocycliques bases de schiff (H_2L-H , H_2L-Br) et ($L1$, $L2$) a été effectuée en utilisant différentes techniques : la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'influence de la concentration, du temps d'immersion, de la température et de la synergie ont été examinées et l'étude hydrodynamique a été mise en œuvre. L'analyse morphologique de la surface métallique a été interprétée par microscopie à force atomique (AFM), par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDS (spectrométrie à rayons-X à dispersion d'énergie) et le mode d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface du métal a été mis en évidence en lui assignant l'isotherme appropriée et en déterminant les grandeurs thermodynamiques correspondantes. L'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique a été confirmée par la caractérisation spectroscopique de la couche protectrice. Une corrélation entre les structures moléculaires et l'activité inhibitrice a été effectuée en utilisant l'étude quantique DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) et les simulations de la dynamique moléculaire (SDM).

Mots clés : Acier, corrosion, inhibiteur, synergie, DFT, SDM.