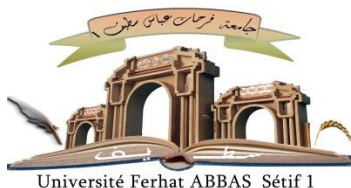


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

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: Génie Electrochimique

Par

RAISEMCHE Lynda

THÈME

**Etude de l'activité anticorrosive d'une série
d'azomethines**

Soutenue le 23/10/2024 devant le Jury:

ISSAADI Saifi	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
DOUADI Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
KAABI Ilhem	M.C.A.	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directeur
LANEZ Touhami	Professeur	Univ. Hamma Lakhdar El Oued	Examineur
HAMANI Hanane	M.C.A	Univ. Saad Dahleb Blida	Examinatrice
ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité
BENGUERBA Yacine	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité

Remerciements

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements sincères à toutes les personnes qui m'ont soutenu et aidé au cours des années consacrées à la réalisation de cette thèse.

Tout d'abord, je remercie Allah le Tout-Puissant pour m'avoir donné la force et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance infinie au Professeur Tahar DOUADI, qui m'a accueilli au sein de l'équipe du laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes (LEMMC) de l'Université Ferhat ABBAS-Setif-1. Ses précieux conseils et orientations ont été déterminants dans l'aboutissement de cette recherche.

Je souhaite également remercier chaleureusement ma Co-encadreur, Madame Ilhem KAABI (MCA) à l'UFA Sétif, pour son aide inestimable et ses précieux conseils qui ont grandement contribué à l'amélioration de ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur Saifi ISSADI, Professeur à l'UFA Sétif, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont aux membres du jury, Monsieur Touhami LANEZ, Professeur à l'Université de El Oued, Madame Hanane HAMANI (MCA) à l'Université de Blida, pour avoir accepté de juger ce travail. Leur expertise et leurs remarques constructives ont été d'une grande valeur.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Ahmed ZOUAOUI, Professeur à l'UFA Sétif, et toute l'équipe de son laboratoire pour m'avoir accueilli chaleureusement et pour leur soutien indéfectible tout au long de mes travaux de recherches au sein de leur laboratoire.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur Yacine BENGUERBA, Professeur à l'UFA Sétif, pour son aide précieuse et ses conseils avisés.

Enfin, un grand merci à mon mari pour son soutien constant et inébranlable qui m'a été d'un grand secours tout au long de ces années.

Dédicace

Cette thèse est dédiée

A mon Père

*Dont le soutien indéfectible et la source d'inspiration ont été les piliers de mon
parcours académique.*

Lynda Raisemche

Liste des Figures

Figure I. 1: Corrosion uniforme et la corrosion localisée d'une surface métallique.....	8
Figure I. 2: Ionisation de l'interface : (A) cas réel de l'électrode dans électrolyte ; (B) comparaison avec un condensateur plan.....	10
Figure I. 3: Mesure de potentiel d'un métal.....	10
Figure I. 4: Diagramme de Pourbaix pour le fer.....	13
Figure I. 5: Double couche électrique à la surface d'un métal.....	14
Figure I. 6: Différentes étapes d'une réaction électrochimique.....	15
Figure I. 7: Classement des inhibiteurs de corrosion.....	16
Figure I. 8: Composition chimique et la formule de quelques inhibiteurs organiques	17
Figure I. 9: Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant.....	18
Figure I. 10: Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique dans un milieu aqueux.....	20
Figure I. 11: Structure générale des bases de Schiff.....	21
Figure I. 12: Réaction de formation d'une base de Schiff.....	22
Figure II. 1: Photos des potentiostats utilisés pour les mesures électrochimiques: a) Biologic et (b) PGZ301.....	35
Figure II. 2: Paramètre utilisée pour Circuit ouvert par EC-lab.....	36
Figure II. 3: Montage électrochimique.....	36
Figure II. 4: Paramètre utilisée pour PDP par EC-lab.....	37
Figure II. 5: Paramètre utilisée pour impédance pour EC-lab.....	37
Figure II. 6: Paramètre utilisée pour Voltamétrie cyclique par EC-lab.....	38
Tous les tests ont été effectués à température ambiante après 30 minutes d'immersion au potentiel d'abandon.	
Figure II. 7: Différentes allures du potentiel de corrosion d'une électrode.....	40
Figure II. 8: Exemple de courbes courant tension en tracé linéaire « (A) » et en en échelle semi-logarithmique« (B) »	42
Figure II. 9: Schéma de l'excitation potentielle et de sa réponse en courant sous forme d'excitations sinusoïdales.....	44
Figure II. 10: Diagrammes Nyquist et Bode.....	46
Figure II. 11: Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).....	47
Figure II. 12: Diagramme de Nyquist et son circuit électrique équivalent.....	48

Figure II. 13: Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.....	49
Figure II. 14: Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist lors d'une diffusion et son circuit électrique équivalent.....	49
Figure II. 15: <i>Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist lors de l'adsorption d'une espèce et son circuit électrique équivalent.....</i>	50
Figure II. 16: Allure générale d'une courbe de voltampérométrie cyclique réversible.....	51
Schéma III. 1: Procédure de la synthèse du composé Azo-Cum.....	62
Figure III. 1 : N1-(coumarin-7-yl) amidrazone (Azo-Cum).....	62
Figure III. 2: Spectre RMN ¹ H de Azo-Cum.....	63
Figure III. 3: Spectre IR du Azo-Cum.....	64
Figure III. 4: Spectre UV-vis du Azo-Cum.....	64
Figure III. 5: Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur Azo-Cum.....	66
Figure III. 6: Relation entre le taux de corrosion et l'efficacité d'inhibition de l'acier XC48 dans une solution de HCl 1 M avec la concentration optimale d'Azo-Cum par rapport au temps d'immersion à température ambiante obtenue par mesure de la perte de poids.....	67
Figure III. 7: Courbes de potentiel de circuit ouvert en fonction du temps d'immersion pour l'acier XC48 en l'absence et en présence de différentes concentrations de Azo-Cum en milieu HCl 1M à température ambiante.....	68
Figure III. 8: Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'inhibiteur Azo-Cum à température ambiante (a). Circuit équivalent(b).....	69
Figure III. 9: Diagrammes de Bode et de l'angle de phase de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur Azo-Cu.....	71
Figure III. 10: Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteur Azo-Cum.....	72
Figure III. 2: Coubes de polarisation obtenus pour l'acier XC48 dans la solution HCl 1M à différentes températures.....	74
Figure III. 12: Coubes de polarisation obtenus pour l'acier XC48 dans 1 M HCl en présence de la concentration optimale 5x10 ⁻⁴ M d' Azo-Cum à différentes températures.....	74
Figure III. 3: Diagramme d'Arrhenius pour la densité de courant de corrosion de l'acier au carbone a 1 M HCl en l'absence et en présence d'un inhibiteur à la concentration optimale d'Azo-Cum.....	76
Figure III. 4: Etat de transition de l'acier XC 48 dans 1 M HCl en absence et en présence de la concentration optimale d'Azo-Cum.....	77

Figure III. 5: Tracés d'isothermes d'adsorption (a) Temkin d'Azo-Cum sur acier XC48 à 25°C en utilisant différentes méthodes.....	78
Figure III. 6: Tracés d'isothermes d'adsorption (b) Frumkin d'Azo-Cum sur acier XC48 à 25°C en utilisant différentes méthodes.....	79
Figure III. 7: Tracés d'isothermes d'adsorption (c) Langmuir d'Azo-Cum sur acier XC48 à 25°C en utilisant différentes méthodes.....	79
Figure III. 8: Voltamogrammes cycliques pour l'acier au carbone obtenus dans une solution de HCl 1 M contenant diverses concentrations d'Azo-Cum à température ambiante.....	81
Figure III. 9: Spectre UV-visible de la solution 1 M HCl + 5x10 ⁻⁴ M Azo-Cum (a) après 24h d'immersion de l'acier au carbone (b).....	82
Figure III. 20: Micrographie (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 24 h d'immersion dans HCl 1M en absence et en présence de Azo-Cum à concentration optimale.....	83
Figure III. 10: Spectres EDX des surfaces en acier XC48: (a) Acier poli ; (b) Acier après 24 h de plongée dans 1 M HCl ; (c) Acier après 24 h de plongée dans 1 M HCl + Azo-Cum.....	85
Figure III. 11: Image AFM illustrées en 3D de la surface de l'acier XC48 Azo-Cum après 24h d'immersion : (a) Acier XC48 avant l'immersion dans HCl 1M; (b) Après 24 h d'immersion dans HCl 1M; (c) Après 24 h d'immersion avec 5x10 ⁻⁴ M Azo-Cum + HCl1M.....	86
Figure III. 12: Mesure angle de contact d'une surface en acier XC48 en absence et en présence des inhibiteur Azo-Cum après 24 h d'immersion dans HCl 1M. (a) Acier poli, (b) Acier dans 1 M HCl solution (c)) Acier + 1 M HCl solution +5x10 ⁻⁴ M Azo-Cum.....	87
Figure III. 13: Courbes de polarisation de la corrosion pour l'acier XC48 dans une solution de HCl 1M en présence et en absence d'ions halogénures avec 5 × 10 ⁻⁴ M de Azo-Cum à température ambiante.....	88
Figure III. 14: Courbes Tafel d'acier XC48 dans 1 M HCl à température ambiante en absence et présence de différentes concentrations de KI.....	89
Figure III. 15: Courbes Tafel d'acier XC48 dans 1 M HCl contenant 10 ⁻⁴ M (KI/Azo-Cum) à température ambiante avec différents rations de concentrations d'Azo-Cum et de KI.....	90
Figure III. 16: Courbes de polarisation d'acier XC48 dans 1 M HCl à température ambiante avec des solutions contenant un inhibiteur combiné (Azo-Cum) / (KI) =5/5.....	91
Figure III. 17: Structure optimisée, HOMO et LUMO pour la molécule Azo-Cum neutre...	98
Figure III. 18: Structure optimisée, HOMO et LUMO pour la molécule Azo-Cum protonée...	99
Figure III.30: Cartographie du potentiel électrostatique moléculaire des formes neutre et protonée de la molécule Azo-Cum.....	101
Figure III. 19: Structures optimisées et charges atomiques Mulliken de forme neutre Azo-Cum (a) ; forme protonée (b) calculée au niveau B3LYP/6-31 G (d, p).....	102

Figure III.20: Configurations d'adsorption à faible énergie les plus stables pour les systèmes (a) inhibiteur protonée et (b) non protoné /100 H ₂ O/10 HCl.....	104
Schéma IV. 1: Procédure de la synthèse du composé (SB).....	119
Figure IV.1: ((1Z)-N, (2-phenylthio) phenyl), N', [2-(phenoxyphenyl)]-2-oxopropanehydrazonamide.....	119
Figure IV. 2: Spectre RMN ¹ H de (SB).....	120
Figure IV. 3: Spectre IR du SB.....	120
Figure IV. 4: Spectre UV-vis du SB.....	121
Figure IV. 5: Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur SB.....	123
Figure IV. 6: Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de SB en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M.....	124
Figure IV. 7: Histogramme de la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps...124	124
Figure IV. 8: Courbes de potentiel de circuit ouvert en fonction du temps d'immersion pour l'acier XC48 en l'absence et en présence de différentes concentrations du SB en milieu HCl 1M à température ambiante.....	125
Figure IV. 9: Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'inhibiteurs SB à température ambiante.....	126
Figure IV. 10: Circuit équivalent à la corrosion de l'acier au carbone dans 1 M HCl en présence et en absence d'inhibiteur (SB).....	127
Figure IV. 2: Diagrammes de Bode (a) et angle de phase (b) de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations de SB.....	128
Figure IV. 3: Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l inhibiteur SB.....	129
Figure IV. 4: Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de SB dans HCl 1M obtenue par les trois méthodes d'études.....	130
Figure IV. 5: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC48 à différente concentrations de SB par trois méthodes.....	131
Figure IV. 6: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier XC48 à différentes concentrations de SB par trois méthodes.....	132
Figure IV. 7: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier XC48 à différente concentrations de SB par trois méthodes.....	132
Figure IV. 8: Spectre UV-visible de la solution 1 M de HCl en présence de 10 ⁻³ M de SB avant immersion (a) et après 4 jours d'immersion de l'acier XC48 dans la solution HCl+10 ⁻³ M de SB (b).....	134

Figure IV. 9: Micrographie MEB de la surface de l'acier XC48 : (a) témoin, (b) après 24 h d'immersion dans HCl 1M, (c) après 24 h d'immersion dans HCl 1M en présence de 10^{-3} M de SB.....	135
Figure IV. 10: Spectres EDX de la surface de l'acier (a): Acier seul, (b): après 24h d'immersion dans HCl 1M, (c) : en présence de 10^{-3} M de SB.....	136
Figure IV. 20: 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 + 10^{-3} M de SB.....	138
Figure IV. 11: Images d'angle de contact (a) : Acier XC48 à l'état poli, (b) : Acier XC48 dans HCl 1 M après 24h d'immersion, (c) : Acier XC48 exposées à 10^{-3} M de SB + HCl (1M) après 24h d'immersion	140
Figure IV. 12: Structure optimisée, HOMO et LUMO pour la molécule SB neutre.....	141
Figure IV. 13: Structure optimisée, HOMO et LUMO pour la molécule SB neutre.....	142
Figure IV. 14: Cartographie du potentiel électrostatique moléculaire des formes neutres et protonées de la molécule SB.....	144
Figure IV. 15: Distribution de la densité électronique totale de la molécule étudiée.....	145
Figure IV. 16: Charges atomiques de Mulliken de l'inhibiteur étudié SB.....	147

Liste des Tableaux

Tableau I. 1: Facteurs qui influencent la corrosion.....	7
Tableau I. 2: Potentiels standards d'électrodes à 25 °C par rapport à l'hydrogène.....	11
Tableau II .1: Composition chimique de l'acier XC48 utilisé dans l'étude de l' inhibiteur Azo-Cum en % massique.....	33
Tableau II. 2: Composition chimique de l'acier XC48 utilisée dans l'étude de l'inhibiteur SB en % massique.....	34
Tableau III. 1: Paramètres de corrosion de l'acier XC48 dans une solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'Azo-Cum obtenus par gravimétrie après 24 heures d'immersion à température ambiante.	65
Tableau III. 2: Résultats de perte de poids de l'acier XC48 dans 1 M HCl obtenus en l'absence et en présence de l'inhibiteur (Azo-Cum) à 5×10^{-4} M pendant différentes périodes d'immersion à température ambiante.....	66
Tableau III. 3: Paramètres SIE pour la corrosion de l'acier XC48 dans une solution de HCl 1M avec et sans concentrations variables de l'inhibiteur Azo-Cum à temperature ambiante...	70
Tableau III. 4: Valeurs de polarisation potentiodynamique de la corrosion de l'acier XC48 dans 1 M HCl à temperature ambiante en l'absence et en présence d'inhibiteur Azo-Cum.....	73
Tableau III. 5: Effet de la température sur les paramètres électrochimiques d'une électrode en acier XC48 immergée ds 1M HCl avec une concentration optimale de composé Azo-Cum...	75
Tableau III. 6: Paramètres d'activation pour la réaction de corrosion de l'acier au carbone dans 1M HCl avec une concentration optimale Azo-Cum.....	77
Tableau III. 7: Paramètres thermodynamiques d'adsorption d' inhibiteur Azo-Cum sur l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M à différentes temperatures.....	80
Tableau III. 8: Composition élémentaire de l'acier au carbone en l'absence et en présence de l'inhibiteur.....	84
Tableau III. 9: Changement de l'efficacité de l'inhibition avec divers ions halogénures pour l'acier XC48 dans 1 M HCl contenant 10^{-4} M d'inhibiteur combiné ((Azo-Cum) = (KX), X = Cl ⁻ , Br ⁻ et I ⁻).....	89
Tableau III. 10: Paramètres de polarisation de l'acierXC48 dans 1M HCl, sans et avec des concentrations variables de KI à température ambiante.....	90
Tableau III. 11: Paramètres de polarisation de l'acier XC48 dans 1M HCl contenant 10^{-4} M (KI/Azo-Cum) à température ambiante avec différents rapports de concentrations d'Azo-Cum et de KI.....	91

Tableau III. 12: Effet des concentrations totales (Azo-Cum / KI) avec un rapport de (Azo-Cum)/ (KI) = 5/5 sur les paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans 1M HCl à température ambiante.....	92
Tableau III. 13: Paramètre de synergie (S_{θ}) à différentes concentrations d'Azo-Cum.....	92
Tableau III. 14: Paramètres chimiques quantiques de Azo-Cum.....	99
Tableau III. 15: Résultats de la charge Mulliken pour l'inhibiteur (Azo-Cum).....	103
Tableau III. 16: Simulation de la dynamique moléculaire.....	104
Tableau IV. 1: Vitesses de corr et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations....	122
Tableau IV. 2: Paramètres SIE pour la corrosion de l'acier XC48 dans une solution de HCl 1M avec et sans concentrations variables de l'inhibiteur SB à température ambiante.....	128
Tableau IV. 3: Valeurs de polarisation potentiodynamique de la corrosion de l'acier XC48 dans 1 M HCl à température ambiante en l'absence et en présence d'inhibiteur SB.....	130
Tableau IV. 4: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du SB sur l'acier XC48 dans HCl 1 M à température ambiante.....	133
Tableau IV. 5: Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur SB 10^{-3} M à température ambiante.....	137
Tableau IV. 6: Valeurs de la rugosité moyenne de surface par AFM de la surface de l'acier XC48 dans la solution HCl 1M en absence et en présence de 10^{-3} M	139
Tableau IV. 7: Paramètres chimiques quantiques de la molécule SB.....	142
Tableau IV. 8: Charges atomiques de Mulliken de l'inhibiteur SB.....	145

Liste des abréviations

CC : Courant Continu.

CA : Courant Alternatif.

β_a : Pente anodique de Tafel.

β_c : Pente cathodique de Tafel.

C_{dc} : Capacité de la double couche.

CPE : Élément de phase constante.

dE_{ad}/dNi : Energie d'adsorption différentielle.

DFT : Théorie de densité fonctionnelle.

E_a : Energie d'activation.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

$E(\%)$: Efficacité Inhibitrice.

E_T : Electrode de Travail.

h : constante de Planck.

HOMO : Orbitale moléculaire occupée la plus élevée.

1H RMN : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton.

i_{corr} : densité du courant de corrosion.

$i_{corr(inh)}$: densité du courant de corrosion en présence de l'inhibiteur.

IR : Infra Rouge.

K_{ads} : Constante d'équilibre d'adsorption.

LUMO : Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MEP : Potentiel électrostatique moléculaire.

N : Nombre d'Avogadro.

NACE : National Association of Corrosion Engineers.

R : Constante des gaz parfaits.

R^2 : Coefficient de corrélation.

R_s : Résistance d'électrolyte.

R_{tc} : Résistance de transfert de charge.

R_{tc0} : Résistance de transfert de charge en présence de l'inhibiteur.

SDM : Simulation de la dynamique moléculaire.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

T : Température.

UV-Vis : Spectrophotométrie Ultra-Violet-Visible.

XC48 : Acier doux.

ΔE_{gap} : Energie du gap ($E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$).

ΔG_{ads} : Energie libre d'adsorption.

ΔH_{a} : Enthalpie d'activation.

ΔS_{a} : Entropie d'activation.

θ : Taux de recouvrement de la surface.

Sommaire

<i>Remerciements</i>	
<i>Dédicace</i>	
Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Sommaire	
Introduction generale	1
REFEFENCES	4
CHAPITRE I : Rappel théorique et étude bibliographique	
I. Rappel théorique et étude bibliographique	6
I.1. Rappel théorique sur la corrosion	6
I.1.1. Quelques définitions de la corrosion	6
I.1.2. Impact économique de la corrosion	6
I.1.3. Différents facteurs de la corrosion	7
I.1.4. Formes de corrosion	7
I.1.4.1. Corrosion uniforme dite généralisée	8
I.1.4.2. Une corrosion localisée	8
I.1.5. Types de corrosion	8
I.1.5.1. Corrosion chimique	8
I.1.5.2. Corrosion bactérienne, ou corrosion « microbienne »	9
I.1.5.3. Corrosion électrochimique (aqueuse)	9
I.1.6. Corrosion expliquée par l'électrochimie	9
I.1.6.1. Notion du potentiel	9
I.1.6.2. Mesure du potentiel d'une électrode	10
I.1.6.3. Processus de corrosion en milieu aqueux	11
I.1.7. Aspect thermodynamique de la corrosion	12
I.1.8. Aspect cinétique de corrosion	14
I.2. Lutte contre la corrosion	15
I.2.1. Inhibiteurs de corrosion métallique	15
I.2.1.1. Définition d'inhibiteur et condition d'utilisation	15
I.2.1.2. Classification des inhibiteurs	16
I.2.1.2.1. Classification selon la nature de l'inhibiteur	16
I.2.1.2.2. Classification par réaction partielle	17
I.2.1.2.3. Classification selon le domaine d'application	18

I.2.1.2.4. Classification par mécanisme d'action interfaciale	19
I.3. Paramètres d'adsorption.....	20
I.4. Rappels théoriques sur les azomethines	21
I.4.1. Définition des azomethines.....	21
I.5. Etude bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion de l'acier dans le milieu acide.....	22
REFEFENCES	30
CHAPITRE II : Méthodes et conditions expérimentales	
II. Condition et méthodes expérimentales.....	33
II.1. Conditions expérimentales.....	33
II.1.1. Préparation de la surface des échantillons et des électrolytes	33
II.2. Techniques expérimentales.....	35
II.2.1. Gravimétrie	38
II.2.2. Méthodes électrochimiques	39
II.2.2.1. Suivi su potentiel open circuit	39
II.2.2.2. Courbes de polarisation	41
II.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	43
II.2.2.4. Voltamétrie cyclique	50
II.3. Méthodes physicochimiques d'analyse.....	53
II.3.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).....	53
II.3.2. Spectroscopie UV-visible.....	53
II.3.3. Spectroscopie RMN.....	54
II.3.4. Point de fusion	55
II.4. Méthode d'analyse de la surface	55
II.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
II.4.2. Microscopie à force atomique (AFM).....	55
II.4.3. Angle de contact	55
II.5. Condition des méthodes theoriques	56
REFERENCES	57
CHAPITRE III : Resultats et discussions : inhibiteur (Azo-Cum)	
III. Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice de la molécule azomethine : N1-(coumarin-7-yl) amidrazone (Azo-Cum) Vis-à-vis la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M.....	61
III.1. Synthèse et caractérisation du compose : N1-(coumarin-7-yl) amidrazone (Azo-Cum).	61
III.1.1. Synthèse de Azo-Cum.....	61

III.1.2. Caractérisation spectroscopique du composé Azo-Cum.	62
III.1.2.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (¹H RMN).	62
III.1.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR).	63
III.1.2.3. Spectroscopie UV-visible.	64
III.2. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X48 en milieu acide par le Azo-Cum.	65
III.2.1. Etude gravimétrique.	65
III.2.1.1. Effet de la concentration.	65
III.2.1.2. Effet de temps d'immersion.	66
III.2.2. Mesures électrochimiques.	67
III.2.2.1. Potentiel de circuit ouvert (PCO).	67
III.2.2.2. Résultats de l'impédancemétrie (SIE).	68
III.2.2.3. Résultats de la polarisation potentiodynamique.	71
III.2.3. Effet de température.	74
III.2.4. Paramètres d'activation et thermodynamiques.	75
III.2.5. Isotherme d'adsorption	78
III.2.6. Voltamétrie cyclique	80
III.2.7. Analyse de surface	82
III.2.7.1. Spectroscopie UV- visible	82
III.2.7.2. Etude morphologique par microscopie à balayage électronique (MEB).	83
III.2.7.3. Microscopie à force atomique AFM	86
III.2.7.4. Mesure l'angle de contact.	87
III.3. Effet synergique des halogénures sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide en présence de Azo-Cum.	88
III.3.1. Influence des halogénures	88
III.3.2. Influence de la concentration <i>en</i> KI.	89
III.3.3. Effet de synergie du Azo-Cum et KI	90
III.3.4. Parametre de Synergie	92
III.4. Mécanisme d' inhibition	93
III.5. Calculs de chimie quantique par (DFT) et simulations dynamique moléculaire (SDM).	94
III.5.1. Introduction.	94
III.5.2. Etude théorique par DFT.	95
III.5.3. Étude quantique de l'inhibiteur Azo-Cum	98
III.5.3.1. Parametre de DFT	98

III.5.3.2. Simulation Moleculaire Dynamique.....	103
REFERENCES	106
CHAPITRE IV : Resultats et discussions : inhibiteur (SB).....	
IV Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice du ((1Z) -N, (2-phenylthio) phenyl), N', [2-(phenoxyphenyl)] -2-oxopropanehydrazonamide) (SB) Vis-à-vis la corrosion du l'acier XC48 en milieu HCl 1M.....	118
IV.1. Synthèse et caractérisation du compose : ((1Z) -N, (2-phenylthio) phenyl), N', [2-(phenoxyphenyl)] -2-oxopropanehydrazonamide) (SB)	118
IV.1.1. Synthèse de SB.....	118
IV.1.2.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (¹ H RMN). 120	
IV.1.2.2. Spectroscopie Infra rouge (IR).....	120
IV.1.2.3. Spectroscopie UV-Vis	121
IV.2. Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X48 en milieu acide par le SB. 121	
IV.2.1. Étude gravimétrique.	121
IV.2.1.1. Effet de la concentration.....	121
IV.2.1.2. Effet de temps d'immersion.....	123
IV.2.2. Mesures électrochimiques	124
IV.2.2.1. Potentiel a circuit ouvert (PCO).....	124
IV.2.2.2. Résultats de l'impédancemétrie (SIE).....	126
IV.2.2.3. Résultats de la polarisation potentiodynamique.....	129
IV.2.3. Isotherme d'adsorption	131
IV.2.4. Analyse de la surface	134
IV.2.4.1. Spectroscopie UV- visible	134
IV.2.4.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	134
IV.2.4.3. Analyse par Microscope à Force Atomique (AFM).....	137
IV.2.4.4. Mesure de l'angle de contact	139
IV.3. Étude quantique par DFT de l'inhiteur SB.	141
REFERENCES	149
Conclusion générale et perspectives.....	153
<i>Perspectives</i>	154

INTRODUCTION GENERALE

Introduction generale

L'acier au carbone est depuis longtemps apprécié pour sa flexibilité exceptionnelle, sa résistance et sa rentabilité, le distinguant nettement des autres types d'acier [1]. Largement utilisé dans de nombreuses industries, l'acier joue un rôle central dans la fabrication aéronautique et remplit des fonctions cruciales dans les secteurs pétrolier, chimique et des transports. Grâce à sa capacité à allier performance et coût-efficacité, l'acier au carbone est devenu un choix privilégié pour des applications exigeantes, où la durabilité et la fiabilité sont essentielles [2,3]. Son prix abordable et sa large disponibilité le rendent indispensable, trouvant même des applications dans les objets du quotidien[4–6]. Cependant, malgré ses nombreux avantages, L'acier au carbone n'est pas à l'abri des vulnérabilités, en particulier lorsqu'il est exposée à des environnements industriels difficiles impliquant des solutions agressifs [7–9].

Non seulement les effets corrosifs des solutions agressives entraînent la détérioration des matériaux, mais ils peuvent également avoir des conséquences graves, soulevant des préoccupations concernant l'intégrité structurelle et à la longévité des équipements et des structures dans lesquels ils sont utilisés. En plus de causer des pertes financières considérables, ils présentent un risque dangereux pour la sécurité publique. Ainsi, de nombreux efforts ont été déployés pour lutter contre cette menace de corrosion, conduisant à la mise en place de diverses méthodes de protection de l'acier au carbone dans des environnements difficiles.

Parmi ces méthodes, l'utilisation des inhibiteurs organiques ou inorganiques, s'est révélée essentielle car elles offrent une protection efficace contre la corrosion. Des études récentes ont montré que les molécules organiques ayant des hétéroatomes (tels que O, N, S, etc.), des groupes polaires ($-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, etc.), homoatomiques ($>\text{C}=\text{C}<$, etc.), hétéroatomique ($>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{S}$, $-\text{C}=\text{N}-$, etc.), électron π et doubles liaisons conjuguées présentent des propriétés inhibitrices de la corrosion.

Les bases de Schiff, également connues sous le nom d'azométhines, comptent parmi les composés organiques les plus utilisés dans les applications industrielles. Leur utilisation s'explique par plusieurs avantages : elles sont faciles à synthétiser à partir de produits chimiques disponibles dans le commerce à faible coût, et leur faible toxicité les rend adaptées à l'industrie

De plus, leur structure plane, comportant des groupes $>\text{C}=\text{N}-$ et un doublet isolé d'électrons, leur permet d'adhérer facilement aux surfaces métalliques. Cette propriété en fait des inhibiteurs de corrosion particulièrement efficaces [10–12].

Dans leurs études, les chercheurs ont utilisé plusieurs approches, notamment la méthode de perte de poids ainsi que des mesures électrochimiques telles que la polarisation

potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance. Ces méthodologies ont été employées afin d'évaluer l'efficacité de l'inhibition, et analyser le processus d'adsorption.

Outre les résultats de la recherche expérimentale, des méthodes théoriques, notamment la Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT), offrent un point de vue alternatif. Ces méthodes informatiques permettent de mener des études approfondies sur les structures électriques, les interactions moléculaires et les modèles de réactivité des composés inhibiteurs [13].

Dans la présente thèse nous étudions les azométhines telles que N1-(coumarine-7-yl)amidrazone, appelé (**Azo-Cum**) et ((1Z)-N, (2-phenylthio)phenyl), N', [2-(phenoxyphenyl)]-2-oxopropanehydrazonamide nommé (**SB**) synthétisées et testées comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone XC48 lorsqu'il est exposé à une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1 M, L'étude utilise une approche globale, combinant diverses techniques et analyses pour comprendre les effets inhibiteurs de l'Azo-Cum et SB ainsi que leurs interactions avec les surfaces de l'acier. Ceux-ci incluent diverses techniques, notamment la mesure de la perte de masse, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

MEB et AFM ont été employées pour étudier les effets des deux azométhines sur la surface de l'acier au carbone. De plus, dans une dernière phase complémentaire, une approche chimique quantitative (DFT) et une simulation dynamique (SDM) ont été utilisées pour confirmer la relation entre les performances de l'inhibiteur et la structure moléculaire ainsi que le mécanisme d'action.

Ce mémoire de thèse est structuré autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est constitué d'une partie théorique donnant une présentation générale sur la corrosion, la corrosion électrochimique ainsi une étude théorique sur l'inhibition de la corrosion, suivie d'une revue bibliographique liée à l'utilisation des composés organiques d'azométhines comme inhibiteurs de corrosion des métaux en milieux agressifs...

Le deuxième chapitre est dédié aux différentes techniques expérimentales utilisées lors de nos travaux de thèse. En premier lieu, les méthodes de préparation des substrats. En second lieu, les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

Le troisième chapitre décrit la synthèse de l'Azo-Cum et sa caractérisation par les méthodes spectroscopiques d'analyse. Par la suite, nous présentons une étude expérimentale approfondie de son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide chlorhydrique 1M. Cette étude inclut une analyse de l'effet de la concentration de l'Azo-Cum

sur son efficacité, en utilisant des techniques telles que la perte de masse, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

La stabilité de la couche protectrice formée par l'Azo-Cum est également étudiée sous différentes conditions de temps d'immersion, de température et de potentiel appliqué. Nous analysons aussi l'adsorption de l'Azo-Cum sur la surface de l'acier au carbone à travers diverses techniques de surface, telles que la spectroscopie UV-vis, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la mesure de l'angle de contact, ainsi que par l'étude des isothermes d'adsorption

En outre, nous explorons l'action synergétique des anions sur l'efficacité de l'Azo-Cum comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux en milieu HCl 1M.

Enfin, nous utilisons des calculs théoriques (DFT) et des simulations (SDM) pour mieux comprendre l'activité inhibitrice et le mécanisme d'adsorption de l'Azo-Cum.

Le quatrième chapitre, suivant des étapes méthodologiques similaires à celles utilisées pour l'Azo-Cum à l'exception des études sur l'effet de la température et l'effet synergétique, se concentre sur la synthèse et l'évaluation de l'effet de l'inhibiteur SB. Cette approche systématique nous permet d'approfondir notre compréhension des caractéristiques et de l'efficacité de chaque inhibiteur de corrosion.

En conclusion, cette thèse se termine par une synthèse des principaux résultats obtenus avec les perspectives envisagées.

REFEFENCES

- [1] H. Hamani, D. Daoud, S. Benabid, T. Douadi, "Electrochemical, density functional theory (DFT) and molecular dynamic (MD) simulations studies of synthesized three new Schiff bases as corrosion inhibitors on mild steel in the acidic environment", *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 99, pp. 100492, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022..>
- [2] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, R.A. Rikkouh, S. Chafaa, "1-(4-Nitrophenyl-imino)-1-(phenylhydrazono)-propan-2-one as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: Weight loss, electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies", *J. Electroanalytica Chemistry*, vol. 801, pp. 425–438, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.031>.
- [3] N.H. Alharthi, M.A. El-Hashemy, W.M. Derafa, I.O. Althobaiti, H.A. Altaieb, "Corrosion inhibition of mild steel by highly stable polydentate schiff base derived from 1,3- propanediamine in aqueous acidic solution", *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 26 , pp. 101501, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101501>.
- [4] A.G. Kalkhambkar, S.K. Rajappa, "Effect of Schiff's bases on corrosion protection of mild steel in hydrochloric acid medium: Electrochemical, quantum chemical and surface characterization studies", *Chem. Eng. J. Adv.*, vol. 12, pp. 100407, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100407>.
- [5] S. Kumar, V. Kalia, M. Goyal, G. Jhaa, S. Kumar, H. Vashisht, H. Dahiya, M.A. Quraishi, C. Verma, "Newly synthesized oxadiazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium : Experimental and theoretical approaches", *J. Mol. Liq.*, vol. 357, pp. 119077 , 2022. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119077>.
- [6] L. Feng, S. Zhang, Y. Qiang, S. Xu, B. Tan, S. Chen, "The synergistic corrosion inhibition study of different chain lengths ionic liquids as green inhibitors for X70 steel in acidic medium", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 215, pp. 229–241, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.054>.
- [7] A. Mishra, C. Verma, H. Lgaz, V. Srivastava, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, " Synthesis, characterization and corrosion inhibition studies of N-phenyl-benzamides on the acidic corrosion of mild steel: Experimental and computational studies", *J. Mol. Liq.*, vol. 251, pp. 317–332 , 2018. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.011>.
- [8] P. Rugmini Ammal, M. Prajila, A. Joseph, "Physicochemical studies on the inhibitive properties of a 1,2,4-triazole Schiff's base, HMATD, on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid", *Egypt. J. Pet.*, vol. 27, pp. 307–317, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.05.002>.
- [9] I.B. Obot, A. Madhankumar, "Synergistic effect of iodide ion addition on the inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by 3-amino-2-methylbenzylalcohol", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 177, pp. 266–275 , 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.027>.
- [10] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, "Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H2SO4 solutions", *Corros. Sci.* , vol. 79, pp. 50–58 , 2014. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.025>.
- [11] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, "Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of azomethine compounds at mild steel/hydrochloric

- acid interface, "Int.Meas., vol. 94, pp. 837–846, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.09.027>.
- [12] S. Satpati, A. Suhasaria, S. Ghosal, A. Saha, S. Dey, D. Sukul, "Amino acid and cinnamaldehyde conjugated Schiff bases as proficient corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl at higher temperature and prolonged exposure: Detailed electrochemical, adsorption and theoretical study", *J.Mol.Liq.*, vol. 324, pp. 115077, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115077>.
- [13] A.A.M. Resen, A.N. Jasim, H.S. Qasim, M.M. Hanoon, A. Ahmed, " Investigating the Corrosion Inhibition Performance of Methyl 3H-2 , 3 , 5-triazole-1-formate for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution : Experimental and Theoretical Insights", *Prog. Color, Colorants, Coat.*, vol. 17, pp. 1–58 , 2024.

CHAPITRE I

Rappel théorique et étude bibliographique

"La rouille aurait un charme fou, si elle ne s'attaquait qu'aux grilles".

Maxime le Forestier

Dans ce premier chapitre, nous présentons un état de l'art pour mettre en place les différentes notions sur la corrosion des métaux, afin de les utiliser dans les chapitres qui suivront. Nous rappelons également des notions sur les azométhines et leur pouvoir inhibiteur. Nous présenterons ensuite une synthèse de quelques travaux réalisés sur l'inhibition des azométhines vis-à-vis de la dégradation des aciers en milieux acides.

I. Rappel théorique et étude bibliographique

I.1. Rappel théorique sur la corrosion

I.1.1. Quelques définitions de la corrosion

La corrosion vient du mot latin "corrodere", signifie ronger, attaquer [1]. Selon le lexique de la corrosion publié par l'American Society for Testing and Materials: La corrosion est décrite comme « la réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement ce qui produit une détérioration du matériau » [2]. La corrosion est aussi définie selon Fontana comme « la destruction ou la dégradation d'un matériau provoquée par une réaction à son environnement » [3]. Sachant qu'après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif [4].

Bien sûr, la corrosion ne se limite pas à l'acier mais touche tous les matériaux: métaux, polymères et céramique [1].

La capacité d'une machine ou d'une installation à résister à la corrosion et à l'usure est un élément important qui joue un rôle dans la détermination de sa durée de vie [5].

I.1.2. Impact économique de la corrosion

Les dommages causés par la corrosion sont impressionnants. Lors d'une conférence de l'association nationale des ingénieurs de corrosion aux USA (NACE), un panneau en lettres majuscules résume bien ces dommages [3] :

While You Are Reading This Message, 10 Tons of Iron Is Corroding Around the World

L'Institut national des normes et de la technologie, initialement connu sous (le Bureau National des normes) a estimé que le coût annuel de la corrosion aux États-Unis se situerait

entre 9 et 90 billions de dollars. Cette estimation a été faite il y a plusieurs années. De nombreux organismes techniques, tels que la National Association of Corrosion Engineers, ont affirmé l'exactitude de ces chiffres [4].

Pour favoriser la prise de conscience des enjeux sociétaux liés à la corrosion et mobiliser les principaux acteurs, la World Corrosion Organization (WCO) a lancé en 2010 une Journée mondiale de la corrosion. En 2020, cette journée mondiale a été fixée au 24 Avril [6].

I.1.3. Différents facteurs de la corrosion

La résistance d'un métal particulier à la corrosion n'est pas une qualité inhérente à ce métal. Néanmoins une caractéristique du système. Il est possible que le même métal succombe à une corrosion rapide dans un certain environnement, alors que dans d'autres circonstances, il reste stable.

D'un point de vue plus fondamental, la réactivité de l'interface métal-environnement est le principal facteur qui détermine la résistance à la corrosion des métaux [1].

En revanche, Le comportement de la corrosion au sein des métaux étant déterminé par des interactions complexes incluant un grand nombre de facteurs (métallurgiques, mécaniques et biologiques) elles se présentent sous diverses formes souvent inattendues.

Tous ces facteurs sont représentés sur le tableau suivant [7] :

Tableau I.1: Facteurs qui influencent la corrosion.

Facteurs définissant le mode d'attaque	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration du réactif -Teneur en oxygène -pH du milieu -Température	-Composition de l'alliage -Procédé d'élaboration -impuretés -Traitement -thermiques -Traitements mécaniques	-Etat de surface -Forme des pièces -Sollicitations mécaniques -Emploi d'inhibiteurs -Procédés d'assemblages	-Vieillessement -Tension mécanique -Température -Modification des revêtements protecteurs

I.1.4. Formes de corrosion

Les conséquences de la corrosion se déclinent principalement en deux formes par rapport à la surface exposée à l'environnement : la corrosion généralisée, et la corrosion localisée [3].

I.1.4.1. Corrosion uniforme dite généralisée

C'est la forme de corrosion la plus simple et, dans une certaine mesure, la mieux connue, elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal; Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent de telle sorte que la perte de matière répartie uniformément sur l'ensemble de surface exposée à l'environnement corrosive [8].

I.1.4.2. Une corrosion localisée

La corrosion localisée peut être provoquée par des hétérogénéités situées soit au sein du matériau lui-même, soit au sein de l'environnement auquel un matériau est exposé.

Dans le cas de cette corrosion, une petite partie de la surface de l'acier subit une dissolution anodique, tandis que le reste de la surface est protégé par un film passif (**Figure I.1**).

Comparé à la corrosion normale, ce type particulier de corrosion est plus difficile à maîtriser [9].

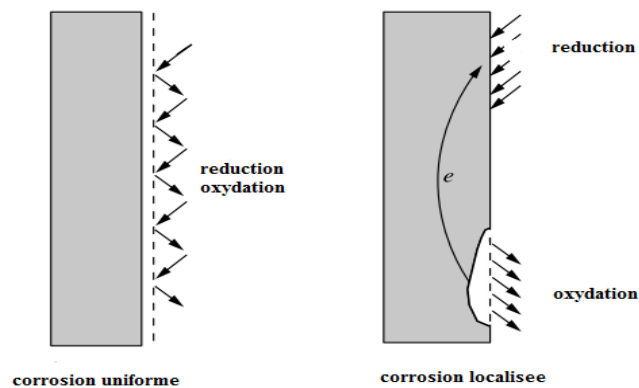


Figure I. 1: Corrosion uniforme et la corrosion localisée d'une surface métallique

I.1.5. Types de corrosion

Les modes d'agressivité des matériaux métalliques sont [2] :

I.1.5.1. Corrosion chimique.

Cette forme particulière de corrosion est la conséquence d'une interaction chimique directe et unique qui a lieu entre le métal et son environnement (gaz ou solution ne contenant pas d'électrolyte). L'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant sont réalisées en une seule étape.



Une température élevée est requise pour ce type de corrosion. Cette forme spécifique de corrosion, connue sous le nom de **corrosion sèche** [9].

I.1.5.2. Corrosion bactérienne, ou corrosion « microbienne »

C'est une forme de corrosion liée à l'action de micro-organismes dans un environnement biologiquement actif. Contrairement à l'idée erronée selon laquelle les micro-organismes utilisent les matériaux comme source de nutriments, ils altèrent la physico-chimie à l'interface matériau-environnement, provoquant ainsi la corrosion. Ces micro-organismes agissent comme des catalyseurs électrochimiques, induisant des types de corrosion spécifiques.

En résumé, la corrosion influencée par les micro-organismes résulte de l'interaction complexe entre ces organismes, les matériaux et l'environnement, impactant la durabilité des matériaux métalliques [5].

I.1.5.3. Corrosion électrochimique (aqueuse)

Une des formes de corrosion les plus répandues est la corrosion due à l'eau. Le milieu aqueux peut être de l'eau, de l'eau salée ou d'autres flux de traitement dans l'industrie. L'humidité de l'atmosphère et celle du sol contribuent toutes deux dans ces milieux à des fins de corrosion aqueuse.

L'eau pure est rarement un ingrédient dans ces situations. Cependant, il est réellement légèrement conducteur du fait de la dissociation des nombreux sels et gaz qui y restent dissous. Sa seule utilisation pratique est celle d'électrolyte. Cet électrolyte peut appartenir au groupe chimique acide, alcalin ou neutre [10].

La corrosion aqueuse est de nature électrochimique. Elle 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 [5].

Dans cette sous-partie, les notions de base de l'électrochimie seront rappelées brièvement avant leur utilisation dans l'interprétation des résultats présentés dans les chapitres suivants [9].

I.1.6. Corrosion expliquée par l'électrochimie

I.1.6.1. Notion du potentiel

Lors de la mise en contact d'un métal avec une solution, représentant ici le milieu conducteur ionique ou l'électrolyte, la surface va réagir avec un ou plusieurs éléments de l'électrolyte. Une différence de potentiel est alors mesurée. Ce potentiel est communément désigné comme le potentiel à l'abandon (potentiel d'équilibre).

Une fois l'équilibre s'établi, il apparait une distribution de charge à l'interface métal – solution. Le système obtenu peut être assimilé à un condensateur plan caractérisé par une différence de potentiel notée (E_{eq}) entre le métal et la solution [9,11].

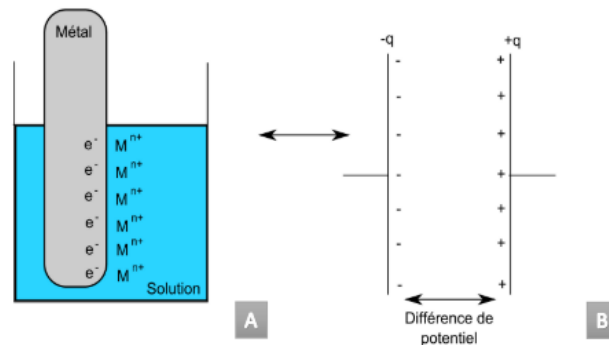


Figure I. 2: Ionisation de l'interface : (A) cas réel de l'électrode dans électrolyte ; (B) comparaison avec un condensateur plan

I.1.6.2. Mesure du potentiel d'une électrode

On peut parler de potentiel de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel à l'abandon. C'est le potentiel que prend un métal ou un alliage métallique donné par rapport à un électrolyte donné. Il est dépendant des conditions expérimentales et ne peut être mesurée que par rapport à une électrode de référence [9].

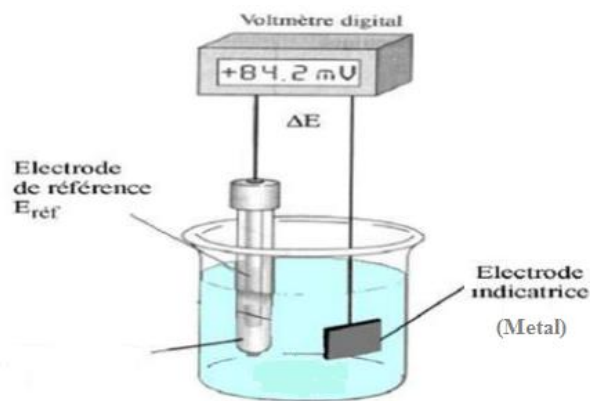


Figure I. 3: Mesure de potentiel d'un métal

La liste des potentiels standards d'électrodes à 25 °C par rapport à l'hydrogène est illustrée au **Tableau I.2.**

Tableau I. 2: Potentiels standards d'électrodes à 25 °C par rapport à l'hydrogène

Electrode	Potentiel Standard d electrodes E° V (SHE)
$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} = \text{Au}$	+1.50
$\text{Cl}_2 + 2e^{-} = 2\text{Cl}^{-}$	+1.360
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{H}_2\text{O}$	+1.228
$\text{Br}_2 + 2e^{-} = 2\text{Br}^{-}$	+1.065
$\text{Ag}^{+} + e^{-} = \text{Ag}$	+0.799
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^{-} = 2\text{Hg}$	+0.789
$\text{Fe}^{2+} + e^{-} = \text{Fe}^{3+}$	+0.771
$\text{I}_2 + 2e^{-} = 2\text{I}^{-}$	+0.536
$\text{Cu}^{+} + e^{-} = \text{Cu}$	+0.520
$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cu}$	+0.337
$2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{H}_2$	0.000 (par definition)
$\text{Pb}^{2+} + 2e^{-} = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Sn}$	-0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ni}$	-0.250
$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} = \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cr}^{3+} + 3e^{-} = \text{Cr}$	-0.740
$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Al}^{3+} + 3e^{-} = \text{Al}$	-1.663
$\text{Mg}^{2+} + 2e^{-} = \text{Mg}$	-2.370
$\text{Na}^{+} + e^{-} = \text{Na}$	-2.714

I.1.6.3. Processus de corrosion en milieu aqueux

La demi- réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction « anodique », pour laquelle le métal perd un ou plusieurs électrons avec formation d'ions positifs.

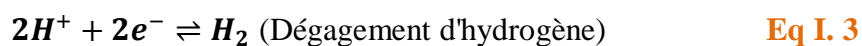
a) En milieu acide:

Prenant le cas de la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique qui se résume en deux demi réaction:

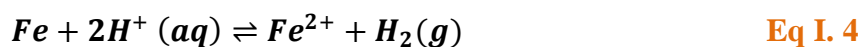
- Une réaction anodique de dissolution du métal (M) ici le fer:



Elle est associée à une demi-réaction de réduction cathodique de l'agent oxydant



Ainsi on obtient une réaction globale du processus:



b) Dans des conditions neutres et alcalines Milieu basique

C'est le cas de la corrosion du fer dans une solution aqueuse aérée (présence d'oxygène)



Afin d'acquérir une meilleure compréhension de la corrosion et de sa nature électrochimique, il est utile d'étudier d'abord le processus de corrosion du point de vue énergétique, en commençant par l'idée d'énergie libre.

Les potentiels standards et les potentiels d'équilibre des processus anodiques et cathodiques sont définis, ainsi que les conditions d'immunité et de corrosion présentée sur les diagramme de Pourbaix [3].

Toutefois, les diagrammes de Pourbaix, fondés uniquement sur des considérations Thermodynamiques, ne prédisent que des états d'équilibre et des possibilités théoriques de réaction [12].

Afin de comprendre et de maîtriser les phénomènes de corrosion, il est essentiel d'étudier la thermodynamique et la cinétique des réactions électrochimiques [11].

I.1.7. Aspect thermodynamique de la corrosion

Diagramme potentiel - pH de Pourbaix

Les diagrammes potentiel-pH, communément appelés diagrammes de Pourbaix, sont des représentations graphiques de la stabilité d'un métal et ses produits de corrosion qu'il produit en fonction du potentiel et du pH (acidité ou alcalinité) de la solution aqueuse. Le pH est affiché le long de l'axe horizontal, tandis que le potentiel est affiché le long de l'axe vertical.

Pour utiliser ces diagrammes de manière rentable, il faut connaître les conditions dans lesquelles ils sont valables.

Ces diagrammes sont établis par calcul, à partir des données thermodynamiques. L'équation de Nernst et les données de solubilité de divers composés métalliques sont utilisées dans les calculs utilisés pour produire ces graphes. Ils font intervenir toutes les réactions auxquelles peuvent participer tous les composés susceptibles de se former. Ils sont établis à 25°C pour des corps supposés purs et ne sont donc pas applicables aux alliages. Le réactif est de l'eau pure. On suppose que le métal est corrodable si la quantité dissoute dans l'eau est d'au moins 10^{-6} g/l [12].

La **Figure I.4** sert à représenter le diagramme potentiel-pH pour un système constitué de Fe-H₂O contenant 10^{-6} mol/L Fe.

Les lignes horizontales continuent à s'étendre sur le diagramme jusqu'à ce que le pH atteigne un niveau suffisamment élevé pour permettre la création d'hydroxydes, Cela entraîne une diminution de la concentration des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} représentés par des lignes verticales

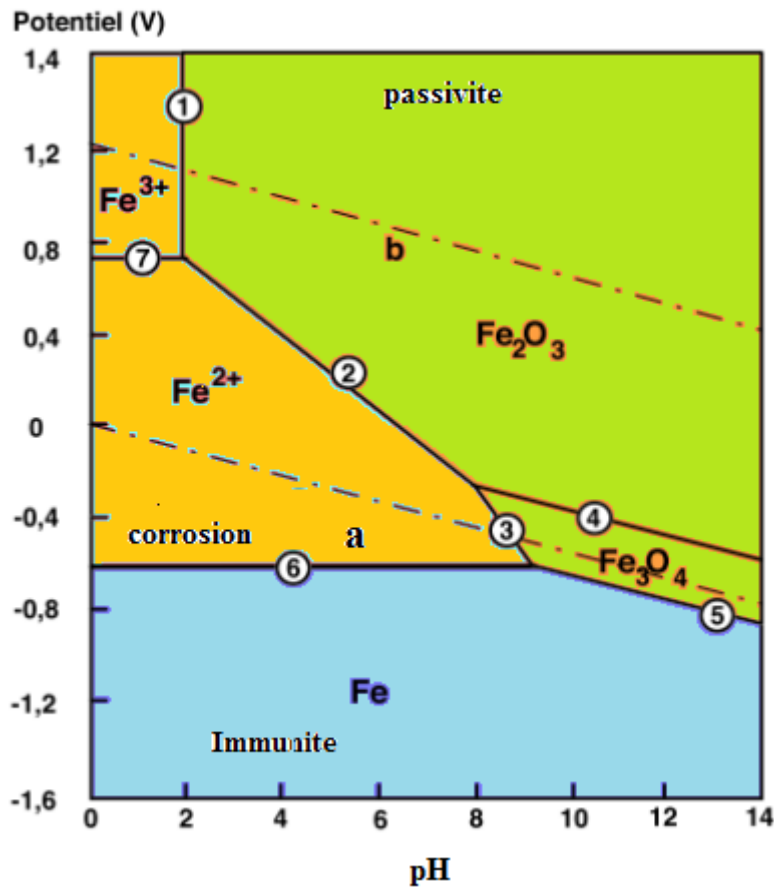


Figure I. 4: Diagramme de Pourbaix pour le fer

Les diagrammes de Pourbaix permettent donc de définir les domaines théoriques d'immunité, passivité et corrosion du métal considéré, comme le montre la **Figure I.4**.

-Domaine d'immunité: le métal est stable thermodynamiquement dans ce domaine.

-Domaine de Corrosion: le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble Fe^{2+} , Fe^{3+}

-Domaine de passivité: fait référence à la création spontanée d'une couche protectrice mince et compacte l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 , qui est la généralisation d'un oxyde à la surface d'un métal.

Cette couche solide agit comme une mesure préventive contre toute oxydation supplémentaire pouvant survenir sur le métal [13].

Les diagrammes de Pourbaix, en revanche, reposent exclusivement sur des considérations thermodynamiques et, par conséquent, ne prévoient que des états d'équilibre et des possibilités théoriques de réaction, sans fournir d'indication sur les vitesses des réactions.

I.1.8. Aspect cinétique de corrosion

La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface (la double couche électrique).

À l'interface électrode-électrolyte, une différence de potentiel se produit. La séparation des charges provoque une différence de potentiel. L'électrode devient chargée positivement, la solution perd son électro neutralité et les anions s'en rapprochent si les électrons s'éloignent et réduisent les cations [14].

Un exemple de ce type d'interface est illustré à la (Figure I.5).

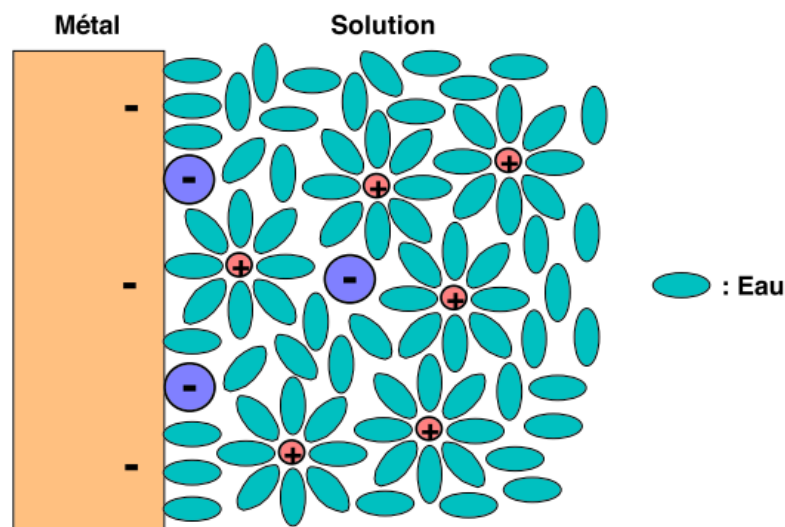


Figure I. 5: Double couche électrique à la surface d'un métal

Le déroulement d'une réaction électrochimique à une interface métal/solution est presque toujours constituée d'une succession d'étapes élémentaires qui sont associées pour former une réaction en chaîne. Parmi ces étapes, on retrouve :

- Des réactions chimiques, pouvant intervenir avant ou après le transfert des électrons (des déshydratations, des complexations ou des échanges de protons).
- Des réactions de surface type adsorption, désorption.
- Le transfert de masse ou transport de matière entre la solution et la surface de l'électrode (la migration, la diffusion et la convection).
- Le transfert de charge, qui se déroule à la surface du métal dans la double couche électrique [12,15].

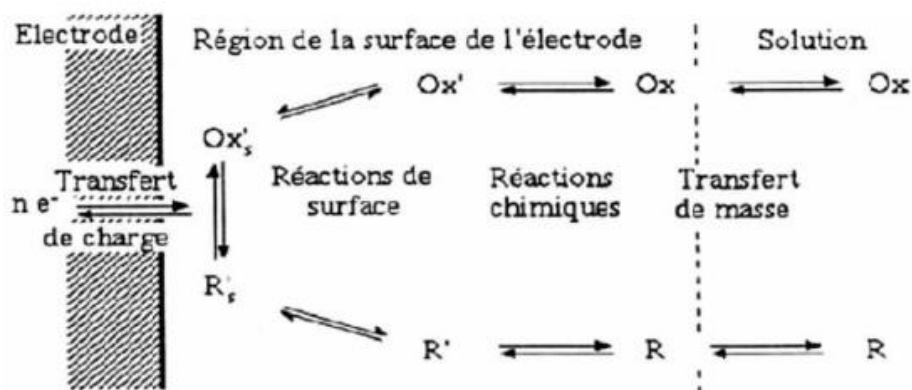


Figure I. 6: Différentes étapes d'une réaction électrochimique

I.2. Lutte contre la corrosion

Dès le début du processus de conception d'une installation, la prévention de la corrosion doit être prise en compte. De plus, lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes. Cela est particulièrement important pour des industries telles que l'énergie nucléaire, l'industrie chimique ou l'industrie aéronautique, où les risques d'accidents peuvent avoir des conséquences particulièrement graves tant pour l'homme que pour l'environnement [14].

Les moyens de protection et de prévention de la corrosion sont les suivants:

- Prévention par un choix judicieux des matériaux
- Prévention par une forme adaptée des pièces
- Protection par revêtement
- Protection électrochimique
- Protection par inhibiteurs de corrosion

Parmi ces méthodes de protection nous aborderons dans cette thèse l'utilisation des inhibiteurs car elle est la plus répandue.

I.2.1. Inhibiteurs de corrosion métallique

I.2.1.1. Définition d'inhibiteur et condition d'utilisation

Les inhibiteurs font partie des méthodes les plus universelles et les plus rentables pour protéger les métaux contre la corrosion.

Pour qu'un inhibiteur soit efficace, il doit satisfaire un certain nombre de critères:

- 1) Réduire la vitesse de corrosion du métal sans nuire aux propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal.

2) Être stable aux températures d'utilisation et en présence d'autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants.

3) Être efficaces à faible concentration.

4) Respecter les normes de non-toxicité.

5) Être peu onéreux

I.2.1.2. Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons,

- Par domaine d'application
- Par réaction partielle
- Par mécanisme réactionnel
- Par formulation des produits

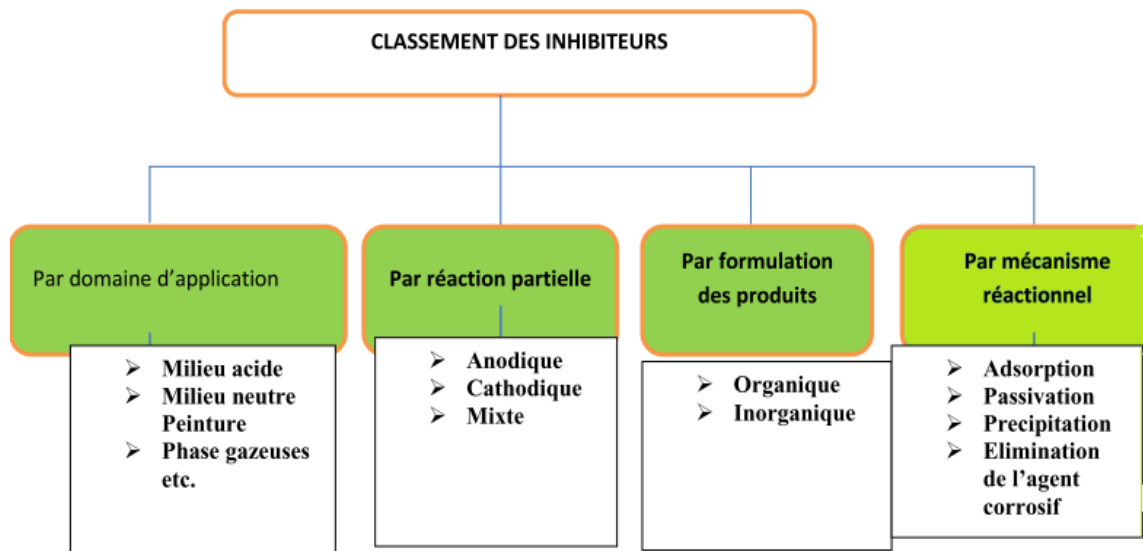


Figure I. 7 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

I.2.1.2.1. Classification selon la nature de l'inhibiteur

Dans la classification de la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

- **Inhibiteurs organiques**

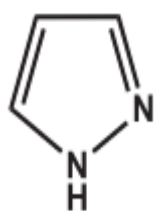
Ces inhibiteurs sont constitués d'une partie hydrophobe apolaire composée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et d'une partie polaire hydrophile composée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels. Ces groupes fonctionnels comprennent l'amine (-NH₂), l'hydroxyle (-OH), le mercapto (-SH), le phosphonate (-PO₃H₂), le sulfonate (-SO₃H), le carboxyle (-COOH) et même leurs dérivés, qui sont les groupes fonctionnels typiques, groupes qui leur permettent de se fixer à la surface du métal. La molécule se lie éventuellement à la surface du métal par

son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Permettant de se fixer sur la surface du métal.

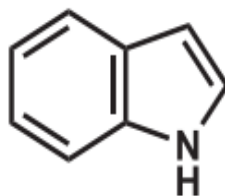
Cette adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal. De ce fait, on observe souvent des effets de synergie avec des ions tels que les chlorures ou les bromures. La structure moléculaire est un paramètre important pour l'adsorption: forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules [14].

Généralement, les inhibiteurs organiques sont utilisés dans des environnements acides et ils sont de plus en plus utilisés dans des situations neutres et alcalines.

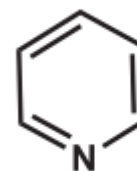
La **Figure I.8** donne la composition chimique et la formule de quelques inhibiteurs organiques courants.



Pyrazole



Indole



Pyridine

Figure I. 8: Composition chimique et la formule de quelques inhibiteurs organiques courants.

- **Inhibiteurs inorganiques**

La plupart des inhibiteurs de corrosion inorganiques, comme le chromate, le nitrite, le molybdate et l'orthophosphate, présentent des inconvénients tels qu'un coût élevé, une faible biodégradabilité et une toxicité.

L'utilisation des inhibiteurs inorganiques est limitée à certains systèmes en circuit fermé et ce en raison de leur toxicité [16].

I.2.1.2.2. Classification par réaction partielle

- **Inhibiteurs anodiques**

Ils réagissent pour former des films protecteurs. Ils diminuent la densité de courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif.

La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation [8].

- **Inhibiteurs cathodiques**

En revanche, les inhibiteurs cathodiques réduisent la densité du courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. À cause de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés plus sûrs que les inhibiteurs anodiques parce qu'ils sont peu susceptibles à favoriser la corrosion localisée.

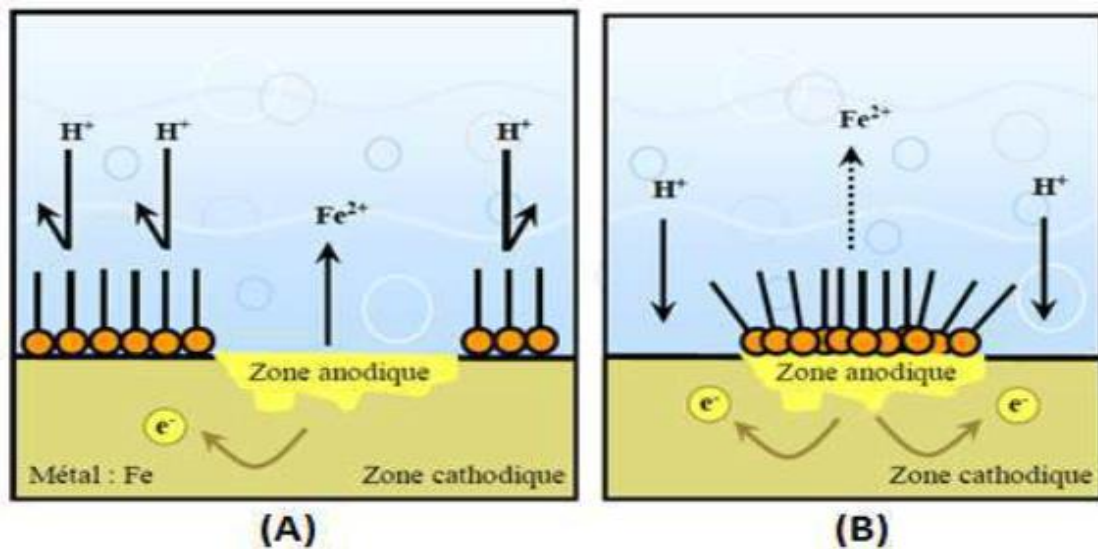


Figure I. 9 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

- **Inhibiteurs mixtes**

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [2].

I.2.1.2.3. Classification selon le domaine d'application

- **Inhibition en milieu acide**

Lors du processus de décapage ou de détartrage de l'acier, qui s'effectue dans un environnement acide, des inhibiteurs organiques sont utilisés pour empêcher l'acier d'être soumis à tout type d'attaque chimique. On les utilise dans le secteur pétrolier en les ajoutant aux fluides de forage.

- **Inhibition en milieu neutre**

Les tuyaux de refroidissement sont généralement protégés par des inhibiteurs de corrosion dans des conditions neutres ou alcalines. En réduisant la cinétique du transfert d'oxygène à la surface, le métal peut être protégé car l'oxydation dans un environnement neutre est principalement causée par une attaque par l'oxygène dissous.

Outre la passivation du métal ou l'utilisation des molécules capables d'adsorption, il existe d'autres méthodes qui peuvent être utilisées pour ralentir la vitesse de corrosion. En présence de milieux neutres, l'inhibition par précipitations se produit par la formation de films à la surface qui constituent une barrière à la diffusion des espèces électroactives migrant vers les sites cathodiques. Par exemple, les polyphosphates et les organophosphorés sont des exemples de substances différentes.

En ce qui concerne le phénomène d'inhibition par passivation, son avantage pratique consiste à protéger l'acier ou d'autres métaux utilisés dans un système de réfrigération. Le développement d'oxydes et d'hydroxydes peu solubles est favorisé par l'utilisation de tampons et d'inhibiteurs d'oxydants, qui assurent tous deux le maintien d'un pH en permanence [17].

- **Inhibition en phase gazeuse**

Les inhibiteurs sous forme gazeuse protègent les articles emballés pendant le transport et le stockage, tels que les machines, les équipements de précision et les composants électroniques etc.

L'utilisation de déshydratants comme le gel de silice peut empêcher la corrosion atmosphérique en réduisant l'humidité relative de l'air à l'intérieur de l'emballage [1].

I.2.1.2.4. Classification par mécanisme d'action interfaciale

Parmi les mécanismes d'inhibitions par action interfaciale les plus répondues sont :

- **Adsorption physique (Physisorption)**

L'adsorption est un processus physique qui se produit sans aucune altération de la structure moléculaire. L'interaction électrostatique entre les ions ou dipôles de molécules organiques et la surface du métal chargée électriquement est à l'origine de l'adsorption physique qui se produit. Elle est liée à la formation des liaisons de Vander Waals et aux interactions électrostatiques de polarisation. Il est possible de désorber facilement les molécules adsorbables en diminuant la pression ou en augmentant la température.

- **Adsorption chimique (Chimisorption)**

La chimisorption est une méthode qui implique un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, entraînant la formation d'interactions chimiques beaucoup plus stables basées sur des énergies de liaison plus élevées.

Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition s'améliore à mesure que l'électronégativité de ces atomes fonctionnels diminue. L'efficacité de l'inhibition augmente selon l'ordre, $O < N < S < Se < P$ [18].

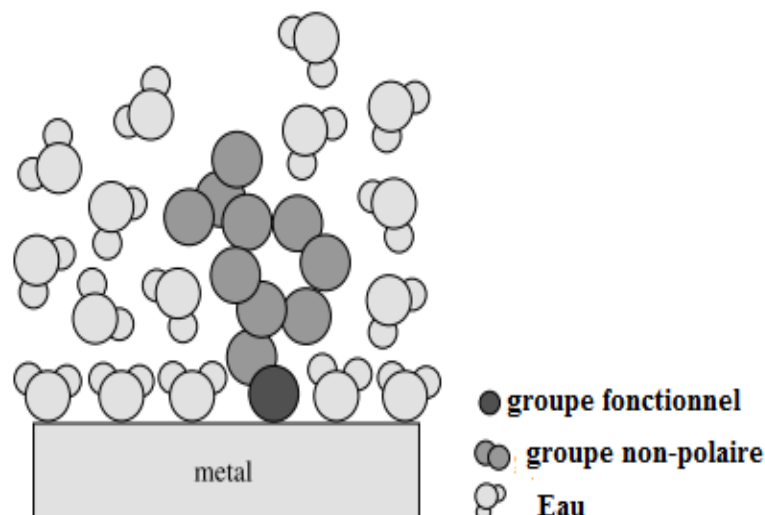


Figure I. 10: Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique dans un milieu aqueux

I.3. Paramètres d'adsorption

La nature de l'interaction entre une surface métallique et des molécules inhibitrice de corrosion peut être explorée à l'aide de plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption [19,20]. La sélection d'une isotherme d'adsorption adéquate est essentielle dans la compréhension du processus d'adsorption. Cette connaissance est utile pour calculer l'énergie libre d'adsorption standard et sa relation avec la couverture de surface, la nature du film inhibiteur à l'interface métal/solution et l'interaction des molécules inhibitrices avec les atomes de surface métallique [21,22].

Certaines des isothermes d'adsorption les plus souvent utilisées pour la corrosion de l'acier sont brièvement décrites ici:

- **Isotherme Langmuir:**

Ce modèle fonctionne sous l'hypothèse que le film inhibiteur déposé a une épaisseur d'une monocouche et que le processus d'adsorption se déroule sur un certain nombre de sites d'équilibre localisés homogènes [23,24]. L'interaction entre les sites n'a pas lieu. L'expression de cette isotherme peut s'écrire selon Eq I.14 où

K_{ads} représente la constante d'équilibre d'adsorption, C représente la concentration d'inhibiteur en mol. L⁻¹ et θ correspond à la couverture de surface.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \text{Eq I. 7}$$

- **Isotherme de Temkin**

Est caractérisé par le fait que l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et que les constantes de vitesse chimique sont en fonction de θ . Il est possible que les espèces adsorbées à la surface s'attirent ou se repoussent [25].

L'équation qui décrit l'isotherme de Temkin est :

$$\theta = -\frac{\ln K}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \quad \text{Eq I. 8}$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, k désigne le coefficient d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

- **Isotherme de Frumkin**

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad \text{Eq I. 9}$$

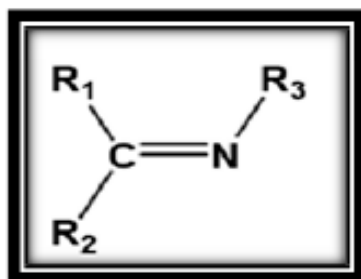
Où « a » est une constante d'interaction entre particules adsorbées, K_{ads} désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte [26].

I.4. Rappels théoriques sur les azométhines

I.4.1. Définition des azométhines

Azométhine est le synonyme de la base de Schiff, nommés d'après Hugo Schiff en 1864, une base de Schiff est définie comme étant le produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou aldéhyde

Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $R_1R_2C=NR_3$, où R est une chaîne organique. La chaîne carbonée sur l'atome d'azote fait des bases de Schiff (une imine) stable [27].



R_1, R_2 et / ou R_3 =alkyl ou aryle

Figure I. 11: Structure générale des bases de Schiff

- Mécanisme réactionnel de formation d'une base de Schiff.

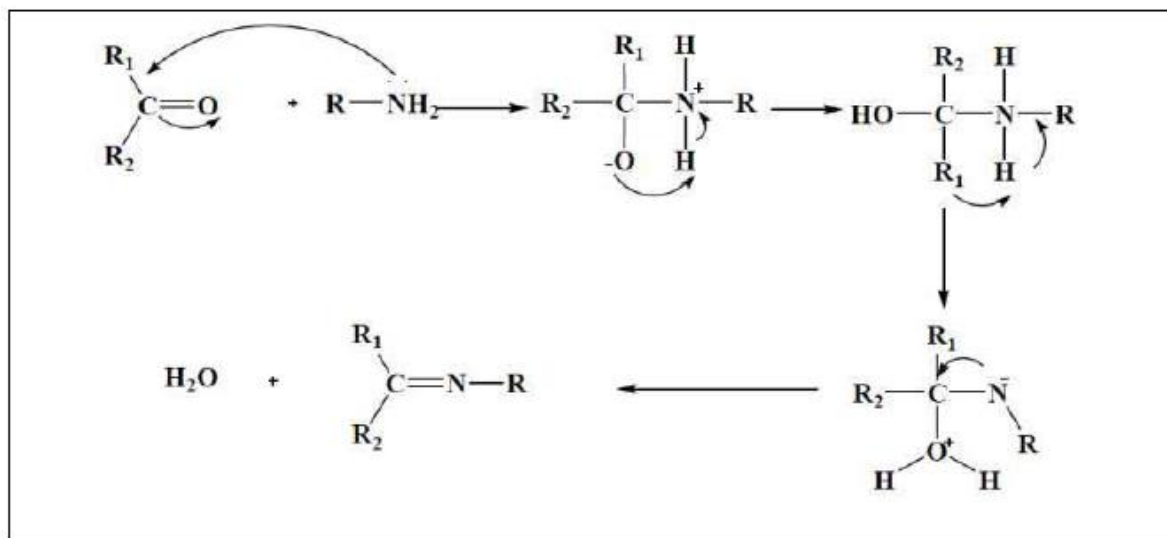


Figure I.12: Réaction de formation d'une base de Schiff.

Quelques applications des bases de Schiff

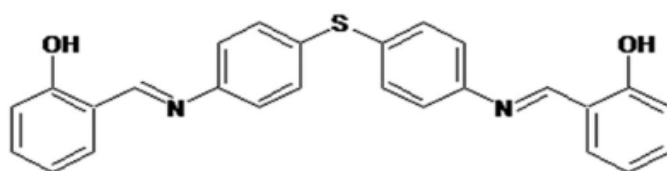
- En général, selon des recherches récentes, Il a été prouvé que les bases de Schiff polydentées ont une activité biologique très fascinante. Par exemple, ce sont des médicaments antiviraux et antifongiques [28].
- Les bases de Schiff participent également à la lutte contre la corrosion, représentée par le terme « inhibiteurs ». Les doublets électroniques, qui permettent de ralentir la vitesse de corrosion, sont responsables de l'activité inhibitrice, liée à la fonction azométhine (C=N). En plus de leur pouvoir à modifier systématiquement leur structure, ces produits offrent la qualité d'être flexibles. Ils constituent les principales caractéristiques des choix.

I.5. Etude bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion de l'acier dans le milieu acide.

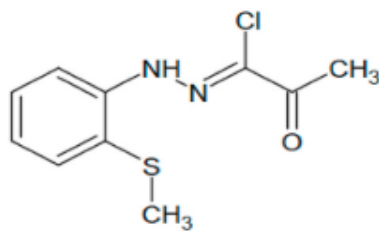
Au cours de ces dernières années, les chercheurs ont donné une grande importance à la synthèse chimique et à la caractérisation des bases de Schiff à cause de leur application dans différents domaines. Parmi ces travaux, on peut citer les travaux effectués dans notre laboratoire par:

Rahma Amina Rikkouh et ses collaborateurs qui ont étudié l'impact d'une base de Schiff nouvellement développée, en particulier la 4,4'-thio bis{N-[(E)-phenol-3-ylmethylidene] aniline}, sur la corrosion de l'acier doux dans une solution de l'acide

chlorhydrique 1M. L'étude a été menée à la fois dans un environnement d'écoulement hydrodynamique et dans un environnement stagnant, avec des températures et des concentrations variables. L'évaluation de la perte de poids, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sont quelques-unes des différentes approches de caractérisation qui ont été utilisées afin d'évaluer l'effet de l'inhibition. IL a été découvert que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, mais qu'elle diminue à mesure que la température augmente au cours du processus d'inhibition. L'adsorption de l'inhibiteur à la surface obéit à L'isotherme de Langmuir. MEB et la microscopie à force atomique (AFM) ont été utilisées pour étudier les surfaces [29].

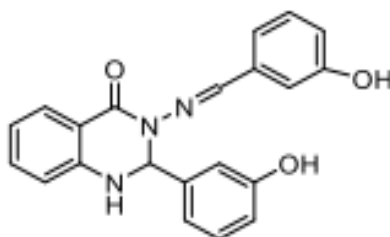


Il est important de présenter aussi les travaux de **Ziouani et ses collaborateurs** qui ont étudiés la corrosion de l'acier doux dans HCl (1M) en utilisant la perte de masse, spectroscopie d'impédance électrochimique, polarisation potentiodynamique, analyse de surface (MEB /EDX), diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie ultraviolette-visible (UV-vis) et angle de contact. Les résultats expérimentaux ont démontré que la base de Schiff : chlorure de (1Z) 2 oxo N- [2 (méthylthio) phényl] propane hydrazonoyle nommée (S1) avait un bon effet inhibiteur sur l'acier doux, et que son efficacité augmentait avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et diminuait avec l'augmentation de la température (de 25 °C à 55 °C). À 25 °C, la plus grande efficacité d'inhibition de 87 % a été trouvée avec $2,5 \times 10^{-3}$ M de la solution S1. Selon les données d'angle de contact, l'angle en présence de S1 est de 75. Cette valeur était supérieure à celle en l'absence d'inhibiteur. Quant aux données de l'isotherme d'adsorption, elles ont révélé que l'isotherme de Langmuir avait la valeur de corrélation la plus élevée, soit 99,99. L'effet de l'action synergique entre S1 et les anions iode sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux a également été examiné dans cette étude, à la fois pratiquement par polarisation et théoriquement par modélisation MC. À 5×10^{-5} M, les données ont démontré une activité inhibitrice élevée de 85 %. Il y avait également un accord remarquable entre les études théoriques et expérimentales [30].

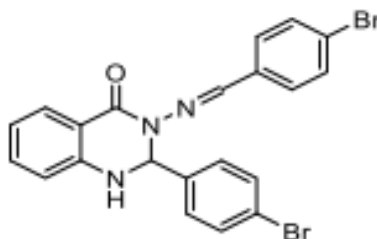


Ainsi on peut citer d'autres travaux menés dans d'autres laboratoires :

Arjun G et ses collaborateurs ont synthétisés et étudié les performances de protection contre la corrosion des bases de Schiff (E)-3-(3-hydroxybenzylidèneamino)-2-(3-hydroxyphényl)-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one (**SB-1**) et (E)-3-(5-bromo-2-hydroxybenzylidèneamino)-2-(5-bromo-2-hydroxyphényl)-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one (**SB-2**) sur l'acier doux dans un milieu HCl 2 M. La performance inhibitrice a été examinée en utilisant des techniques de perte de poids, de polarisation électrochimique et de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les mesures de polarisation Tafel ont révélé que les composés synthétisés étaient des inhibiteurs de type mixte (cathodique/anodique), avec des efficacités de protection maximales de 86,44 % et 87,36 % pour SB-1 et SB-2, respectivement, dans des conditions optimales. Le contrôle de la corrosion de l'acier en présence d'inhibiteurs ainsi que l'adsorption de ces inhibiteurs obéissent l'isotherme de Langmuir. En l'absence de l'inhibiteur, les valeurs d'énergie d'activation (E_a) sont aussi basses 51,45 kJ mol⁻¹ et en présence de SB-1 et SB-2 elle étaient aussi élevées 89,98 kJ mol⁻¹ et 70,09 kJ mol⁻¹, respectivement. Le mécanisme d'inhibition de la corrosion était lié aux caractéristiques d'adsorption thermodynamiques telles que ΔH_{ads} , ΔG_{ads} et ΔS_{ads} . La nature des interactions chimiques établies entre les molécules inhibitrices et les atomes métalliques a été découverte par analyse chimique quantique. Grâce aux techniques FT-IR, de microscopie électronique à balayage liées à l'EDX, de spectroscopie de force atomique et d'angle de contact, le changement dans la morphologie de la surface de l'acier doux et les interactions chimiques des molécules inhibitrices sur la surface de l'échantillon ont été étudiés. La rugosité moyenne de la surface de l'acier doux a été réduite de 443 nm à 11,0 nm et 26,9 nm en présence de SB-1 et SB-2, respectivement, selon les données de microscopie à force atomique [31].

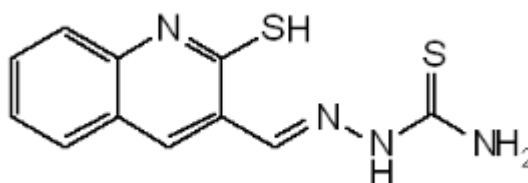


(SB1)



(SB2)

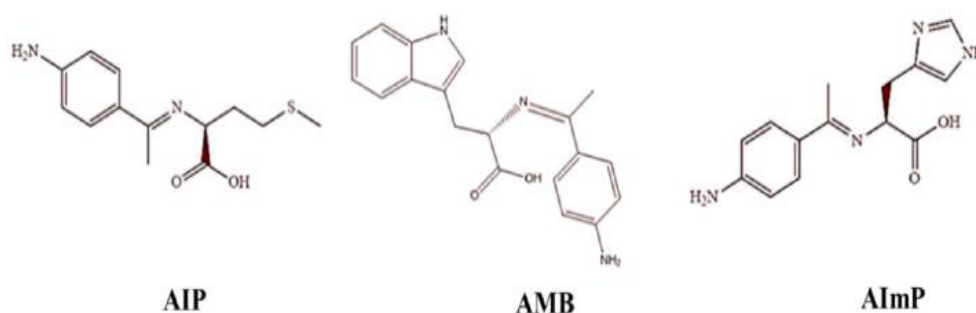
W.K. Al-Azzawi et coll. ont évalué l'efficacité inhibitrice (IE%) de la base de Schiff nommée 2-((mercaptoquinolin-3-yl) méthylène) hydrazinecarbothioamide (MQT). Comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans de l'acide sulfurique 1 M à des concentrations de 10^{-4} à 5×10^{-4} M à différentes températures (303, 313, 323, et 333 K) et cela en utilisant la perte de poids qui a révélé que l'augmentation de la concentration d'inhibiteur améliore l'efficacité (de 43 à 93 %), avec la meilleure performance de protection à 5×10^{-4} M. L'isotherme de Langmuir, basée sur les données de perte de poids, est le modèle d'adsorption le plus acceptable. Des valeurs d'énergie libre négatives comprises entre -20 et -40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ indiquent une adsorption physique et chimique spontanée. L'efficacité inhibitrice élevée du produit chimique indique une adsorption significative de molécules organiques sur les surfaces en acier doux. Une couche protectrice formée entre la surface de l'acier doux et l'environnement acide. De plus, tous les résultats obtenus par DFT indiquent une absorption optimale de l'inhibiteur par les sites d'acier doux. Les calculs en chimie quantique ont déterminé la structure électrique et la géométrie de la molécule. La différence d'énergie entre HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus élevée) et LUMO (orbitale inoccupée la plus basse) a été examinée théoriquement, indiquant la réactivité chimique et la stabilité cinétique. Enfin, l'étude a évalué les mécanismes de corrosion de l'acier doux dans le H_2SO_4 et la manière dont la base Schiff testée pourrait les empêcher [32].



Qahtan A. Yousif et coll. ont utilisé des analyses électrochimiques et de surface, ainsi que des techniques théoriques, pour évaluer l'efficacité de trois bases de Schiff nouvellement développées dérivées d'acides aminés et de 4-amino-acétophénone, à savoir l'AIP, l'AMB et

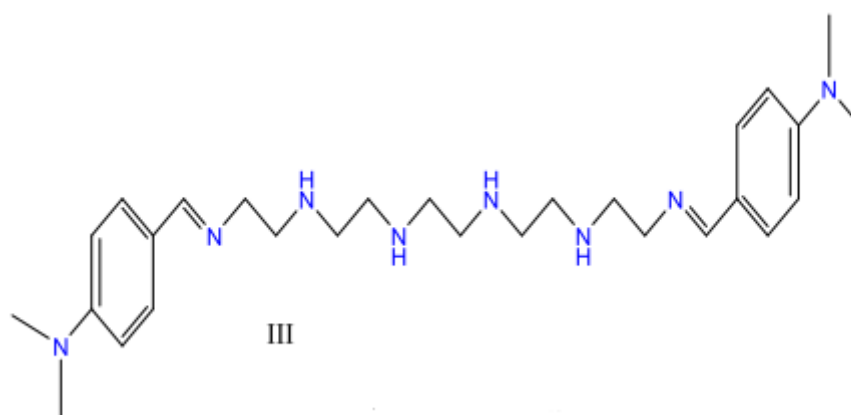
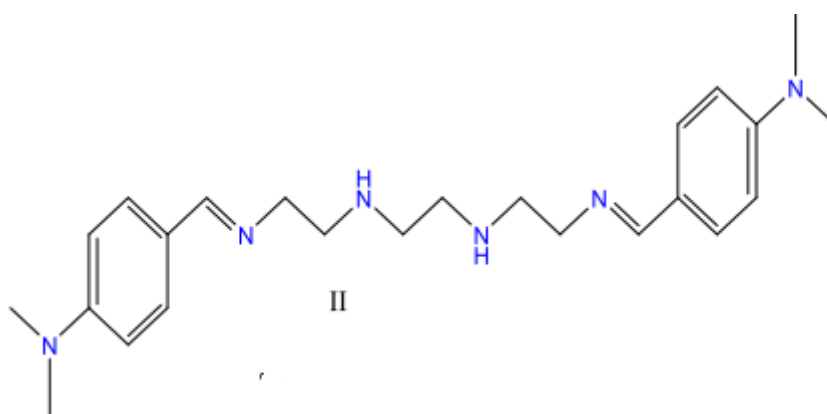
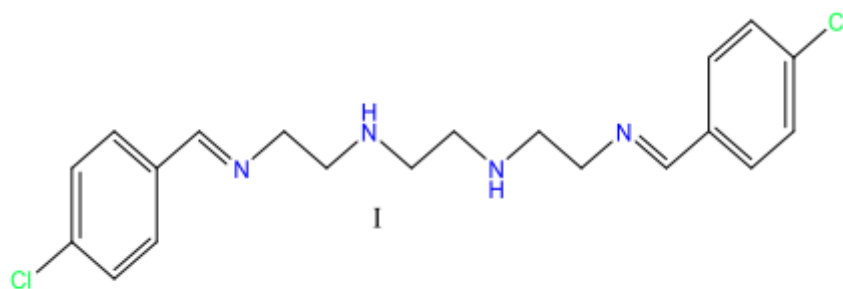
l'AImP, en tant qu'inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement pour l'acier Q235. dans l'acide chlorhydrique. Les résultats électrochimiques de la polarisation potentiodynamique (PDP) ont démontré que les composés étudiés servent d'inhibiteurs de type mixte et peuvent lutter efficacement contre la corrosion de l'acier, avec des efficacités de protection maximales de 93,15, 96,01 et 77,03 % en présence d'AIP, d'AMB et d'AImP à 10 mM, respectivement. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et les données de polarisation ont révélé la formation d'une barrière protectrice durable sur la surface de l'acier en présence d'inhibiteurs, responsable de la réduction de la dissolution métallique.

MEB, EDX, UV-vis et IR ont confirmé la formation de revêtements inhibiteurs d'adsorption sur la surface de l'acier. Les résultats des études EDX et XPS ont révélé la présence de composants spécifiques aux inhibiteurs sur la surface métallique. De plus, les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et les simulations de Monte Carlo (MC) ont révélé la structure électronique des inhibiteurs étudiés, ainsi que leurs configurations d'adsorption optimales sur la surface de l'acier, contribuant ainsi à l'explication du mécanisme anticorrosion. Enfin, les résultats théoriques et expérimentaux montrent un haut niveau de cohérence [33].

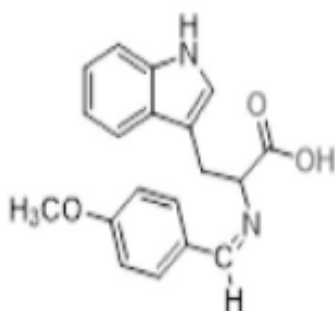


Thabet, Hamdy Khamees et coll. Ont travaillé sur de nouvelles bases de Schiff, à savoir N1, N2-bis(2-(((E)-4-chloro-benzylidène) amino) éthyl) éthane-1,2-diamine (**I**), N1, N2-bis(2-(((E)-4-(diméthylamino) benzylidène) amino) éthyl) éthane-1,2-diamine (**II**) et N1, N'1-(éthane-1,2-diyl) bis (La N2-(((Z)-4-diméthylamino) benzylidène) amino) méthyléthane-1,2-diamine (**III**) qui ont été préparées et caractérisées en utilisant une analyse élémentaire, une spectroscopie IR et RMN 1H. Des techniques de modulation électrochimique de fréquence (EFM), de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et de polarisation potentiodynamique (PP) ont été utilisées pour évaluer l'acier au carbone, avec et sans inhibiteurs. Les résultats ont montré que les inhibiteurs synthétisés réduisaient efficacement la corrosion de l'acier au carbone dans des environnements acides, le composé III atteignant une efficacité d'inhibition allant jusqu'à 93 % à une concentration de 250 ppm. De plus, tous les composés

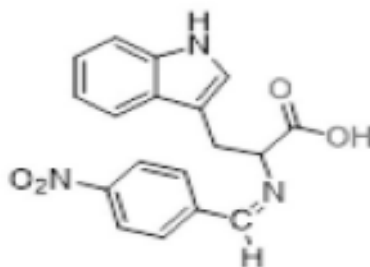
synthétisés étaient des agents anticorrosifs efficaces et le mécanisme inhibiteur était la chimisorption via l'isotherme de Langmuir. L'étude théorique a révélé que l'efficacité des composés synthétisés était de l'ordre $\text{III} < \text{II} < \text{I}$. De plus, des simulations de chimie quantique ont été utilisées pour mieux comprendre les structures électroniques des composés. L'examen de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) a révélé que le composé III avait la plus grande couverture de surface en raison de sa structure moléculaire unique et de son espaceur. Cette observation était cohérente avec les données d'adsorption de Langmuir [34].



Merfat S. Al-Sharif a synthétisé et étudié l'efficacité de deux dérivés de base de Schiff du tryptophane comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone dans 0,5 M H_2SO_4 : (Z)- 3-(1 H-indol-3-yl) - 2-((Acide 4-nitro benzylidène) amino) propanoïque (INB) et acide (Z)- 3-(1 H-indol-3-yl) - 2-((4-méthoxybenzylidène) amino) propanoïque. Cette étude a utilisé la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les données montrent que l'INB et l'IMB avaient une excellente activité anticorrosive contre le milieu 0,5 M H_2SO_4 . L'efficacité de l'inhibition pour 10^{-3} M d'inhibiteur de l'IMB était de 92 %. L'isotherme d'adsorption de Langmuir montre que INB et IMB présentent une adsorption substantielle sur le substrat métallique, avec une énergie libre ΔG_{ads} de $-36,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $-38,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivement. La structure moléculaire de l'INB et de l'IMB, ainsi que leur influence sur le mécanisme d'inhibition, ont été étudiées à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et de simulations de dynamique moléculaire (SDM). Les études informatiques DFT/SDM ont révélé un lien étroit entre les résultats théoriques et expérimentaux [35].

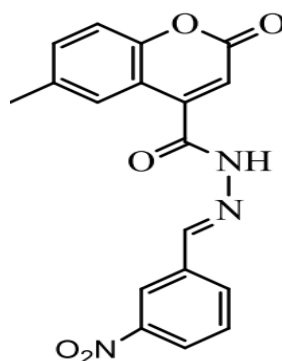


(IMP)



(INP)

D.S. Zinad et ses collaborateurs ont testé un nouveau dérivé de la coumarine, le 2-(6-méthylcoumarine-4-yl) -N'-(3-nitrobenzylidène) acétohydrazide (MCNAH), pour sa capacité à inhiber la corrosion de l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M. A l'aide des techniques gravimétriques à différentes températures (303, 313, 323 et 333 K). L'étude a également examiné comment le temps et la température d'immersion affectaient les performances d'inhibition du MCNAH. Le MCNAH a été synthétisé et sa structure chimique a été explorée par MRS et FT-IR. Des expériences montrent que le MCNAH prévient efficacement la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1 M. L'inhibiteur synthétisé (MCNAH) empêche efficacement la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1 M à des concentrations faibles et élevées le maximum d'efficacité a atteint 95,1% à 0,5 mM. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de MCNAH et le temps et diminue avec la température. Les paramètres thermodynamiques ont été estimés et discutés. L'adsorption de l'inhibiteur produit sur la surface de l'acier doux en présence de HCl suivait l'isotherme de Langmuir. Des calculs théoriques ont été utilisés pour étudier comment la structure d'un inhibiteur nouvellement synthétisé affecte l'effet inhibiteur. Les calculs expérimentaux et DFT montrent un bon accord [36].



REFEFENCES

- [1] D. Landolt, Corrosion and surface chemistry of metals, 2007.
- [2] W. Street, N. Lieberman, W.K. Muhlbauer, Corrosion Chemistry, pp. 46-57, 2011.
- [3] M. Pedferri, Corrosion Science and Engineering, Edited by Luciano Lazzari and MariaPia Pedferri, pp. 13-22, 2018.
- [4] P. A.Schweitzer, “ Fundamentals of metallic corrosion_ atmospheric and media corrosion of metals“Taylor & Francis , 2006.
- [5] Z. Khiati, "Corrosion et protection des métaux," polycopié de cours, USTO, 2022.
- [6] P. Marcus, Pour un monde durable : journée mondiale de la corrosion , 24 avril 2020, Matériaux Tech. vol. 108, no. 1, 2020.
- [7] R.A. Rikouh, "Synthèse et étude de l'effet anti corrosif d'une série de bases de Schiff symétrique sur acier doux," thèse doctorat, UFA Sétif1, 2020.
- [8] I. Benmahammed, “Etude électrochimique et quantique des propriétés inhibitrices de nouveaux composés hétérocycliques pour l'acier en milieu agressif,” thèse doctorat, Sétif1, 2019.
- [9] K. Bouhria, "Corrosion et protection des matériaux métalliques," polycopié de cours, USTO, 2021.
- [10] I.S.I.T.V, " Corrosion et Protections, " Université du Sud Toulon-Var - Institut des Sciences de l'Ingénieur de Toulon et du Var, Aragon, 2006
- [11] M. Minola, " Étude des mécanismes de corrosion et protection contre la corrosion pour la minimisation de la signature électrique des bâtiments de la marine," thèse doctorat, universite Grenoble Alpes, 2022.
- [12] N. Perez, “Electrochemistry and Corrosion Science“Springer International Publishing Switzerland, 2004, 2016, doi. 10.1007/978-3-319-24847-9.
- [13] D. Lecorgne, "Etude de la corrosion humide", 2015.
- [14] M. HELIE, Universite. d'Evry-V. d'Essonne D.S. des Matériaux, IUP2- Genie. des Matériaux, “Materiaux metalliques phenomenes de corrosion“..
- [15] V. S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini, “Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions“,Chemie Ingenieur Technik.,vol79, no. 8, pp. 1246-1247, 2007, doi:cite20079008910.1002
- [16] M.A. Quraishi, D.S. Chauhan, V.S. Saji, “heterocyclic organic corrosion inhibitors“, 2020. doi:10.1016/c2018-0-04237-1.
- [17] F.H. Karmen, I. Csernyb, “The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media“, vol. 43, pp. 69–75, 1998.
- [18] N.Hackermanand A.C. Makrides, “Action of Polar Organic Inhibitors in acid dissolution of metals“. Department of Chemistry, The University of Texas, Austin, , vol. 46, no. 23,pp. 523–527,1954.

- [19] P. Singh, E.E. Ebenso, L.O. Olasunkanmi, I.B. Obot, M.A. Quraishi, "Electrochemical, Theoretical, and Surface Morphological Studies of Corrosion Inhibition Effect of Green Naphthyridine Derivatives on Mild Steel in Hydrochloric Acid," *J. Phys. Chem.*, vol. 120, pp. 3408–3419, 2016, doi : 10.1021/acs.jpcc.5b11901.
- [20] A. Fateh, M. Aliofkhaezai, A.R. Rezvanian, "Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, pp. 481–544, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.021.
- [21] F. El-Hajjaji, M. Messali, A. Aljuhani, M.R. Aouad, B. Hammouti, M.E. Belghiti, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, "Pyridazinium-based ionic liquids as novel and green corrosion inhibitors of carbon steel in acid medium: Electrochemical and molecular dynamics simulation studies," *J Mol Liq.*, vol. 249, pp. 997–1008, 2018, doi:10.1016/j.molliq.2017.11.111.
- [22] N. Baig, D.S. Chauhan, "Diethylenetriamine functionalized graphene oxide as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solutions," *New J. Chem.*, vol. 43, pp. 2328-2337, 2019, doi: 10.1039/c8nj04771e.
- [23] D.S. Chauhan, K.R. Ansari, A.A. Sorour, M.A. Quraishi, H. Lgaz, R. Salghi, "Thiosemicarbazide and thiocarbohydrazide functionalized chitosan as ecofriendly corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution," *Int. J. Biol.*, vol. 107, pp. 1747–1757, 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.050.
- [24] E.E. Ebenso, "Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl by D-glucose derivatives," *Sci. Rep.*, vol. 07, pp. 1–17, 2017, doi: 10.1038/srep44432.
- [25] P. Singh, A. Singh, M.A. Quraishi, "Thiopyrimidine derivatives as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: Electrochemical and quantum chemical studies", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* vol. 60 ,pp. 588–601, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.033>.
- [26] A. Popova, M. Christov, S. Raicheva, E. Sokolova, "Adsorption and inhibitive properties of benzimidazole derivatives in acid mild steel corrosion," *Corros. Sci.* vol. 46, pp. 1333–1350, 2004, doi: 10.1016/j.corsci.2003.09.025.
- [27] K. Mokhnache, A. Karbab, N. Charef, "Schiff bases : Classification and applications," *J. Mar. Chim. Heterocycl.*, vol. 19, pp. 16–22, 2020.
- [28] S. Kumar, D.N. Dhar, P.N. Saxena, "Applications of metal complexes of Schiff bases-A review," *Journal of Scientific & Industrial Research.*, vol. 68, pp. 181-187, March 2009.
- [29] R.A. Rikkouh, T. Douadi, H. Hamani, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, "Inhibition effect of 4,4'-thio bis{N-[(E)-phenol-3-ylmethylidene]aniline} on the corrosion of mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow", *J. Adhes. Sci. Technol.* vol. 34, pp. 1454–1479 ,2020. <https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1708671>.
- [30] A. Ziouani, S. Atia, H. Hamani, T. Douadi, M. Al-noaimi, "Molecular dynamic simulation and experimental investigation on the synergistic mechanism and synergistic effect of (1Z) N [2 (methylthio) phenyl] 2oxopropanehydrazonoyl chloride," *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 100, 2022, doi: 10.1016/j.jics.2022.100832.
- [31] A.G. Kalkhambkar, S.K. Rajappa, "Effect of Schiff's bases on corrosion protection of mild steel in hydrochloric acid medium: Electrochemical, quantum chemical and surface

- characterization studies," *Chem. Eng. J. Adv.* vol.12, pp.100407, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100407>.
- [32] S.M. Salih, H.N. Jawoosh, "Adsorption and theoretical investigations of a Schiff base for corrosion inhibition of mild steel in an acidic environment," *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 11, pp. 1063-1082, 2022, <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-10>.
- [33] Q.A. Yousif, A.A. Nazeer, Z. Fadel, L.A. Al-hajji, K. Shalabi, "Design of New Ecofriendly Schiff Base Inhibitors for Carbon Steel Corrosion Protection in Acidic Solutions : Electrochemical , Surface , and Theoretical Studies," *ACS Omega*, vol. 9, pp. 14153–14173, 2024, <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09688>.
- [34] H.K. Thabet, J.M. Alghamdi, H.A. Mohammed, M.A.M. Elsaid, A.M. Ashmawy, "Anticorrosion Agents for Carbon Steel in Acidic Environments: Synthesis and Quantum Chemical Analysis of New Schiff Base Compounds with Benzylidene," *ACS Omega*, vol. 8, pp. 39770–39782, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05790>.
- [35] M.S. Al-sharif, " International Journal of Electrochemical Science Electrochemical and theoretical assessment of two heterocyclic Schiff bases as effective corrosion inhibitors for carbon steel in sulfuric acid solution", *Int. J. Electrochem. Sci.* vol.19, pp. 100454 ,2024. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100454>.
- [36] D.S. Zinad, M. Hanoon, R.D. Salim, S.I. Ibrahim, "A new synthesized coumarin-derived Schiff base as a corrosion inhibitor of mild steel surface in HCl medium : gravimetric and DFT studies", pp. 228–243, 2020. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-1-14>.

CHAPITRE II

Méthodes et conditions expérimentales

Ce chapitre offre une synthèse succincte des méthodes expérimentales, en mettant particulièrement l'accent sur les matériaux, les électrolytes, et les caractérisations (physicochimiques et morphologiques) employées dans l'étude assurant ainsi une approche expérimentale reproductible.

Les principes des techniques physicochimiques telles que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV- visible, la résonance magnétique nucléaire du proton, sont présentées pour mettre en avant leur pertinence dans l'identification des produits synthétisés.

Les techniques gravimétriques, et les méthodes électrochimiques sont employées pour évaluer l'efficacité et le mécanisme des inhibiteurs dans un milieu HCl 1M.

En complément des techniques électrochimiques utilisées, une description des méthodes d'analyses de surface utilisées dans cette étude afin d'identifier l'état de l'électrode et la formation éventuelle d'une couche à sa surface sont présentées.

Nous présentons également à la fin de ce chapitre les conditions des méthodes théoriques.

II. Condition et méthodes expérimentales

II.1. Conditions expérimentales

II.1.1. Préparation de la surface des échantillons et des électrolytes

- **Préparation des électrodes de travail :** Dans nos expériences, les échantillons d'acier au carbone XC48 ont été pris de l'entreprise Algérienne des Moules et Outillages, Spa, AL-MOULES, la zone industrielle Sétif, les deux échantillons ont été pris de deux lots différents, donc de deux compositions chimiques différentes en % massique des éléments constituant l'acier.

La composition chimique du métal utilisée dans l'étude de l'inhibition de Azo-Cum est présentée dans le **Tableau II.1**.

Tableau II .1: Composition chimique de l'acier XC48 utilisé dans l'étude de l'inhibiteur

Azo-Cum en % massique

Elément	C	S	Si	Mn	p	Fe
(%) Massique	0.45	0.035	0.10	0.50	0.035	98.88

Dans le cadre de nos études sur la corrosion pour le deuxième inhibiteur SB, on a utilisé une pièce dont sa composition chimique est présentée dans le **Tableau II.2**.

Tableau II. 2: Composition chimique de l'acier XC48 utilisée dans l'étude de l'inhibiteur SB en % massique.

Elément	C	S	Si	Mn	p	Fe
(%) Massique	0.5	0.03	0.38	0.7	0.035	98.35

Les échantillons d'acier au carbone destinés aux tests gravimétriques et à l'analyse de surface sont en forme cylindrique de dimensions $3\text{ cm} \times 0,5\text{ cm}$.

Chaque échantillon a subi un polissage mécanique à l'aide de disques abrasifs SiC de différentes granulométries (100, 180, 400, 600, 800 et 1000, 2000) puis nettoyé à l'éthanol, rincé à l'eau distillée et séché.

L'électrode de travail (E_T) utilisée dans les tests électrochimiques est un cylindre en acier XC48 d'une surface exposée au milieu agressif étant de 0.196 cm^2 .

A la fin de chaque manipulation, il faut décaper très bien la section de l'électrode de travail à l'aide de papier abrasif de différentes granulométries décroissantes (400, 800, 1200 et 2000), puis on la rince plusieurs fois par l'eau bi-distillée et l'acétone, et enfin on la sèche avec papier Josef.

- **Préparation de la solution acide :** La solution d'acide chlorhydrique 1M a été préparée par dilution d'une solution mère de grade 37% (Prolabo) dans de l'eau bi distillée.
- **Préparation des produits chimiques utilisés pour la synthèse des deux inhibiteurs :**
 - l'aniline, la 3-chloro-2,4-pentanedione et la 7-amino-4-méthylcoumarine ont été achetés auprès de (Merck) pour être utilisés dans La synthèse du chlorure de (Z)-2-oxo-N-phénylpropanehydrazonoyle qui a été préparé selon la procédure publiée [1-4], ce dernier sera utilisé dans la synthèse de : **N1-(coumarin-7-yl) amidrazone (Azo-Cum)**.
 - 2-phénoxyaniline, la 3-chloro-2,4-pentanedione et la 2-(phénylthio) aniline ont été achetées chez (Merck) pour être utilisés dans la synthèse du (1Z) -2-oxo-N-(2-phénylthio) phenyl) propanehydrazonoyle chloride qui a été préparé selon le procédure publiée [1-4], ce dernier sera utilisé pour la synthèse du ((1Z) -N, (2-phénylthio) phenyl), N', [2-(phénoxyphenyl) -2-oxopropanehydrazonamide (SB).

En d'autre part, M. Al-Noaimi, et coll. ont synthétisé les composés Azo-Cum et SB selon les étapes décrites dans les chapitre III et IV.

La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs est comprise entre $7.5 \times 10^{-5}\text{ M}$ – $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ pour Azo-Cum et de 10^{-6} M – 10^{-3} M pour SB. Les composés Azo-Cum et SB ont été dissous dans un mélange constitué de diméthylformaldéhyde (DMF) + acide chlorhydrique (HCl 1 M), qui constitue le blanc de notre solution.

II.2. Techniques expérimentales

Tous les tests potentiodynamiques, ont été réalisés dans le laboratoire d'Électrochimie des Matériaux Moléculaire et des Complexes (LEMMC), Faculté de technologie, Département de Génie des Procédés de l'Université Ferhat ABBAS – SETIF-1.

Le dispositif expérimental utilisé, pour le tracé des courbes de polarisation et pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique ainsi pour le tracé des voltamperogrammes cycliques est :

-Pour Azo-Cum le potentiostat utilisé est de type Biologic piloté par le logiciel EC-lab, les courbes obtenues sont ensuite traitées par Origin 8.

-Pour SB voltalab 40 muni d'un potentiostat PGZ 301 piloté par un ordinateur et le logiciel Voltamaster 04, les courbes obtenues sont ensuite traitées par Origin 8.



Figure II. 1: Photos des potentiostats utilisés pour les mesures électrochimiques:

a) Biologic et (b) PGZ301

Avant d'entamer les tests électrochimiques stationnaires (polarisation Potentiodynamique) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique SIE), pour chaque inhibiteur nous avons réalisé des tests de chronopotentiométrie afin de déterminer le potentiel d'abandon qui s'était stabilisé après 30 mn.

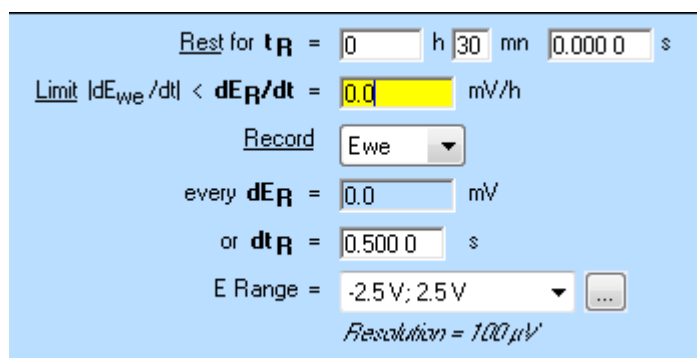


Figure II. 2: Paramètre utilisée pour Circuit ouvert par EC-lab.

Les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre pyrex, à trois électrodes

- Electrode de référence (calomel saturé) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ saturé.
- Electrode auxiliaire (graphite) $5,4 \text{ cm}^2$.
- Electrode de travail l'acier XC48 ($0,19 \text{ cm}^2$).

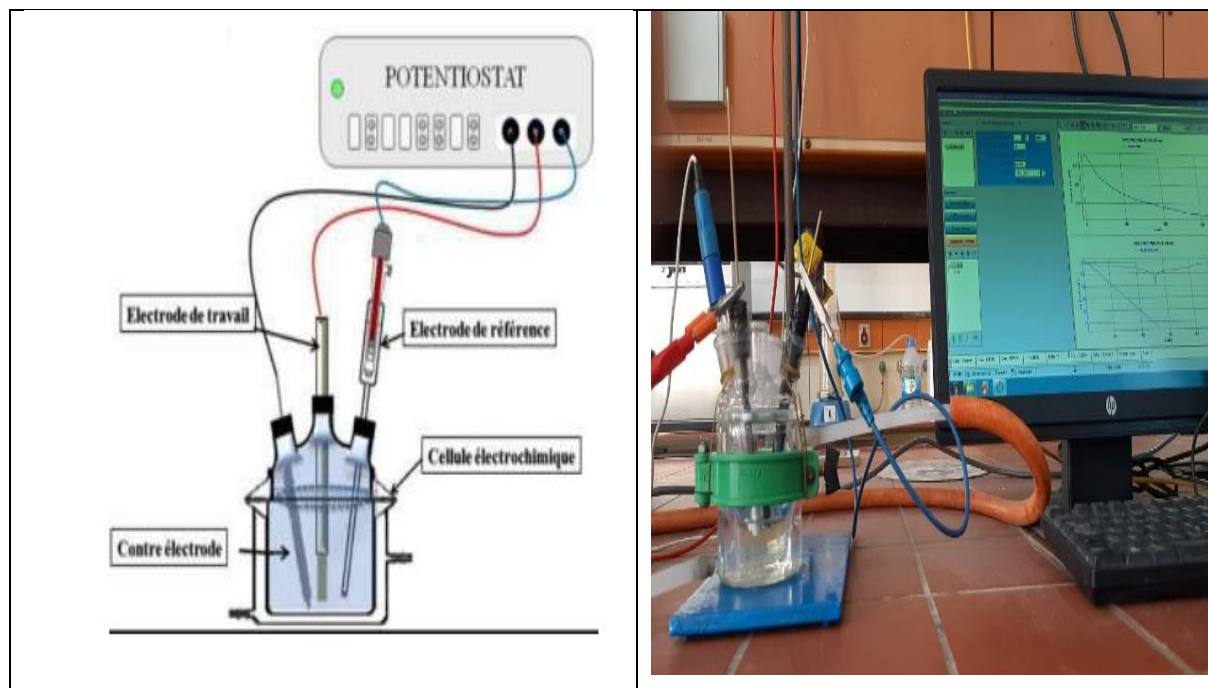


Figure II. 3: Montage électrochimique

L'électrolyte utilisé est de 20 ml de solution comprenant l'acide chlorhydrique 1M auquel on a ajouté différentes concentrations d'inhibiteur.

Pour les essais à différentes températures et pour pouvoir contrôler la température de l'électrolyte, un dispositif de régulation de température par circulation d'eau est utilisé avec la présence d'une cellule électrochimique double paroi permettant une circulation d'eau.

L'ensemble est relié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes de polarisation, ainsi que l'obtention de la vitesse de corrosion [A/cm^2]. Les courbes de polarisation obtenues pour différentes concentrations et différentes températures sont tracées pour un domaine de potentiel de -250 à $+250 \text{ mV}/E_{\text{PCO}}$ par rapport à un potentiel de circuit ouvert (E_{PCO}) avec une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV}/\text{s}$.

Figure II. 4: Paramètre utilisée pour PDP par EC-lab.

Pour les mesures d'impédances électrochimiques l'amplitude de la tension sinusoïdale est appliquée à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz, pour Azo-Cum et de 100 kHz et 40 mHz pour SB.

Figure II. 5: Paramètre utilisée pour impédance pour EC-lab

Pour l'étude électrochimique réalisée par voltammétrie cyclique dans une solution HCl 1M. Le domaine de potentiel est de -1500mV/ECS à 1500 mV/ECS à une vitesse de balayage de 5 mV/S.

Figure II. 6: Paramètre utilisée pour Voltammétrie cyclique par EC-lab.

Tous les tests ont été effectués à température ambiante après 30 minutes d'immersion au potentiel d'abandon.

II.2.1. Gravimétrie

Les mesures gravimétriques basées sur des tests de perte de masse restent la principale approche pour l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans une solution électrolytique, ces mesures font partie des méthodes permettant d'évaluer la progression de la corrosion d'un métal exposé à une solution électrolytique. L'utilisation de l'approche de perte de masse est non seulement simple, mais ne nécessite pas un appareillage important.

La vitesse de corrosion de l'acier immergé dans une solution électrolytique en présence d'agents agressifs, peut être directement estimée par l'utilisation de mesures de perte de masse.

Après que le temps d'immersion soit écoulé, à une température ambiante, la vitesse de corrosion ($\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$) est calculée en appliquant la formule suivante :

$$V = \frac{\Delta m}{st} \quad \text{Eq II. 1}$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad \text{Eq II. 2}$$

Δm représente la différence entre la masse initiale m_1 et la masse finale m_2 après un temps d'exposition dans la solution t , S est la surface du métal exposée à la solution d'étude.

Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

Efficacité inhibitrice

La valeur de l'efficacité inhibitrice [5] est donnée par la formule suivante :

$$E_G(\%) = \frac{V_{corr} - V_{corr(inh)}}{V_{corr}} \times 100 \quad \text{Eq II. 3}$$

Où les taux de corrosion de l'échantillon dans 1M HCl sans ajout d'inhibiteur et avec ajout d'inhibiteur sont désignés respectivement par les symboles V_{corr} et $V_{corr(inh)}$.

II.2.2. Méthodes électrochimiques

Il est possible de classer les méthodes électrochimiques en deux catégories : les méthodes stationnaires et les méthodes non stationnaires, également connues sous le nom de méthodes transitoires.

D'un point de vue phénoménologique, observer l'évolution du potentiel dans un circuit ouvert sur une durée donnée permet de caractériser l'adsorption des produits chimiques, ce qui s'avère utile pour leur identification.

II.2.2.1. Suivi su potentiel open circuit

Le potentiel de circuit ouvert (PCO) est le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence, lorsqu'aucun potentiel ni courant n'est appliqué à la cellule. Avant d'exécuter la polarisation potentiodynamique et l'SIE, il est nécessaire de maintenir la stabilité de l'PCO.

De plus, la détermination de la variation de l'PCO de l'électrode de travail en fonction du temps est importante pour définir les domaines de corrosion, d'inhibition partielle ou complète, et pour déterminer la concentration seuil d'inhibiteur [6].

Les diverses formes d'évolution du potentiel de corrosion au fil du temps sont illustrées sur la **Figure II.7**.

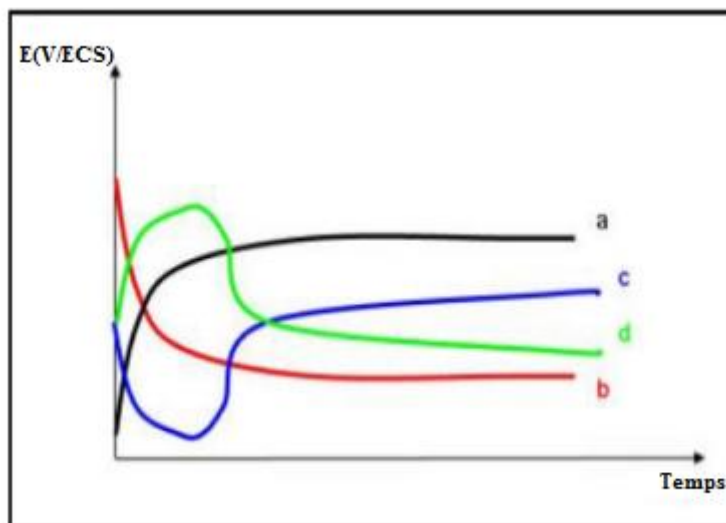


Figure II. 7: Différentes allures du potentiel de corrosion d'une électrode.

(a) Le potentiel se déplace progressivement vers la plage des potentiels positifs, signalant la formation de produits de corrosion ou l'adsorption d'espèces à la surface du métal [7]

(b) Le potentiel se dégrade progressivement, devenant de moins en moins noble ou plus négatif, indiquant une attaque du métal par dissolution. Au fil du temps d'immersion, le potentiel évolue vers des valeurs stables. On suppose que les molécules inhibitrices nécessitent du temps pour interagir avec la surface de l'échantillon et former des couches protectrices. La présence d'ions corrosifs dans la solution prolonge ce processus [5].

(c) Au début, à $t = 0$ Le potentiel à circuit ouvert (E_{PCO}) démarre avec une valeur initialement plus élevée, puis décroît vers des valeurs de potentiel négatives indiquant la dissolution du film d'oxyde formé avant immersion sur l'électrode par l'air et qui doit se dissoudre, avant de remonter pour atteindre un état stable [6]. L'élévation du potentiel de corrosion à la suite de la diminution initiale suggère que le processus de corrosion a été stoppé par des produits de corrosion et/ou des molécules de inhibiteur [8].

(d) C'est particulièrement observé dans le cas du (E_{PCO}) en l'absence d'inhibiteur de corrosion. Au cours des premières minutes, la courbe potentiel-temps indique un déplacement vers des valeurs positives en raison de la formation rapide du film passif d'oxyde. Au fil du temps, la courbe évolue vers des valeurs de potentiel négatives, suggérant que cette tendance pourrait être attribuée à la dissolution du film passif d'oxyde suite à l'adsorption des ions présents dans le milieu agressif [9].

Cependant, à en juger par l'ampleur des déplacements E_{PCO} des systèmes inhibés par rapport à ceux de la solution témoin (Blanc), Un composé peut être classé comme inhibiteur de type anodique ou cathodique lorsque la variation d' E_{CORR} est supérieure à 85 mV. par contre, si

le plus grand déplacement présenté est inférieur à 85 mV/ECS l'inhibiteur se comporte comme un inhibiteur de corrosion de type mixte [5,10].

II.2.2.2. Courbes de polarisation

Les écarts par rapport à l'équilibre, résultant des réactions des électrodes, devraient se produire lorsqu'un courant électrique commence à circuler provoquant une modification du potentiel de travail (E_T). Cet événement électrochimique est appelé polarisation. Dans ce processus une surtension η apparaît lorsque les potentiels des électrodes polarisées et d'équilibre (non polarisées) s'écartent l'un de l'autre au cours de ce processus [11,12].

Avec $\eta = E - E_{corr}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{corr} .

Pour un système de corrosion composé généralement de deux réactions électrochimiques couplées, où l'une correspond à l'oxydation du métal

($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) et l'autre à la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$), le point d'équilibre de la réaction d'oxydo-réduction se caractérise par une densité de courant d'échange i (ou une vitesse globale V) nulle. Ce n'est pas synonyme de "rien ne se passe", mais indique simplement l'égalité des réactions partielles anodique et cathodique, soit lorsque $i=0$, $|i_a| = |i_c| = |i_0|$ [13].

Les courbes $E = f(I)$ et $E=f(\log I)$ ou $I = f(E)$ et $\log i = f(E)$ constituent les courbes de polarisation. Parmi les techniques expérimentales utilisées, nous avons employé la méthode des droites de Tafel pour étudier l'effet inhibiteur de nos composés. Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $\log i = f(E)$ de Butler-Volmer.

$$i = i_{corr} \left(\exp \frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta_a} - \exp - \frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta_c} \right) \quad \text{Eq II. 4}$$

Où ;

I_{corr} : la densité de courant ;

E_{corr} : le potentiel de corrosion ;

β_a et β_c sont respectivement les pentes de Tafel anodique et cathodique.

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \quad \text{Eq II. 5}$$

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \quad \text{Eq II. 6}$$

La courbe $\log(i)$ en fonction de la tension (E) généralement présente une branche cathodique et une branche anodique associées respectivement aux deux parties de l'équation de Butler-Volmer. Par convention le courant cathodique est négatif et le courant anodique positif (Figure.II.8A) La détermination de l'intensité de courant de corrosion et les pentes de Tafel

cathodiques (β_a) et anodiques (β_c) se fait en extrapolant la droite de Tafel cathodique, anodique, ou les deux, jusqu'au potentiel de corrosion (E_{corr}) [12].

L'extrapolation doit être basée sur un mécanisme réactionnel valide près du potentiel de corrosion. Les effets liés aux transferts de masse et aux chutes ohmiques entre l'électrode de référence et l'électrode de travail deviennent plus prononcés avec l'augmentation de la densité de courant. Ainsi, la méthode d'extrapolation des droites de Tafel est limitée aux cas où la densité de courant n'est pas trop élevée par rapport à la densité de courant limite. Cette technique est principalement utilisée pour mesurer le courant de corrosion dans des essais de laboratoire, notamment dans l'étude des inhibiteurs [14].

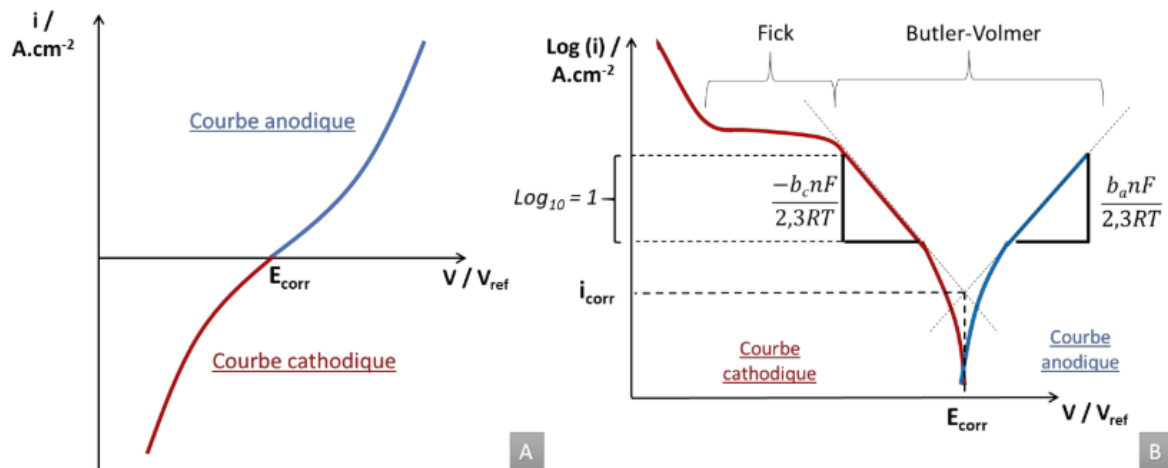


Figure II. 8: Exemple de courbes courant tension en tracé linéaire « (A) » et en échelle semi-logarithmique « (B) ».

Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie [15].

Efficacité inhibitrice

L'efficacité d'inhibition E_p (%) déterminée à partir de la densité de courant de corrosion est calculée selon la formule suivante:

$$E_p(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \times 100 \quad \text{Eq II. 7}$$

Où i_{corr} et $i_{corr (inh)}$ sont les valeurs des densités de courants de corrosion sans et avec inhibiteur, respectivement.

II.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est considérée comme une technique efficace et non destructive utilisée pour soutenir la méthode de polarisation potentiodynamique. D'autre part, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est principalement une approche en courant alternatif (AC). Contrairement à des autres méthodes électrochimiques qui sont des procédures à courant continu (CC) [16].

La stimulation électronique par impédance (SIE) est fréquemment utilisée pour optimiser les mécanismes, vérifier la cinétique des processus, mesurer les résistances et les capacités et produire des mesures in situ de surfaces réelles. Malgré sa sensibilité, cette méthode doit être mise en œuvre avec une extrême prudence [17].

L'SIE a de nombreuses applications. Comme elle est utilisée dans les types d'études suivants :

1- Les réactions redox au niveau des électrodes, l'adsorption, l'électrosorption et la cinétique des réactions homogènes en solution, y compris les processus redox et le transfert de masse forcé, sont autant d'exemples de processus qui se produisent à l'interface.

2- Les effets géométriques incluent le transfert de masse sous une forme linéaire, sphérique ou cylindrique ; électrodes à volume restreint ; mesurer la résistance de la solution ; et des électrodes avec un matériau poreux.

3- Utilisé dans les sources d'énergie, notamment les batteries, les piles à combustible, les super condensateurs, les membranes, la corrosion, les revêtements, les processus électro catalytiques tels que l'électrolyse de l'eau et le dégagement de Cl_2 , les polymères conducteurs, les monocouches auto-assemblées, les membranes biologiques, les capteurs, les semi-conducteurs et d'autres applications.

4- Dans le domaine de corrosion SIE, est utilisée pour estimer le taux de corrosion d'une certaine électrode. dans un électrolyte particulier [17].

Pour l'électrochimiste qui travaille avec des électrolytes aqueux, et lorsqu'une électrode est immergée dans un électrolyte, les ions métalliques et électrolytiques forment une couche ionique, provoquant une répartition des charges à l'interface avec des propriétés uniques liées au potentiel interne de la demi-cellule et à l'impédance électrique de la double couche. Cela implique que l'interface électrode-électrolyte est soumise à une perturbation du flux de courant [12].

Typiquement L'électrode de travail est soumise à une perturbation de potentiel sinusoïdal de petite amplitude (10 mV) appliquée à de nombreuses fréquences discrètes ω . À chacune de ces fréquences, la forme d'onde de courant résultante avec une amplitude inversement proportionnelle à l'impédance de l'interface montrera une réponse sinusoïdale, qui est déphasée par rapport au signal de potentiel appliqué d'une quantité dépendant des paramètres du circuit de l'interface corrosive [18].

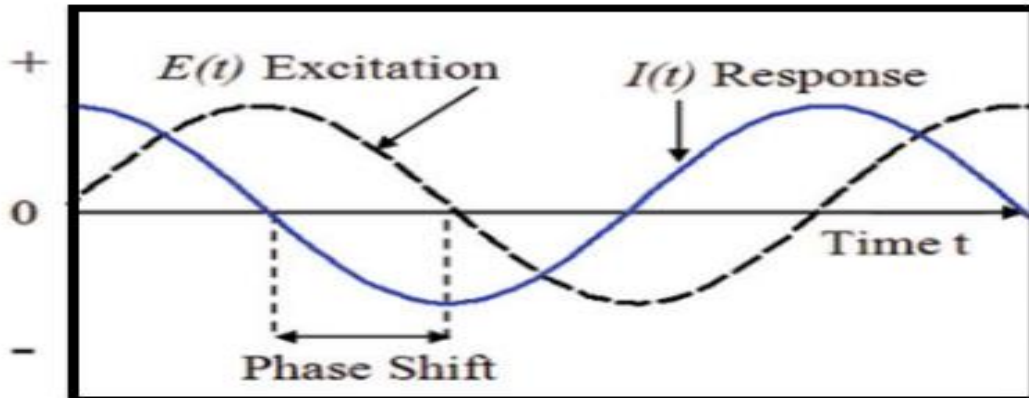


Figure II. 9: Schéma de l'excitation potentielle et de sa réponse en courant sous forme d'excitations sinusoïdales

Le principe de la technique SIE, consiste à mesurer la réponse du courant du système électrochimique suite à la perturbation de son potentiel [12].

En régime sinusoïdale, la réponse de cette perturbation est une variation sinusoïdale de courant déphasé par rapport à ΔE par φ . En mode potentiostatique, la perturbation en potentiel est sous la forme :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{Eq II. 8}$$

Où ; $E(t)$ = la tension variable dans le temps aux bornes du circuit, (V)

$\omega = 2\pi f$ fréquence angulaire (pulsation en rad/s);

f : la fréquence (Hz).

La réponse en courant du système est sous la forme :

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq II. 9}$$

Où ; $I(t)$ = la densité de courant variable dans le temps à travers le circuit (A)

φ : le déphasage entre la perturbation en potentiel et la réponse en courant

L'impédance complexe mesurée en sortie suite à une série de traitements du signal effectué par les potentiostats s'exprime comme décrit par J.R. Macdonald [19].

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{t(\omega)} \quad \text{Eq II. 10}$$

Considérons d'abord un $Z(\omega)$ est une quantité vectorielle à valeurs complexes composée de composantes imaginaires et réelles, et ses valeurs varient avec la fréquence.

L'utilisation de nombres complexes n'est pas obligatoire, mais ils simplifient grandement les opérations mathématiques.

$Z(\omega)$ représente l'impédance en ohm.cm², tandis que t désigne le temps en secondes.

$$\mathbf{Z}(\omega) = \mathbf{Z}_r(\omega) + j\mathbf{Z}_i(\omega) \quad \text{Eq II. 11}$$

$Z_r(\omega)$ représente la composante d'impédance réelle,

$Z_i(\omega)$ représente la composante imaginaire,

Avec j^2 représente le nombre imaginaire au carré ou $j^2 = -1$,

Et $|Z(\omega)|$ représente l'amplitude de l'impédance où

$$|Z| = (z_r^2 + z_i^2)^{1/2} \quad \text{Eq II. 12}$$

- **Diagrammes d'impédance**

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

1-Tracés dans un plan complexe, également appelés diagrammes de Nyquist, ces graphiques montrent $-Z_i(\omega)$ en fonction de $Z_r(\omega)$ car les impédances imaginaires des systèmes électrochimiques sont souvent négatives. Diagramme de Nyquist (**Figure II.10a**) permet de distinguer les différents types de processus, mis en jeu au niveau de l'interface et leur nature.

L'inconvénient de ce type de représentation est qu'aux hautes fréquences la distinction des phénomènes est difficile avec des informations « écrasées » dans le plan [20]. De plus une lecture directe des fréquences est également impossible [19].

Le deuxième mode est la représentation de Bode qui comprend deux graphiques où sont portés le module $|Z|$ et la phase ϕ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (**Figure II.10b**) et (**Figure II.10c**) respectivement.

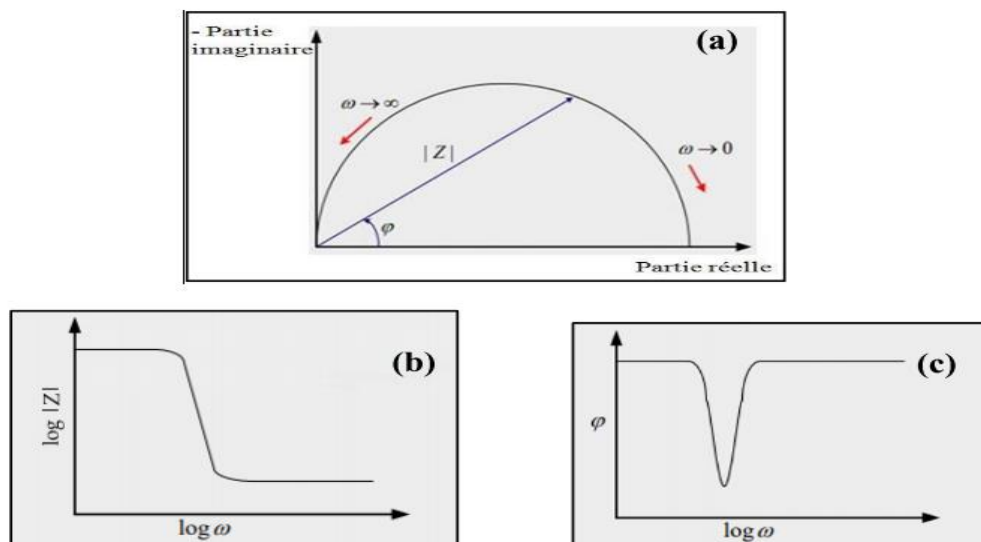


Figure II. 10: Diagrammes Nyquist et Bode

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations différentes des résultats mais restent complémentaires, la représentation de Bode sera préférée, lorsque des informations observées aux hautes fréquences sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques, se déroulant à l'interface électrode /électrolyte, sera facilitée par la représentation de Nyquist [21].

- **Interprétation des diagrammes de Nyquist et utilisation des circuits électriques équivalents**

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire d'un circuit électrique équivalent (CEE) doit respecter deux conditions :

- La modélisation permet de déterminer les paramètres électriques (résistances, capacité, inductance...) relatifs à chaque élément du circuit ayant une signification physique.
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimentale et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence [22].

Les différents processus, se déroulant à l'interface (électrode/électrolyte), peuvent être différenciés les uns des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent aux basses fréquences [21].

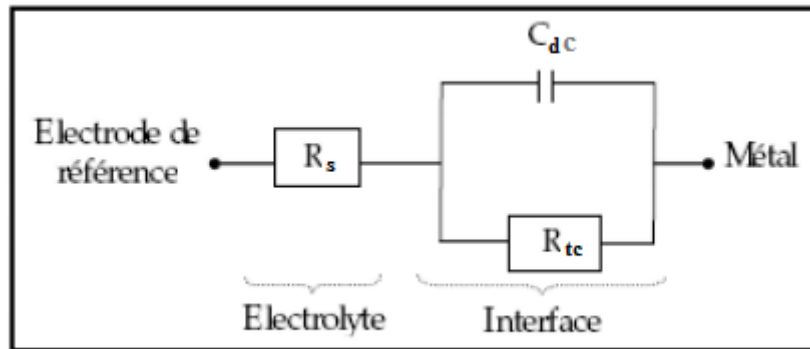


Figure II. 11: Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

– Transfert de charge

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté C_{dc} . Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électro-actives est donc analogue à celui du circuit électrique de la **Figure II.11** appelé circuit de Randles généralisé.

Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_s) qui correspond à la résistance de l'électrolyte entre les deux électrodes de mesure, la résistance pure de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité de double couche (C_{dc}) [20,23]

Notons que R_{tc} et C_{dc} sont introduites en parallèle pour rendre compte qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche (modification de la répartition des charges électriques à l'interface) et du transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface lors des réactions électrochimiques), s'effectuent simultanément. D'où l'expression globale du courant I traversant le système est: $I = I_F + I_C$ [21].

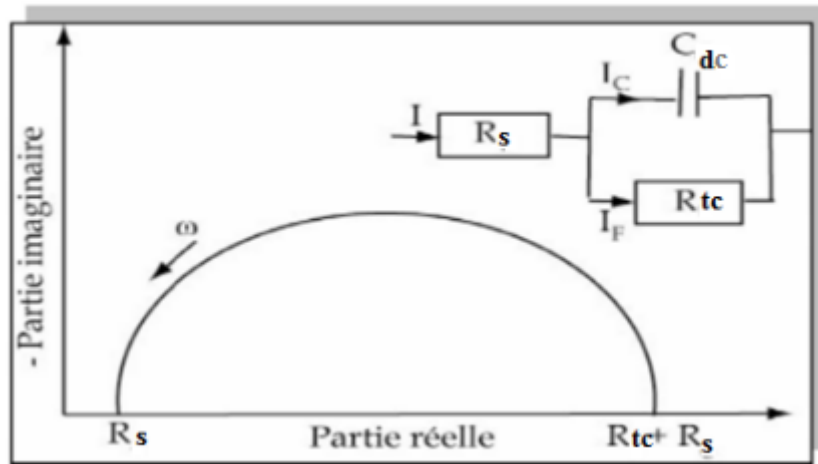


Figure II. 12: Diagramme de Nyquist et son circuit électrique équivalent.

– Hétérogénéité de surface

Jusqu'à présent les modèles présentés sont considérés comme idéaux. C'est à dire que la surface active est uniforme en structure et en composition. Chaque phénomène physique ou électrochimique est alors caractérisé par une unique fréquence de relaxation qui conduit à une unique constante de temps. Dans ce cas le spectre apparaîtrait comme un demi-cercle avec son centre sur l'axe réel. Toutefois, ces conditions idéales sont rarement observables, avec des surfaces actives souvent hétérogènes. Dans ces cas non-idéaux, une dispersion des constantes de temps est alors observée [19]. Le demi-cercle, représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist, est souvent aplati avec le centre en dessous de l'axe réel [16] (Figure II.13).

Dans ce cas, la modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Un élément de phase constante CPE a été introduit pour prendre en compte la non idéalité des capacités représenté par la valeur n [7].

Dans la littérature, différentes définitions ont été proposées. La formule du CPE (Q, n), souvent utilisée pour l'ajustement, est définie par l'équation.

$$z_{CPE} = \frac{1}{Q} (j\omega)^{-n} \quad \text{Eq II. 13}$$

Où ; Q : une capacité ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}$)

ω : la fréquence angulaire

n : ($0 < n < 1$) traduit la non-idéalité par rapport à une capacité pure ($n= 1$).

Le paramètre (n) est utilisé pour estimer les irrégularités dues à la rugosité de la surface ou à l'adsorption d'inhibiteur [21].

Si le paramètre « n » est 1, le CPE devient bien entendu un condensateur. De plus, lorsque $n = 0,5$, le CPE se comporte comme une impédance de Warburg cas du phénomène limité par la diffusion ou encore au cas d'une électrode poreuse, lorsque $n = 0$, le CPE devient une résistance, et lorsque $n = -1$, le CPE devient une inductance.

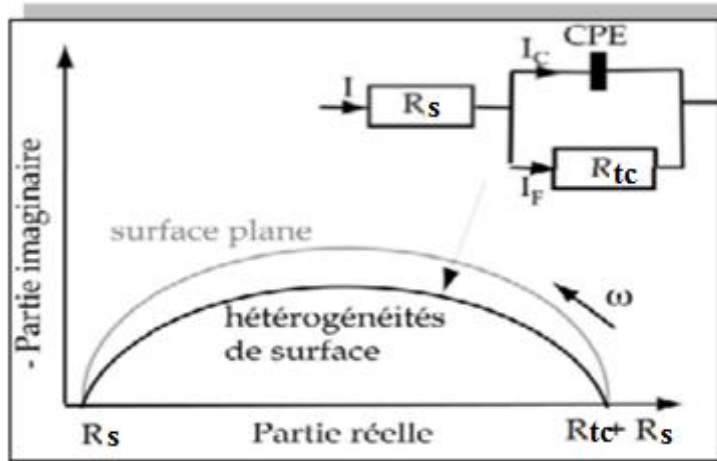


Figure II. 13: Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

– Diffusion

Lorsque le phénomène de transport de matière intervient, le diagramme de Nyquist présente aux hautes fréquences, une boucle capacitive liée au transfert de charge, et aux basses fréquences, une droite formant un angle de 45° avec l'axe des réels. Le circuit électrique équivalent comprend toujours une résistance d'électrolyte mise en série avec une capacité de la double couche (C_{dc}), cette dernière est mise en parallèle avec l'impédance de diffusion de Warburg (W) et la résistance de transfert de charge (R_{tc}) (**Figure II.14**) [24].

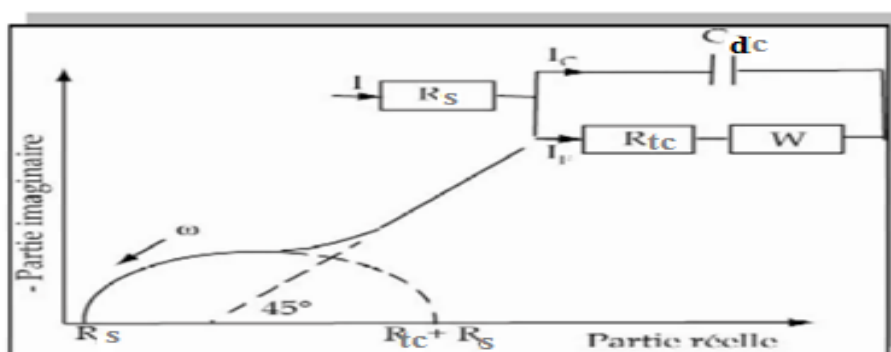


Figure II. 14: Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist lors d'une diffusion et son circuit électrique équivalent.

– Adsorption

Dans le processus de corrosion, les espèces chimiques provenant de l'inhibiteur et/ou de l'électrolyte, peuvent être adsorbées sur l'électrode. Ce phénomène se manifeste, sur le diagramme de Nyquist, par une boucle inductive aux basses fréquences. Le circuit électrique équivalent comprend une résistance (R) et une inductance (L) en parallèle avec le circuit de Randles (Figure II.15) [21].

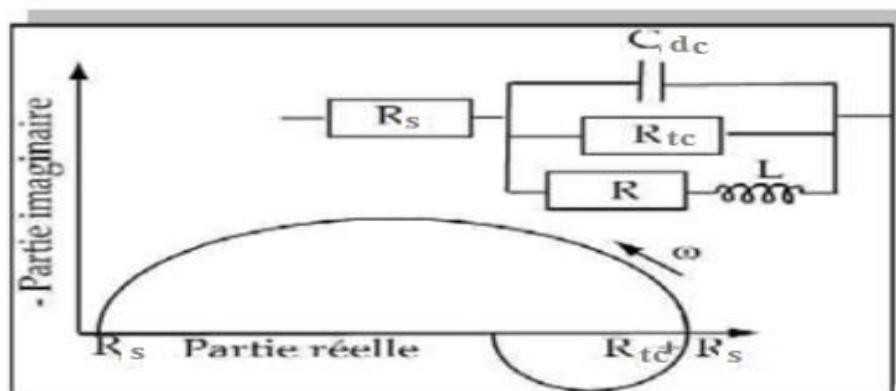


Figure II. 15: Diagramme d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist lors de l'adsorption d'une espèce et son circuit électrique équivalent.

Efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier est calculée en utilisant la résistance de transfert de charge selon l'équation [25,26].

$$E_{SIE}(\%) = \frac{R_{tc} - R_{tc}^0}{R_{tc}} \quad \text{Eq II. 14}$$

Où R_{tc}^0 et R_{tc} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier en absence et en présence de différentes concentrations.

II.2.2.4. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (VC) est une technique électrochimique puissante et populaire couramment utilisée pour étudier les processus de réduction et d'oxydation des espèces moléculaires.

L'efficacité du VC résulte de sa capacité à observer rapidement le comportement redox sur une large plage de potentiel. Le voltamogramme résultant est analogue à un spectre conventionnel dans le sens où il transmet des informations en fonction d'un balayage énergétique [27].

– Principe

La voltamétrie cyclique (VC) consiste à faire varier de manière répétée le potentiel d'une électrode immergée dans une solution immobile tout en mesurant le courant résultant. Le potentiel de l'électrode de travail est régulé par rapport à une électrode de référence, telle qu'une électrode au calomel saturé (ECS) ou une électrode argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl). La différence de potentiel appliquée entre ces électrodes peut être considérée comme un signal d'excitation. En VC, ce signal d'excitation prend la forme d'un balayage de potentiel linéaire en fonction du temps qui varie linéairement selon la relation:

$$E = E_i + vt \quad \text{Eq II. 15}$$

E: Potentiel de l'électrode indicatrice (volt)

E_i : Potentiel initial (volt)

v : Vitesse de balayage,

t : Temps (s)

$$v = dE/dt(V/s) \quad \text{Eq II. 16}$$

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse électrochimique (courbe intensité-potentiel) d'une réaction électrochimique lors du balayage de potentiel. La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile sans agitation. L'allure générale de la courbe voltampérométrique est représentée sur la **Figure II.16**.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.

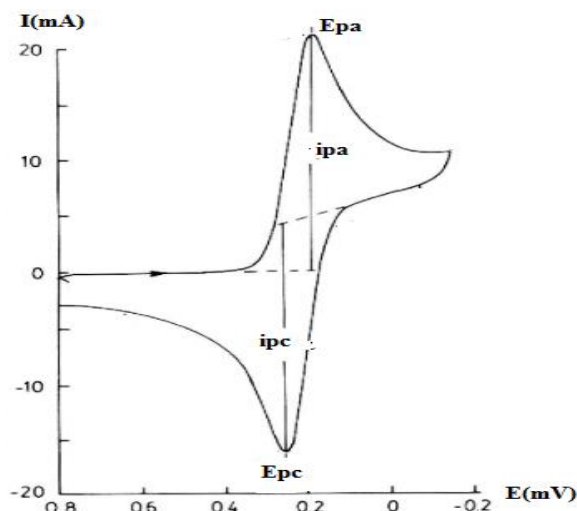


Figure II. 16: Allure générale d'une courbe de voltampérométrie cyclique réversible

Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [28,29] pour des systèmes rapides et par Delahay [30] pour des systèmes lents. Cette théorie a été étendue par Matsuda et Ayabe [31] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [32] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [22].

1-Dans le cas d'un transfert de charge rapide



Le courant du pic est donné par l'expression :

$$I_p = 2.65.10^5 A n^{3/2}.D^{1/2}.CV^{1/2} \quad (A) \quad \text{Eq II. 18}$$

Et le potentiel du pic par:

$$E_p = E_{1/2} + (0.029/n) \quad (V) \quad \text{Eq II. 19}$$

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

$$E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n \quad (V) \text{ à } 25^\circ C \quad \text{Eq II. 20}$$

Et le rapport des courants de pics :

$$I_{p\text{ retour}} = I_{p\text{ aller}} = 1 \quad \text{Eq II. 21}$$

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

$$I_p = 2.69.10^5 A n^{3/2}.D^{1/2}.CV^{1/2}.K_s \quad \text{Eq II. 22}$$

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

$$I_p = 2.99.10^5 A n.(\alpha n)^{3/2}.D^{1/2}v^{1/2}.C \quad \text{Eq II. 23}$$

K_s : Constante de vitesse.

α : Coefficient de transfert.

D : Coefficient de diffusion en cm^2/s .

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

V : Vitesse de balayage V/s .

A : Surface d'électrode en cm^2 .

n : Nombre total d'électrons transférés.

II.3. Méthodes physicochimiques d'analyse

II.3.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [33]. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant le composé sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones:

- proche infrarouge: $\nu = 12500$ à 4000 cm^{-1} .
- moyen infrarouge $\nu = 4000$ à 400 cm^{-1} .
- lointain infrarouge $\nu = 400$ à 10 cm^{-1} .

Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100 mm sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et 100 mm correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires [34].

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un spectrophotomètre JASCO FT/IR série (4200), les bandes d'absorptions sont données en cm^{-1} .

II.3.2. Spectroscopie UV-visible

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 traverse une longueur l d'un milieu transparent (solide, liquide ou gazeux) constitué de n espèces absorbantes (à la longueur d'onde λ) de concentrations respectives C_i et de coefficients

d'absorption molaire ε_i , l'intensité transmise I_t du rayonnement suit la loi de Beer-Lambert selon laquelle

$$I_t(\lambda, l) = I_0(\lambda) 10e^{-\sum_{i=0}^n \varepsilon C_i l} \quad \text{Eq II. 24}$$

Cette dernière équation devient si l'on introduit l'absorbance A

$$A = \sum_{i=0}^n \varepsilon C_i l \quad \text{Avec } A = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda, l)}\right) \quad \text{Eq II. 25}$$

Dans le cas d'un milieu ne contenant qu'une espèce absorbante à la longueur d'onde λ , de concentration C et de coefficient d'absorption molaire ε , alors:

$$A = \varepsilon LC \quad \text{Eq II. 26}$$

L'absorbance d'un échantillon dépend du coefficient d'absorption molaire, ε (en mol⁻¹.L.cm⁻¹), du trajet optique l (en cm) et de la concentration en espèce absorbante (en mol. L⁻¹).

La loi de Beer-Lambert établie précédemment n'est valable que dans un cadre bien strict. En effet, cette relation n'est valide que si le faisceau lumineux est monochromatique, le milieu est homogène, isotrope et transparent, sans diffusion. Elle lie l'absorbance au coefficient d'absorption molaire (ε), spécifique à une molécule en solution avec des paramètres définis (pH, solvant, force ionique) et à une longueur d'onde précise. La validité dépend de ces facteurs, soulignant son application précise. Il est également évident que cette loi ne peut s'appliquer que si la concentration des espèces en présence n'évolue pas dans le temps (absence de réaction chimique ou photo- chimique) [35].

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés à température ambiante dans le DMF pour la caractérisation de nos inhibiteurs, et dans le HCl 1M pour l'analyse spectroscopique UV-Vis après immersion de l'acier au carbone dans la solution HCl + inhibiteur, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-650 JASCO relié à un micro-ordinateur.

II.3.3. Spectroscopie RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui permet d'identifier les atomes (d'hydrogène ou carbone) d'une molécule ainsi que la nature et le nombre d'atomes de leur environnement proche. Certains noyaux sont comparables à de petits aimants, qui soumis à un champ magnétique intense peuvent sous l'action d'un champ de radio fréquence (RF) convenable, absorber une certaine quantité d'énergie : c'est le phénomène de résonance. Il se traduit par le passage des noyaux d'un état énergétique favorable à un état énergétique défavorable [36].

Les spectres ¹H RMN, ont été mesurés sur un spectromètre Bruker DPX 600, fonctionnant à 600 MHz.

II.3.4. Point de fusion

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

II.4. Méthode d'analyse de la surface

II.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) domine l'observation topographique à l'échelle microscopique avec une profondeur de champ étendue jusqu'à 10^5 fois ou plus par rapport à la microscopie optique. Destinée à l'examen des échantillons secs et conducteurs, le MEB permet également l'analyse chimique via un spectromètre EDX (analyse EDS). L'observation de la microstructure s'effectue avec le mode d'imagerie d'électrons secondaires du MEB appelé mode SEI (Secondary Electron Imaging) Ce mode permet d'observer des objets avec une morphologie et un relief significatifs, offrant une résolution de quelques nanomètres. Les images obtenues présentent des variations de luminosité liées à la position des détecteurs par rapport à l'échantillon et à l'angle d'incidence du faisceau. L'analyse chimique s'effectue grâce au mode EDS, enregistrant l'énergie des photons X émis par l'échantillon lors de l'impact du faisceau primaire, générant un spectre d'émission spécifique à chaque élément chimique [37,38].

Les observations au MEB ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type JOEL-JSM-7001F- Japan

II.4.2. Microscopie à force atomique (AFM)

AFM, ou Microscopie à Force Atomique, constitue une méthode puissante pour explorer la morphologie de surface à l'échelle nanométrique à microscopique. Elle s'est imposée comme une approche novatrice pour examiner l'impact des inhibiteurs sur l'inhibition et la progression de la corrosion à l'interface entre le métal et la solution. L'utilisation de la AFM tridimensionnelle renforce davantage les capacités d'investigation [39].

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

II.4.3. Angle de contact

La mouillabilité est une mesure de la capacité d'un liquide à "se répandre" ou à mouiller une surface solide. Lorsqu'une goutte de liquide entre en contact avec une surface solide, trois interfaces sont présentes: l'interface solide-liquide (SL), l'interface liquide-vapeur (L) et

l'interface solide-vapeur (S). La ligne commune aux trois phases est appelée ligne de contact [40].

Ces derniers temps, les mesures de l'angle de contact avec l'eau ont été également mis en œuvre pour corrélérer la capacité d'inhibition de la corrosion des molécules inhibant la corrosion adsorbée sur la surface métallique. Lorsque des molécules organiques adhèrent à la surface des atomes, cela modifie non-seulement la composition chimique de la surface métallique, mais également le profil de la surface métallique. Par conséquent, le comportement mouillant de la surface des métaux est modifié en fonction de la propriété et de la capacité d'adsorption des molécules inhibitrices adsorbées en surface. Par conséquent, le comportement hydrophile ou hydrophobe caractéristique en présence et en absence d'inhibiteurs peut être déterminé directement par la mesure de l'angle de contact avec l'eau. Les substances présentant un angle de contact avec l'eau $> 90^\circ$ sont considérées comme possédant une propriété hydrofuge tandis qu'un angle de contact avec l'eau $< 90^\circ$ présente la propriété mouillante [41].

II.5. Condition des méthodes théoriques

Les calculs de chimie quantique et optimisations géométriques ont été réalisées en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [42]. La fonctionnelle hybride à trois paramètres de Becke (B3LYP) [43] a été utilisée pour les calculs, avec l'ensemble de base 6-31 G (d, p).

Les techniques de simulation de dynamique moléculaire ont été effectuées en utilisant le logiciel Biovia Materials Studio 7.0 (Accelrys, Inc.) et le module Forcite, une simulation tridimensionnelle a été conçue, en utilisant une cellule unitaire (10×10) avec des conditions aux limites périodiques et un vide de 15 Å au de long de l'axe C [44]. Avant de lancer les simulations MD, la molécule Azo-Cum et la structure cristalline du Fe (110) ont subi une optimisation. La position Fe (110), choisie pour sa structure compacte nécessitant moins d'énergie stabilisante que d'autres plans tels que Fe (100) et Fe (101), a été sélectionnée pour cette enquête. Intégrant le champ de force COMPASS, la méthode Nose a été utilisée pour contrôler la température à 298 K [45].

REFERENCES

- [1] M. Al-Noaimi, F.F. Awwadi, N. Aljaar, A. Hammoudeh, R. Bader, R. Al-Azzawi, "Ruthenium(II) complexes bearing thioether-azoimine tridentate SNN donor ligands: Synthesis, spectroscopic properties, structural characterization, electrochemistry, and catalytic activity", *J. Mol. Struct.*, vol.1229, pp. 129808, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129808>.
- [2] M. Al-Noaimi, E. Qnais, F.F. Awwadi, M.I. Alwahsh, "Synthesis, X-ray structure, spectroscopic electrochemistry, anti-nociceptive activity and DFT study of cis[Ru(EPh₃)(L)Cl₂] complexes (E = P, as and Sb) (L = thioether-azoimine tridentate SNN donor ligands)", *Polyhedron*, vol. 202, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115195>.
- [3] M. Al-Noaimi, F.F. Awwadi, W.H. Talib, S. Atia, H.H. Hammud, "Cis and trans-palladium (II) complexes derived from SNN amidrazone pincer ligand: Synthesis, crystal structures and biological evaluation", *J. Mol. Struct.*, vol. 1197, pp. 282–291, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.07.062>.
- [4] M. Al-Noaimi, F. F. Awwadi, I. A. Mansi, M. Sawwan, B. Abu-Irmaileh and N. Dege, "Polymorphism, spectroscopic, DFT and anticancer activity of a palladium(II) complex with a thiophenyl azoimine-quinoline SNN'N' ligand," *Polyhedron.*, vol. 211, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115541>.
- [5] M. Bozorg, M. Rezaeivala, S. Borghei, M. Darroudi, "Anti-corrosion behavior of 2-(((4-((2-morpholinoethyl)(pyridin-2-ylmethyl)amino)butyl)imino)methyl)naphthalen-1-ol on mild steel in hydrochloric acid solution: Experimental and theoretical studies," *Thin Solid Films.*, vol. 762, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139558>.
- [6] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, "Electrochemical investigation of Substituted Pyranopyrazoles Adsorption on Mild Steel in Acid Solution," *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, vol.51, pp. 8194-8210, 2012.
- [7] S.L. Chi-Ucán, A. Castillo-Atoche, P. Castro Borges, J.A. Manzanilla-Cano, G. González-García, R. Patiño, L. Díaz-Ballote, "Inhibition effect of glycerol on the corrosion of copper in NaCl solutions at different pH values", *J. Chem.* vol.2014, pp. 1–11, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/396405>.
- [8] M.M. Solomon, S.A. Umoren, "Electrochemical and gravimetric measurements of inhibition of aluminum corrosion by poly (methacrylic acid) in H₂ SO₄ solution and synergistic effect of iodide ions," *Measurement.*, vol. 76, pp. 104–116, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2015.08.029>.

- [9] P. Arellanes-lozada, O. Olivares-xometl, N. V Likhanova, I. V Lijanova, E. Arce-estrada, C.S. Catarina, "The Inhibition of Aluminum Corrosion in Sulfuric Acid by Poly(1-vinyl-3-alkyl-imidazolium Hexafluorophosphate)," *materials.*, vol. 7 pp. 5711-5734, 2014, <https://doi.org/10.3390/ma7085711>.
- [10] M. Lebrini, F. Robert, H. Vezin, C. Roos, " Electrochemical and quantum chemical studies of some indole derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in molar hydrochloric acid", *Corros.Sci.*, vol.52, pp.3367–3376, 201., <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.009>.
- [11] P.A. Schweitzer, "Fundamentals of corrosion. Mechanisms, Causes and Preventative Methods". CRC Press Taylor & Francis Group, 2010.
- [12] N. Perez, " Electrochemistry and Corrosion Science". Springer second , 2016.
- [13] D. Djamel, " Etude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de Schiff" thèse doctorat, UFA Sétif 1, 2019.
- [14] K.Bouhria, "Corrosion et protection des matériaux métalliques," 2022.
- [15] J.-B. Jorcin, "Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: Caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu," thèse doctorat, institut national polytechnique de TOULOUSE, 2007.
- [16] R. Srinivasan, F. Fasmin, "An introduction to electrochemical impedance spectroscopy," CRC Press Taylor & Francis Group, 2021.
- [17] A. Lasia, "Electrochemical impedance spectroscopy and its applications," Springer, 2014.
- [18] R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit, "Electrochemical techniques in corrosion science and engineering," Marcel Dekker, 2003.
- [19] M. Minola, "Étude des mécanismes de corrosion et protection contre la corrosion pour la minimisation de la signature électrique des bâtiments de la marine," thèse doctorat, université Grenoble Alpes, 2022.
- [20] T. F.Fuller, "Engineering, Electrochemical," Willey, 2018.
- [21] R.Boulmerka, "Etude de la corrosion des instruments chirurgicaux dentaires lors de la stérilisation," thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2023.
- [22] H. Hamani, "Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff," these doctorat, UFA Setif1, 2015.
- [23] M. Benarioua, "Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide par l'emploi d'inhibiteurs à base de plantes," these doctorat, université Batna, 2019.
- [24] A. Ziouani, "Etude expérimentale et théorique d'inhibition de la corrosion de l'acier en

- milieu HCl 1M de quelques bases de schiffe synthétisées," thèse doctorat, 2023.
- [25] R.A. Rikkouh, T. Douadi, H. Hamani, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, "Inhibition effect of 4,4'-thio bis{N-[(E)-phenol-3-ylmethylidene]aniline} on the corrosion of mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow", *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 34, pp. 1454–1479, 2020. <https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1708671>.
- [26] Sourav Kr. Saha, Manilal Murmu, Naresh Chandra Murmu, Priyabrata Banerjee, "Benzothiazolyhydrazine azomethine derivatives for efficient corrosion inhibition of mild steel in acidic environment: Integrated experimental and density functional theory cum molecular dynamics simulation approach", *Journal of Molecular Liquids.*, vol. 364, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120033>
- [27] P.T. Kissinger, W. Lafayette, W.R. Heineman, "Cyclic Voltammetry", *Journal of Chemical Education.*, vol.60, no 3, pp. 702–706, 1983.
- [28] Rendles, J. Rindles, *Trans. Faraday. Soc*, vol.44, pp. 327, 1948.
- [29] Sevick, A. Sevick. *Chem. Com*, vol.13, pp. 349, 1948.
- [30] Delahay, P. Delahay. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.75, 1953.
- [31] Mastuda, H. Matsuda, Y. Ayabe. *Electrochem.*, vol.59, pp. 494, 1955.
- [32] A.J. Bard, L.R. Faulkner, E. Swain, C. Robey, *Fundamentals and Applications*.
- [33] V.G. Bordo, H. Rubahn, *Optics and Spectroscopy*.
- [34] Pavia.lampman.kriz, *Introduction to Spectroscopy*.
- [35] J. Piard, C. Doré, D. Beer-lambert, "Croyances et expériences : la loi de Beer-Lambert n'est valable que pour une absorbance inférieure à 1" *l'actualité chimique*, no 43, pp. 1-40, 2023.
- [36] L. Rmn, I : *Bases de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)*, pp. 1–47.
- [37] Allen J.Bard, Michael V. Mirkin, *Scanning electrochemical microscopy*, CRC Press, pp.670, <https://doi.org/10.1201/b11850>.
- [38] C. Esnouf, *Caractérisation microstructurale des matériaux : analyse par les rayonnements X et électronique*, Pu polytechnique, pp. 580, 2011.
- [39] R. Solmaz, "Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid", *Corros. Sci.*, vol.52, pp. 3321–3330, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.001>.
- [40] Jianguo Yang, "Use of the Equilibrium Contact Angle as an Index of Contact Surface Cleanliness " these Master of Science in Food Science and Technology, Oregon State University, 1990.

- [41] M. Murmu, S.K. Saha, N.C. Murmu, P. Banerjee, " Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study", *Corros. Sci.*, vol.146, pp. 134–15 , 2019,. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.002>.
- [42] E. Kraka, D. Cremer, "Computer design of anticancer drugs. A new enediyne warhead", *J. Am. Chem. Soc.*, vol.122, pp. 8245–8264 ,2000, <https://doi.org/10.1021/ja001017k>.
- [43] M.Frisch, G.Trucks, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian 16 rev. C.01,
- [44] M. El Faydy, R. Tourir, M. Ebn Touhami, A. Zarrouk, C. Jama, B. Lakhri, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, F. Bentiss, "Corrosion inhibition performance of newly synthesized 5-alkoxymethyl-8-hydroxyquinoline derivatives for carbon steel in 1 M HCl solution: Experimental, DFT and Monte Carlo simulation studies", *Phys. Chem.*, vol. 20 , pp .20167–20187,2018. <https://doi.org/10.1039/c8cp03226b>.
- [45] A. Singh, K.R. Ansari, P. Bedi, T. Pramanik, I.H. Ali, Y. Lin, P. Banerjee, S. Zamindar, "Understanding xanthone derivatives as novel and efficient corrosion inhibitors for P110 steel in acidizing fluid: Experimental and theoretical studies", *J. Phys. Chem. Solids.* ,vol. 172, pp. 111064 , 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111064>.

CHAPITRE III
Resultats et discussions :
inhibiteur (Azo-Cum)

Ce chapitre aborde, dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation d'un nouveau composé azométhine, à savoir N1-(coumarin-7-yl) amidrazone (Azo-Cum).

En deuxième lieu, pour évaluer les performances d'inhibition, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale de l'inhibition de cet azométhine vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide, en utilisant différentes techniques réalisées de manière expérimentale, à savoir les mesures de la perte de poids (la gravimétrie), les méthodes électrochimiques incluant les courbes de polarisation potentiodynamique (PDP), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la voltamétrie cyclique (VC).

Une étude de l'impact de la température sur la corrosion a également été menée. Ensuite, une étude de l'effet synergétique des anions halogènes (Cl^- , Br^- , I^-) en combinaison avec l'inhibiteur Azo-Cum sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl 1M a été réalisée.

D'autre part, des données issues des méthodes d'analyse de la surface de l'acier utilisé, comme la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM), ont été utilisées pour compléter les résultats de ces techniques.

Enfin, la DFT et la SDM ont été utilisées pour étudier la relation entre l'activité inhibitrice du composé étudié, Azo-Cum, et sa structure moléculaire, ainsi que pour en savoir plus sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion.

III. Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice de la molécule azométhine : N1-(coumarin-7-yl) amidrazone (Azo-Cum) Vis-à-vis la corrosion de l'acier XC48 en milieu HCl 1M

III.1. Synthèse et caractérisation du composé : N1-(coumarin-7-yl) amidrazone (Azo-Cum).

III.1.1. Synthèse de Azo-Cum.

L'inhibiteur (Azo-Cum) étudié a été synthétisé par Mr. Al Noaimi et coll. selon la procédure ci-dessous et cela en faisant réagir 1,5 mmol de 7-amino-4-méthylcoumarine, 1,7 mmol de triéthylamine et 1,5 mmol de chlorure de (Z)-2-oxo-N-phénylpropanehydrazonoyle pendant deux heures dans 5,0 ml d'éthanol à 100 % (**schema III.1**). Le solide formé a été refroidi à température ambiante, filtré, lavé à l'eau et recristallisé dans l'éthanol pour donner un solide jaune, sa formule moléculaire est $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ avec une masse molaire de $M = 335.37 \text{ g mol}^{-1}$ avec rendement (0,18 g, 73%), sa température de fusion est (216°C).

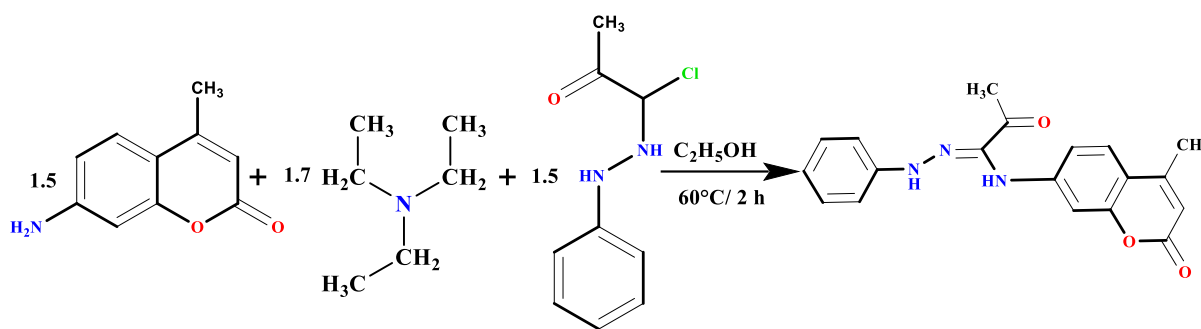


Schéma III. 1: Procédure de la synthèse du composé Azo-Cum.

III.1.2. Caractérisation spectroscopique du composé Azo-Cum.

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

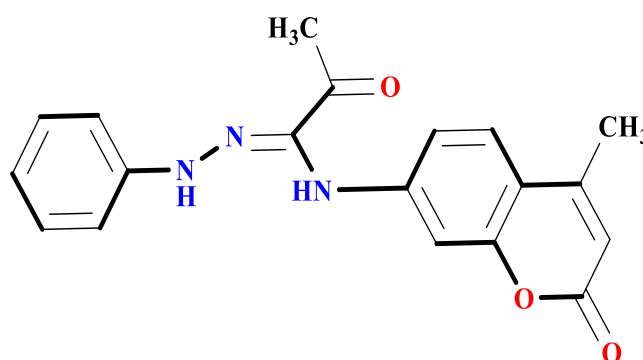


Figure III.1: N1-(coumarin-7-yl) amidrazone (Azo-Cum).

III.1.2.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (^1H RMN).

Le spectre ^1H RMN du Azo-Cum est représenté sur la **Figure III.2**. Les protons du composé aromatique observés dans la plage de $\delta = 6,050$ à $9,302$ ppm dans la molécule fraîchement synthétisée sont présumés être les protons de la coumarine dans Azo-Cum., Notamment, le signal apparaissant sous forme de doublet à $\delta = 2,86$ – $2,89$ ppm correspond aux protons du groupe CH_3 lié à la coumarine. D'autres absorptions se manifestent par un singulet à $\delta = 2,067$ ppm, attribué au groupe CH_3 lié à la cétone.

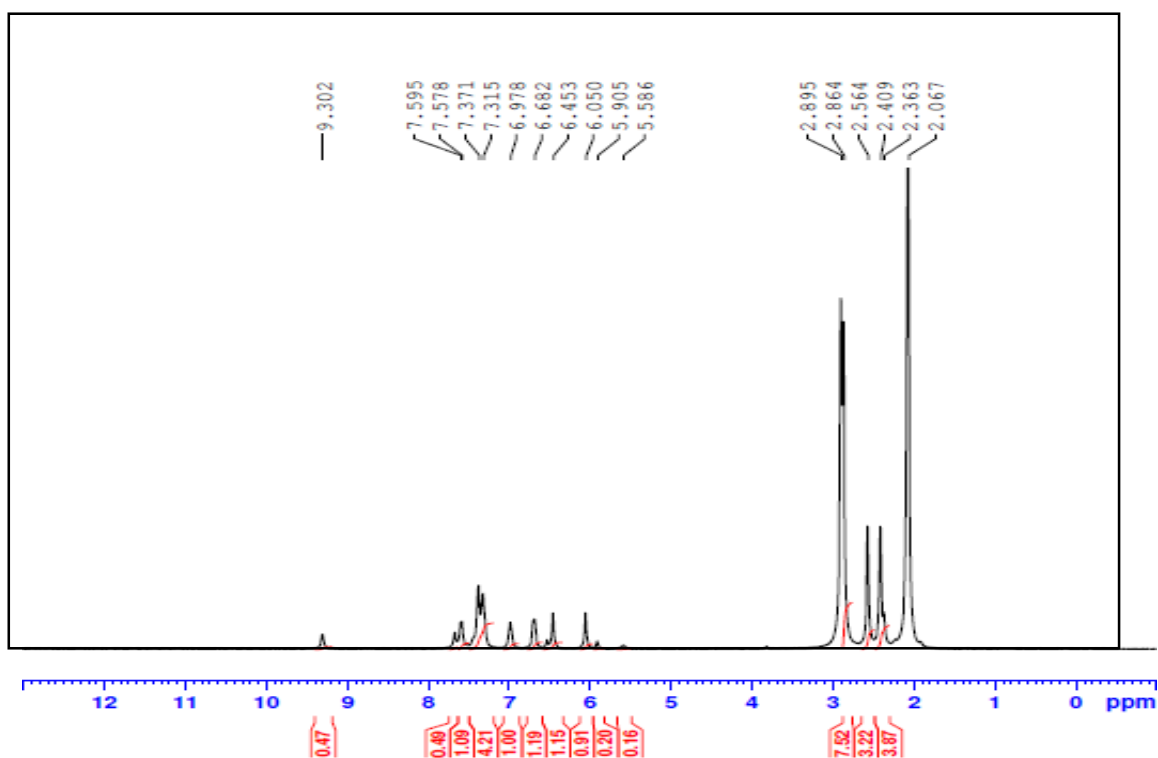


Figure III. 2: Spectre RMN ^1H de Azo-Cum.

III.1.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR).

Les principales bandes de vibration des différents groupements fonctionnels constituant la structure moléculaire de Azo-Cum sont présentées dans la **Figure III.3** dans les plages observées entre 4000 à 600 cm^{-1} . L'étirement des groupes NH responsable des bandes faibles peut être observé dans la plage de 3461 à 3217 cm^{-1} . Les vibrations des groupes CH aromatiques et CH aliphatiques sont responsables des bandes que l'on retrouve dans la plage de 3056 à 2823 cm^{-1} . Lorsque (C=O) de l'ester et (C=O) de la cétone sont étirés, deux fortes bandes sont produites à 1692 et 1673 cm^{-1} , respectivement.

De plus, la bande observée à 1621 cm^{-1} est attribuée au mode de flexion de NH, alors que la bande observée à 1598 cm^{-1} est une conséquence du groupe azométhine (C = N).

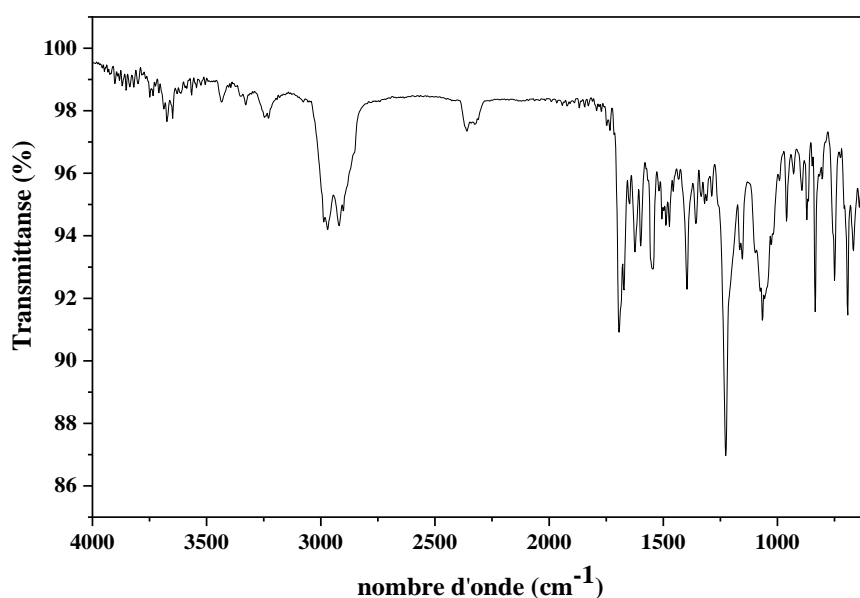


Figure III. 3: Spectre IR du Azo-Cum.

III.1.2.3. Spectroscopie UV-visible.

Sur la **Figure III.4**. Une représentation des spectres électroniques d'Azo-Cum est enregistrée dans du DMF à une température ambiante comprise entre les longueurs d'onde de 100 et 800 nm.

Le spectre présente deux bandes, à savoir 340 et 364 nm, qui peuvent être attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ pour le groupe azométhine, comme indiqué dans la référence [1].

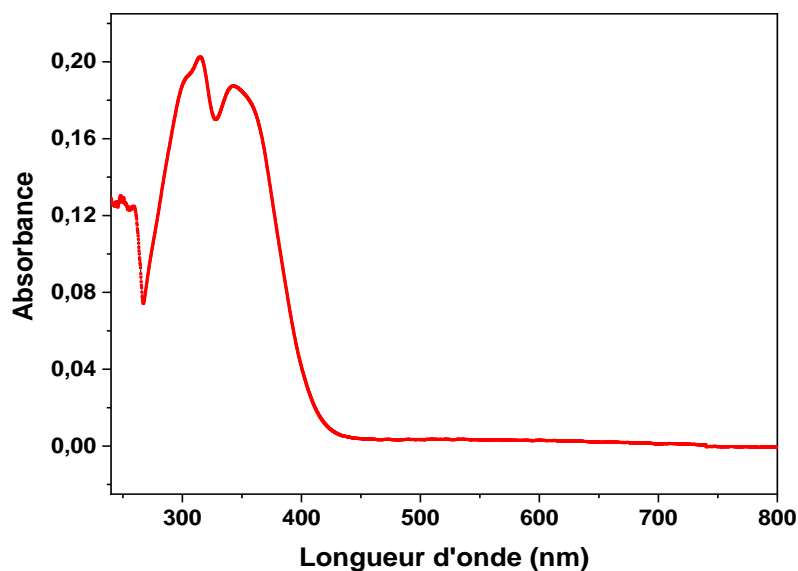


Figure III. 4: Spectre UV-vis du Azo-Cum.

III.2. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X48 en milieu acide par le Azo-Cum.

III.2.1. Etude gravimétrique.

III.2.1.1. Effet de la concentration.

L'efficacité inhibitrice de Azo-Cum à différentes concentrations vis-à-vis la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M à température ambiante a été examinée par les mesures de la perte de poids selon l'équation ci-dessous :

$$E_G(\%) = \frac{V_{corr} - V_{corr(inh)}}{V_{corr}} \times 100 \quad \text{Eq III. 1}$$

La vitesse de corrosion V_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$), et l'efficacité inhibitrice E_G (%) obtenus sont résumés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III. 1: Paramètres de corrosion de l'acier XC48 dans une solution HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de l'Azo-Cum obtenus par gravimétrie après 24 heures d'immersion à température ambiante.

<i>Inhibiteur</i>	<i>C (M)</i>	<i>V_{corr} (mg cm⁻² h⁻¹)</i>	<i>E_G (%)</i>
	Blanc	5.239	-
Azo-Cum	7.5x10 ⁻⁵	3.111	40.60
	10 ⁻⁴	2.894	44.75
	2.5x10 ⁻⁴	1.405	73.18
	5x10 ⁻⁴	0.562	89.26

Le **Tableau.III.1** illustre la gravité des dommages causés par la corrosion sur le matériau métallique suite à son exposition au milieu agressif durant 24 heures.

Des mesures de perte de poids ont été prises à diverses concentrations d'Azo-Cum afin d'obtenir les valeurs d'efficacité d'inhibition E_G (%) et le taux de corrosion (V_{corr}) après 24 heures d'immersion à température ambiante. Comme le montrent le **Tableau III.1** et la **Figure III.5**, l'Azo-Cum a la capacité de prévenir la corrosion de l'acier XC48 dans une solution de HCl à toutes les concentrations efficaces évaluées, allant de 7.5×10^{-5} M à 5×10^{-4} M. À mesure que la concentration augmente, le taux de corrosion diminue et l'efficacité de l'inhibition de la corrosion augmente également. L'efficacité d'inhibition atteint sa valeur la plus élevée possible de 89,26 % à la concentration de 5×10^{-4} M.

L'amélioration de l'efficacité observée peut être expliquée par l'adsorption de l'inhibiteur sur une partie importante de la surface de l'acier, réduisant la zone effective d'attaque par corrosion [2–4].

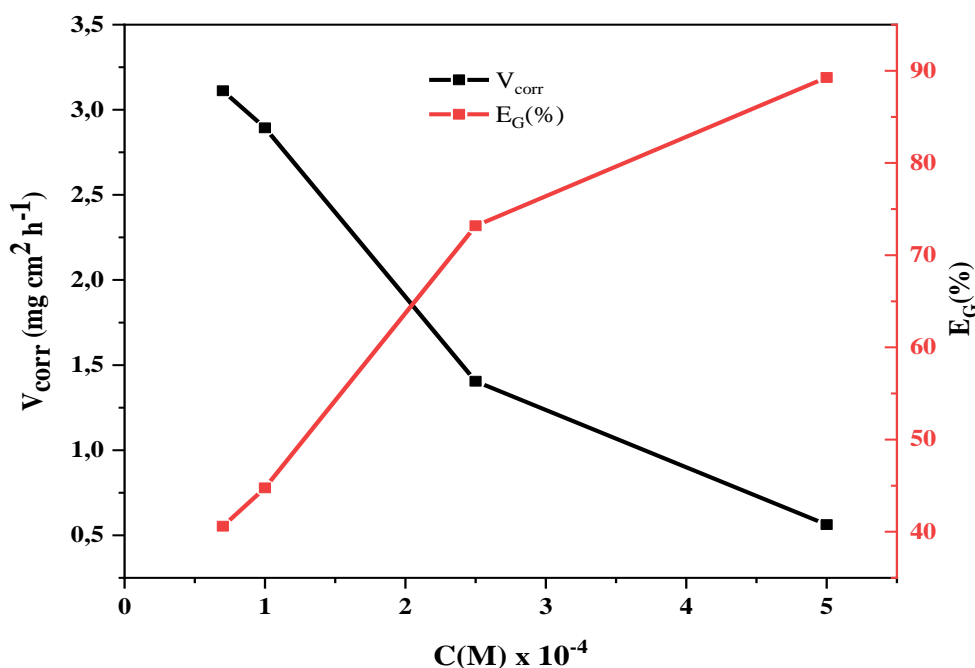


Figure III. 5: Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur Azo-Cum.

III.2.1.2. Effet de temps d'immersion.

Pour déterminer combien de temps une couche adsorbante pouvait continuer à fonctionner, une expérience a été menée en utilisant de l'acier XC48 immergée pendant une période de temps significative tout en mesurant la quantité de perte de poids survenue.

Tableau III. 2: Résultats de perte de poids de l'acier XC48 dans 1 M HCl obtenus en l'absence et en présence de l'inhibiteur (Azo-Cum) à 5×10^{-4} M pendant différentes périodes d'immersion à température ambiante.

C(M)	t (h)	V _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	E _G (%)
Blanc	2	4.946	-
	6	5.141	-
	12	5.195	-
	24	5.239	-
	30	5.239	-
	48	5.241	-
	72	5.304	-
	5x10 ⁻⁴ M	2	2.021
6		2.003	61.03
12		1.072	79.35
24		0.562	89.26
30		0.569	89.13
48		1.187	77.33
72		2.279	57.01

Le **Tableau III.2** et la **Figure III.6** illustrent l'impact de la période d'immersion, qui varie de 2 à 72 heures, sur l'efficacité inhibitrice de l'Azo-Cum à une température ambiante, avec ou sans concentration optimale de l'inhibiteur, soit 5×10^{-4} dans 1M d'acide chlorhydrique. À mesure que le temps d'immersion augmentait, les performances d'inhibition s'amélioraient

également, passant de 59,14 % après 2h d'immersion à 89,26 % pour atteindre son point culminant après 24 heures d'immersion. Cet événement indiquerait que la molécule étudiée a été adsorbée de manière significative sur la surface métallique [5,6]. Le rapport d'augmentation d'efficacité de l'inhibition culmine entre 6 et 12 heures, avec une augmentation de 18 % en six heures. Cependant, Au-delà de 12 heures, l'accélération de l'efficacité d'inhibition diminue légèrement, surtout entre 12 et 24 heures, avec une amélioration de l'efficacité de 10 % au cours de cette dernière période [7,8]. L'activité inhibitrice diminue après 48 heures et atteint 57,01 % après 72 heures d'immersion. La dégradation du film inhibiteur pourrait provoqué une diminution de l'efficacité inhibitrice après 48 heures [4,9,10].

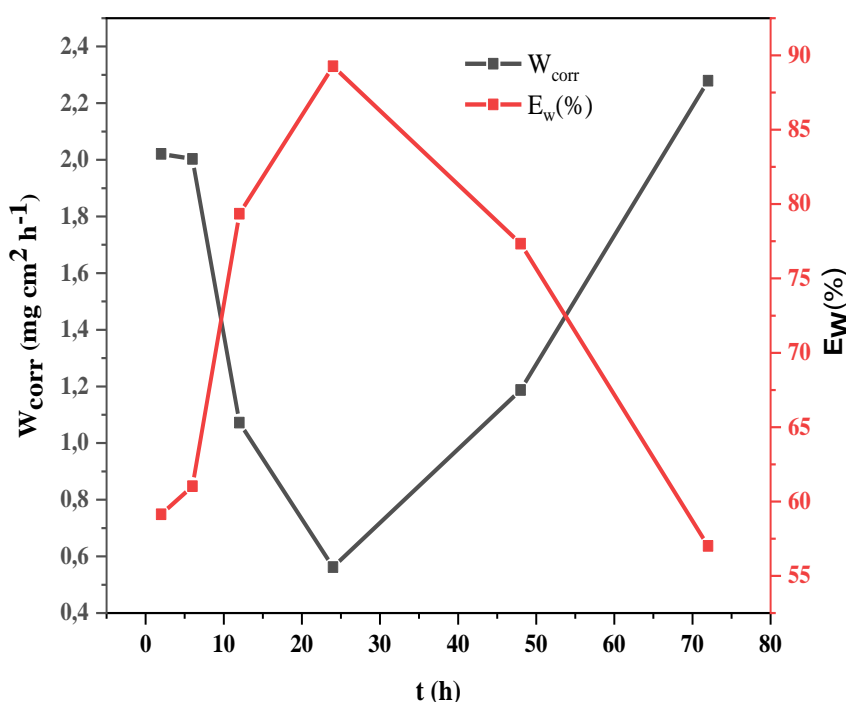


Figure III. 6: Relation entre le taux de corrosion et l'efficacité d'inhibition de l'acier XC48 dans une solution de HCl 1 M avec la concentration optimale d'Azo-Cum par rapport au temps d'immersion à température ambiante obtenue par mesure de la perte de poids.

III.2.2. Mesures électrochimiques.

III.2.2.1. Potentiel de circuit ouvert (PCO).

Avant de procéder à toute mesure électrochimique, on suit l'évolution du potentiel dans le temps et on attend qu'il atteigne le stade de stabilité.

La **Figure III.7** illustre le développement du PCO de l'acier au carbone après qu'il ait été soumis à une solution d'acide chlorhydrique 1 M pendant une période de 30 min. Cela se fait en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Lorsqu'il est introduit dans la solution de HCl, le produit chimique examiné conduit à un potentiel d'équilibre (E_{PCO}) qui commence à une valeur plus positive, puis se déplace vers des valeurs négatives plus élevées durant 200 secondes, puis remonte pour atteindre un état d'équilibre comparable à celui du blanc.

Les graphes illustrent que la molécule étudiée catalyse la dissolution de la couche superficielle d'oxyde précédemment formée sur la surface de l'acier au carbone en raison de son exposition à l'atmosphère. Simultanément, il génère un film protecteur à la surface du matériau métallique [10–13].

Un déplacement de E_{corr} inférieur à 85 mV par rapport au blanc dans le système inhibé indique une corrosion de type mixte. C'est le cas de notre inhibiteur, comme le confirme un décalage moyen de la valeur E_{pco} , qui atteint au maximum 33 mV en présence de l'Azo-Cum. [2,14].

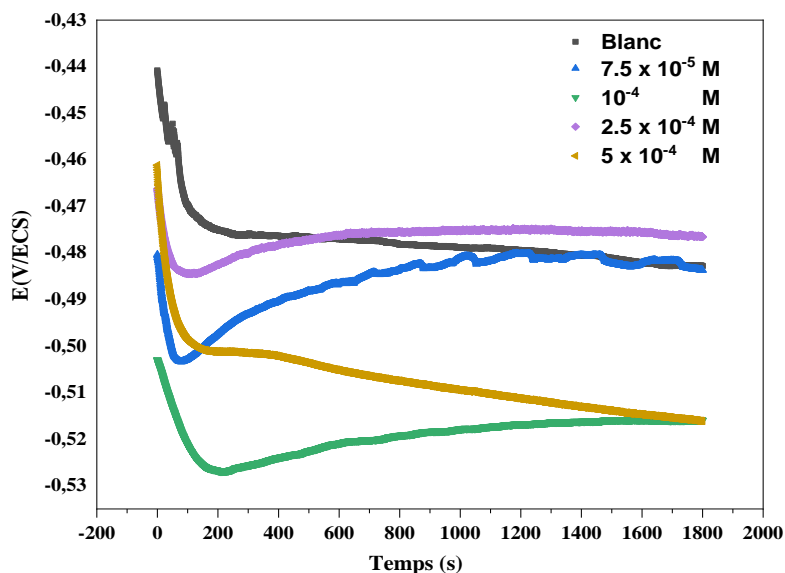


Figure III. 7: Courbes de potentiel de circuit ouvert en fonction du temps d'immersion pour l'acier XC48 en l'absence et en présence de différentes concentrations de Azo-Cum en milieu HCl 1M à température ambiante.

III.2.2.2. Résultats de l'impédancemétrie (SIE).

L'effet inhibiteur d'Azo-Cum a été examiné à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). En augmentant progressivement la concentration de l'inhibiteur de corrosion, en commençant par une faible concentration de 10^{-5} M jusqu'à 5×10^{-5} M, l'inhibiteur a montré très peu d'effet à 10^{-5} M. Cependant, avec une concentration de $7,5 \times 10^{-5}$ M, l'efficacité atteint 39,36%. Cette efficacité augmente avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteur, atteignant 55,37% à une concentration de 5×10^{-4} M.

Cependant, l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur n'entraîne pas une amélioration supplémentaire de l'efficacité, mais plutôt une baisse de l'efficacité, atteignant (44,22%) à $7,5 \times 10^{-4} \text{ M}$, nous pouvons donc conclure que $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ est la concentration optimale.

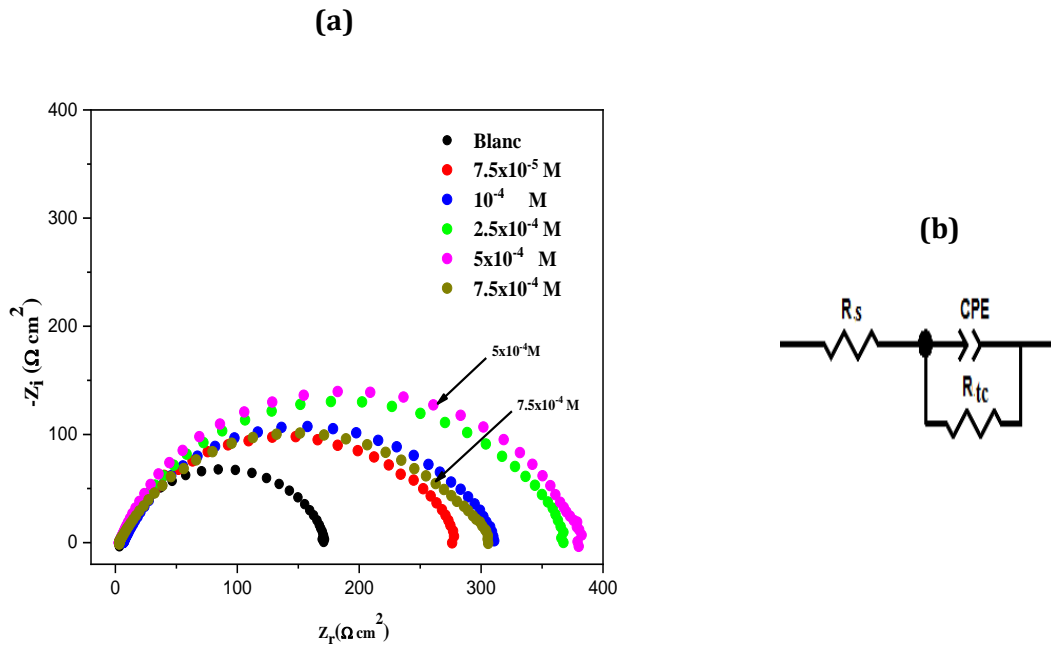


Figure III. 8: Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'inhibiteur Azo-Cum à température ambiante(a). Circuit équivalent(b).

Les graphes ci-dessus ont été utilisés pour démontrer comment les concentrations d'inhibiteurs influencent le processus de corrosion. Les valeurs des données de la résistance de la solution (R_s), résistance au transfert de charge (R_{tc}), L'élément de phase constant (CPE) et les données SIE ont été ajustées à l'aide du modèle de circuit équivalent illustré à la **Figure III.8 (b)** et sont répertoriées dans le **Tableau III.3**. Le paramètre CPE a été introduit en remplacement de la capacité double couche (C_{dc}) [15]. Il est préférable d'utiliser un CPE plutôt qu'un condensateur pur pour reproduire la dispersion de fréquence, qui est souvent causée par l'hétérogénéité de surface provoquée par la corrosion dans des environnements acides. Comme le montre **Eq III.2** la proportion d'efficacité inhibitrice, désignée par le terme E_{SIE} (%) [16], peut être déterminée à partir des valeurs (R_{tc}).

$$E_{SIE} \% = \frac{R_{tc} - R_{tc0}}{R_{tc}} \times 100 \tag{Eq III. 2}$$

R_{tc0} et R_{tc} sont respectivement les résistances à transfert de charge de l'acier XC48 sans et avec ajout d'un inhibiteur.

Selon les résultats du **Tableau III.3**, les valeurs de résistance R_{tc} sont nettement supérieures à R_s , il a été démontré que les valeurs de R_{tc} augmentent lorsque les concentrations d'inhibiteurs augmentent. La plus grande valeur de R_{tc} enregistrée est à 5×10^{-4} M, avec une valeur de $74,22 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et une efficacité inhibitrice de 55,37 %.

La valeur de C_{dc} peut être calculée à l'aide de **Eq III.3** :

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{tc}} \quad \text{Eq III. 3}$$

Où f_{max} représente la fréquence à laquelle la partie imaginaire de l'impédance est la plus élevée, R_{tc} représente la résistance au transfert de charge

C_{dc} présente une dépendance inverse en présence des produits chimiques étudiés par rapport aux solutions de HCl. Le **Tableau III.3** montre clairement que la valeur de C_{dc} a diminué de 110,79 dans les solutions de HCl à 49,43 % en présence de 5×10^{-4} M. La baisse des valeurs C_{dc} , par rapport à la solution non inhibée est attribuée à l'interaction efficace entre Azo-Cum et la surface de l'électrode, ce qui est supposé être responsable de la création d'une barrière protectrice à la surface de l'acier XC48 [17,18].

Tableau III. 3: Paramètres SIE pour la corrosion de l'acier XC48 dans une solution de HCl 1M avec et sans concentrations variables de l'inhibiteur Azo-Cum à température ambiante.

Inhibiteur	C(M)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	n	C_{dc} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	E_{SIE} (%)
Azo-Cum	Blank	0.847	33.12	0.8577	110.79	-
	7.5×10^{-5}	0.774	54.62	0.780	42.12	39.36
	10^{-4}	1.394	59.81	0.7816	61.34	44.62
	2.5×10^{-4}	0.625	72.77	0.7767	50.41	54.46
	5×10^{-4}	0.687	74.22	0.8108	49.43	55.37
	7.5×10^{-4}	0.571	59.38	0.744	48.92	44.22

Il ressort clairement du diagramme d'impédance de Nyquist que les demi-cercles qui apparaissent dans les tracés de Nyquist ne sont pas complètement circulaires. Ces demi-cercles de forme imparfaite sont attribués à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode, due à divers facteurs tels que les contaminants, la rugosité, et les joints de grains [17,19].

Étant donné que les tracés de Nyquist composés de demi-cercles de forme irrégulière contiennent une seule boucle capacitive, il est raisonnable de croire que les aspects les plus importants du mécanisme de corrosion sont le transfert de charge et la création d'une fine couche protectrice sur l'interface entre le métal et la solution [20,21].

La configuration des boucles est restée constante après l'introduction de l'inhibiteur, indiquant que le processus de corrosion de l'acier au carbone dans 1 M HCl n'a pas subi de

changements significatifs [22]. L'expansion constante du diamètre d'un demi-cercle, qui indique une augmentation de la résistance à l'inhibition, se produit à mesure que la concentration d'Azo-Cum augmente. L'efficacité de la molécule est directement liée à la concentration d'inhibiteur déjà présents dans la solution [23].

Les diagrammes de Bode et de l'angle de phase pour l'électrode de l'acier au carbone sont représentés à la **Figure III.9**. Ces diagrammes ont été créés en mettant l'électrode de l'acier au carbone à 1 M HCl, sans ou avec Azo-Cum, à des concentrations allant de $7,5 \times 10^{-5}$ à 5×10^{-4} M. Dans les graphiques de Bode, on observe une seule constante de temps pour les fréquences dans la région moyenne, tandis que les pics de phase continuent à croître en hauteur.

En outre, on a observé une augmentation significative des valeurs du logarithme de l'impédance ($\log Z$) aux basses fréquences à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmentait progressivement. Cela indique que des concentrations plus élevées de l'inhibiteur Azo-Cum renforcent la couche protectrice adsorbée, montrant ainsi que l'effet est dépendant de la concentration de l'inhibiteur [12,24,25]. Bien que de l'Azo-Cum ait été ajouté à l'environnement corrosif, la configuration des courbes demeure inchangée, mettant en évidence que le mécanisme de dégradation de l'acier XC48 dans l'environnement testé reste constant. [25,26].

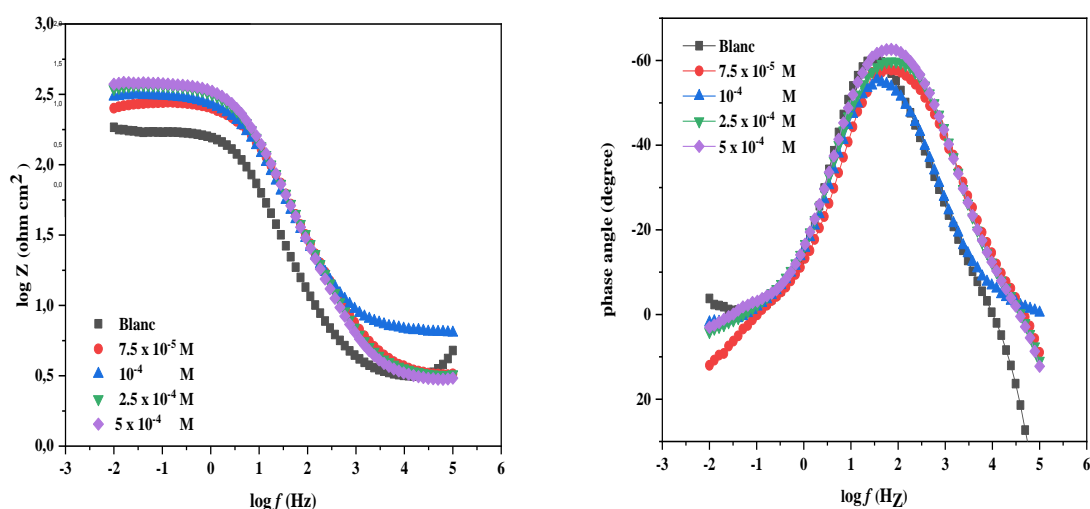


Figure III. 9: Diagrammes de Bode et de l'angle de phase de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur Azo-Cum.

III.2.2.3. Résultats de la polarisation potentiodynamique.

Afin de vérifier les performances quantitatives de l'inhibiteur ainsi que le mécanisme d'inhibition, des études de polarisation potentiodynamique ont été réalisées. La **Figure III.10** illustre les courbes de polarisation lorsque des échantillons d'acier XC48 sont immergés dans

de l'acide chlorhydrique 1 M, à la fois en l'absence et en présence de différentes quantités d'inhibiteur. Ces concentrations d'inhibiteurs varient de $7,5 \times 10^{-5}$ à 5×10^{-4} M.

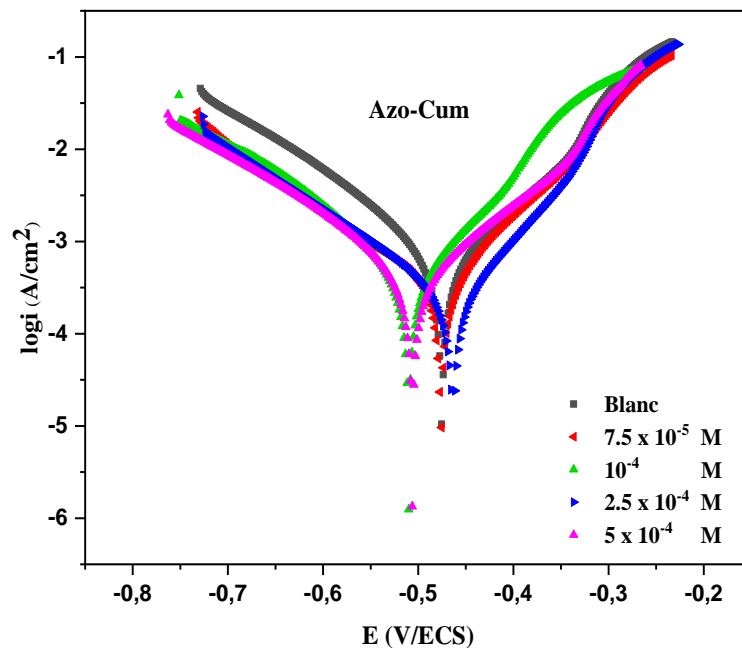


Figure III. 10: Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteur Azo-Cum.

Afin de calculer l'efficacité d'inhibition E_p (%), les études électrochimiques ont utilisé des données telles que E_{corr} , i_{corr} et les pentes de Tafel (β_a et β_c), qui ont été extrapolées à partir de la composante linéaire des tracés de Tafel. Une analyse complète des données présentée dans le **Tableau.III.4** a été utilisée afin de déterminer l'efficacité de l'inhibiteur et en utilisant **Eq III.4**

$$E_p(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \times 100 \quad \text{Eq III. 4}$$

Où i_{corr} et $i_{corr(inh)}$ sont les valeurs des densités de courants de corrosion sans et avec inhibiteur, respectivement.

En regardant la **Figure III.10**, les lignes cathodiques de Tafel présentent des lignes presque parallèles, indiquant des déplacements similaires avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. Cela suggère que le dégagement d'hydrogène gazeux est contrôlé par l'activation et que l'ajout d'inhibiteur n'a pas altéré le mécanisme de ce processus. Le comportement similaire des courbes de polarisation en l'absence et en présence d'inhibiteur indique que l'ajout de ce dernier n'a pas modifié le mécanisme de corrosion. [27,28]. L'introduction de l'inhibiteur a provoqué un léger déplacement des branches anodique et cathodique vers une région avec des densités de courant plus faibles.

Selon les résultats, la densité de courant des deux côtés du processus cathodique et anodique a diminué de 306 à 172 ampères.cm² lorsque la concentration de l'inhibiteur a augmenté de $7,5 \times 10^{-5}$ à 5×10^{-4} M. Plus précisément, à une concentration de 5×10^{-4} M, l'efficacité de l'inhibiteur a été optimisée, passant de 35,03 % à 63,48 %. Cette amélioration est significative.

De plus, il est généralement admis qu'une modification de l'amplitude du potentiel de corrosion supérieure à 85 mV par rapport à l' E_{corr} du blanc peut être utilisée pour établir si un inhibiteur de corrosion est de type anodique, cathodique ou mixte, le **Tableau III.4** révèle que Lors de la comparaison entre la solution non inhibée et les solutions inhibées, le plus grand déplacement significatif des valeurs E_{corr} était de 35,11 mV, ce qui est nettement inférieur à 85 mV. Par conséquent, l'inhibiteur agit comme un inhibiteur de type mixte, avec une prédominance cathodique. Cela démontre que l'inhibiteur est capable de supprimer à la fois la production d'hydrogène cathodique et la dissolution des métaux anodiques. L'inhibiteur, en revanche, a un impact plus significatif sur la réaction cathodique que sur la réaction anodique [29]. À mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente, Les pentes de Tafel anodique et cathodique (β_a et β_c) changent légèrement lors de l'ajout de Azo-Cum, ce qui signifie que les molécules de Azo-Cum sont adsorbées à la fois sur les sites anodiques et cathodiques, ce qui entraîne une inhibition à la fois de la dissolution anodique et de la réaction de réduction cathodique [30].

Tableau III. 4: Valeurs de polarisation potentiodynamique de la corrosion de l'acier XC48 dans 1 M HCl à température ambiante en l'absence et en présence d'inhibiteur Azo-Cum.

Inhibiteur	C(M)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	E_p (%)	θ
	Blank	474.89	103.6	109.1	0.471	-	
Azo-Cum	7.5×10^{-5}	505.55	107.1	114.9	0.306	35.03	0.35
	10^{-4}	510.00	90.6	88.9	0.289	38.64	0.38
	2.5×10^{-4}	463.60	105.8	85.9	0.184	60.93	0.60
	5×10^{-4}	506.46	61.8	66.9	0.172	63.48	0.63

Les résultats du PDP et de l'SIE étaient en bon accord les uns avec les autres. Il est possible que la différence d'efficacité inhibitrice entre les deux procédures (PDP et SIE) soit imputable à la méthode utilisée. Les mesures PDP offrent des informations cinétiques en temps réel sur les réactions électrochimiques, impliquant une polarisation à différents potentiels, avec le potentiel de changements irréversibles dus au processus de mesure [31]. Les expériences SIE sont généralement réalisées à un PCO, et les résultats de ces tests fournissent les valeurs de

résistance interfaciale qui ont été mesurées au niveau de la zone de contact électrode-électrolyte.

III.2.3. Effet de température.

Des expériences impliquant une polarisation potentiodynamique ont été menées à des températures allant de 25 à 55°C. Le but de ces expériences était d'évaluer l'influence de la température sur la corrosion de l'acier XC48 dans 1 M de HCl sans et avec l'ajout d'une concentration constante d'Azo-Cum de 5×10^{-4} M.

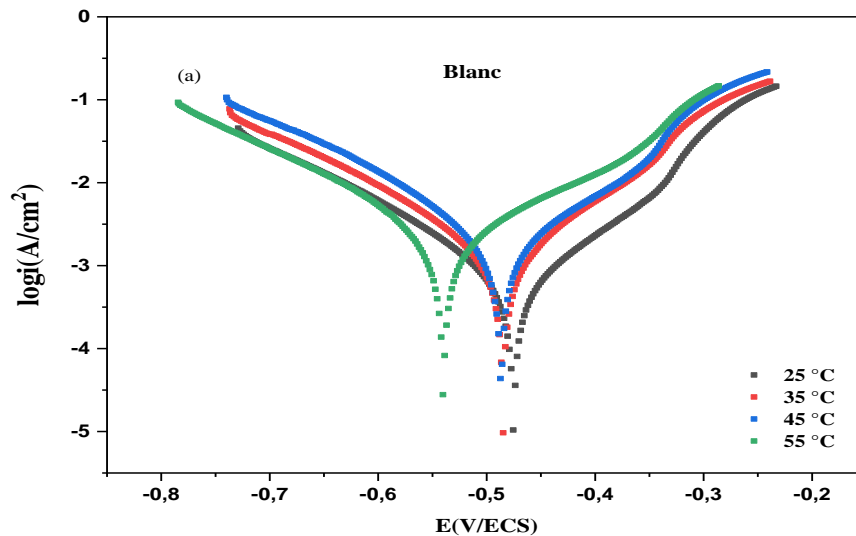


Figure III. 11: Courbes de polarisation obtenus pour l'acier XC48 dans la solution HCl 1M à différentes températures

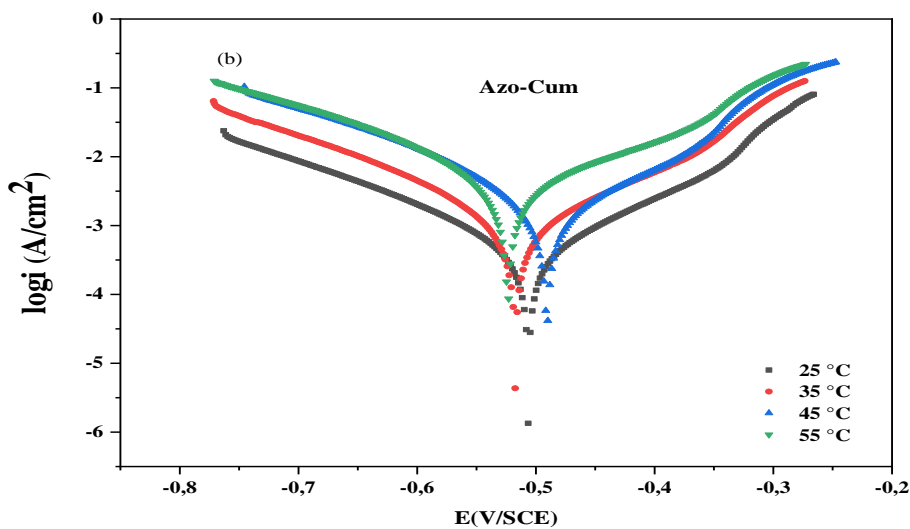


Figure III. 12: Courbes de polarisation obtenus pour l'acier XC48 dans 1 M HCl en présence de la concentration optimale 5×10^{-4} M de Azo-Cum à différentes températures

D'après les tracés Tafel présentés aux **Figure III.11** et **III.12** et au **Tableau III.5**, il est évident qu'une augmentation de la température a généralement pour effet d'accélérer le processus de corrosion, ce qui se traduit par un taux élevé de la corrosion d'acier XC48.

Dans un environnement acide, l'acier XC48 a tendance à se dissoudre, accompagné de la libération de l'hydrogène gazeux à la cathode. Le **Tableau III.5** montre qu'une augmentation de la température de la solution se traduit par une augmentation des valeurs d' i_{corr} et une baisse de l'efficacité d'inhibition E_p (%).

Après avoir étudié les valeurs de i_{corr} à des températures allant de 25 à 55°C et à la concentration optimale d'Azo-Cum, soit 5×10^{-4} M, il a été constaté que i_{corr} atteint son maximum à 55°C. En analysant ces résultats, nous pouvons conclure que l'efficacité inhibitrice diminue à mesure que la température augmente. Cela s'explique par le fait que l'inhibiteur protégeant la surface de l'acier XC48 devient moins efficace à des températures plus élevées.

[32–34].

Tableau III. 5: Effet de la température sur les paramètres électrochimiques d'une électrode en acier XC48 immergée dans 1 M HCl avec une concentration optimale de composé Azo-Cum.

	T(K)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	E_p (%)	θ
Blanc	298	474.89	103.6	109.1	0.471	-	-
	308	483.27	97.3	86.1	0.775	-	-
	318	485.65	111.0	122.5	1.358	-	-
	328	539.34	126.9	116.4	1.830	-	-
5x10 ⁻⁴ M	298	506.46	61.8	66.9	0.172	63.48	0.63
	308	516.72	77.7	90.7	0.512	33.93	0.33
	318	489.59	94.1	117.6	1.149	15.40	0.15
	328	523.90	78.4	102.6	1.817	0.6	0.006

III.2.4. Paramètres d'activation et thermodynamiques.

Le paramètre d'énergie d'activation pour la corrosion de l'acier XC48 dans 1 M HCl à la concentration optimale d'inhibiteur à différentes températures est estimé en appliquant l'équation d'Arrhenius (**Eq III.5**).

$$\ln i_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq III. 5}$$

Où : E_a désigne l'énergie d'activation.

i_{corr} : la densité du courant de corrosion.

A : la constante d'Arrhenius.

R : la constante des gaz (8,314 KJ. Mol⁻¹)

T : la température absolue.

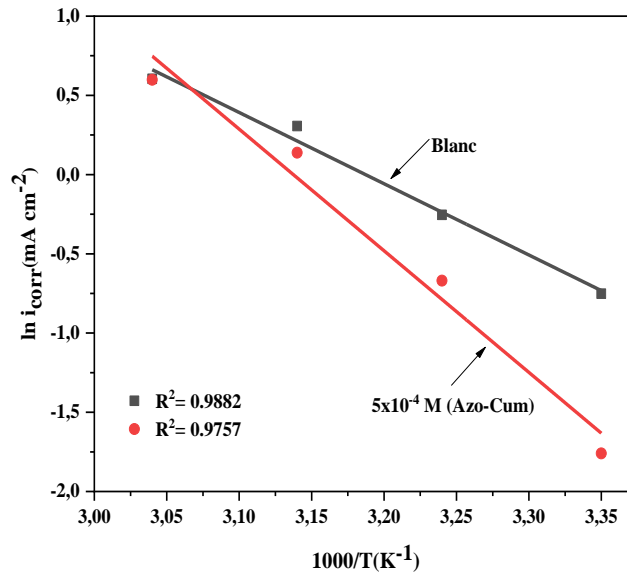


Figure III. 13: Diagramme d'Arrhenius pour la densité de courant de corrosion de l'acier au carbone a 1 M HCl en l'absence et en présence d'un inhibiteur à la concentration optimale d'Azo-Cum.

La **Figure III.13** montre que le tracé de la régression $\ln i_{corr} = f(1/T)$ est une droite aussi bien en l'absence qu'en présence de la concentration optimale d'Azo-Cum, Ce tracé nous a permis de calculer la pente de la droite en déterminant $(-E_a/R)$. Il a été déterminé que E_a pour la solution témoin d'acide chlorhydrique 1 M est de 37,388 kJ/mol, mais que le E_a pour la solution inhibée à une concentration de 5×10^{-4} M est de 63,67 kJ/mol (**Tableau III.6**). Ainsi la présence de l'inhibiteur est associée à une augmentation de E_a , ce qui montre que l'adsorption physique des molécules d'inhibition à la surface de l'acier au carbone est provoquée par une liaison électrostatique, souvent appelée « physisorption » [35].

A l'aide de l'équation **Eq III.6**, on peut déterminer les valeurs de l'enthalpie standard d'activation, notée ΔH_a , ainsi que les valeurs de l'entropie apparente d'activation, notées ΔS_a .

$$\ln i = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{R}\right) \quad \text{Eq III. 6}$$

Où h est la constante de Planck, N est le nombre d'Avogadro.

La **Figure III.14** représente le tracé de $\ln (i_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ qui donne une droite avec une pente de $(-\Delta H_a/R)$ et une intersection de $(\ln (R/Nh) + \Delta S_a/R)$.

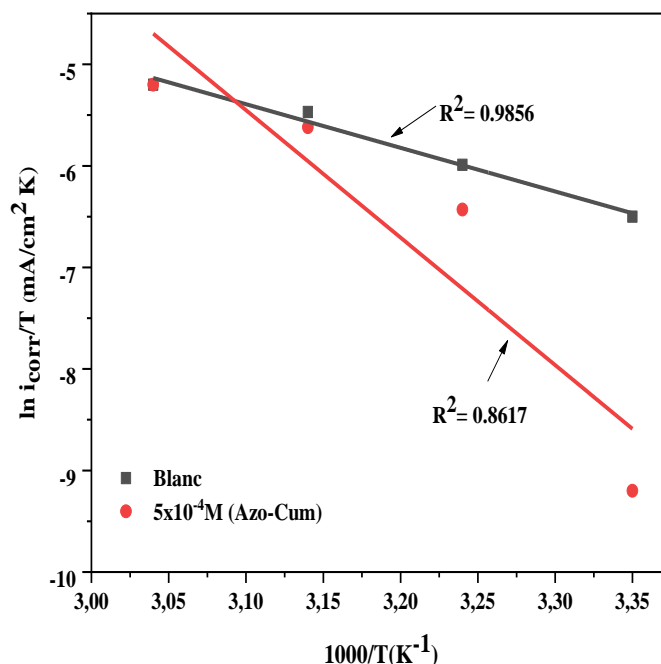


Figure III. 14: Variation de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour le composé d'Azo-Cum.

Les valeurs de l'enthalpie standard d'activation (ΔH_a) et l'entropie apparente d'activation (ΔS_a) sont donnée dans le **Tableau III.6**.

Les valeurs positives des enthalpies ΔH_a reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier XC48. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation (ΔH_a) avec la concentration (35,66 kJ/mol et 104,36 kJ/mol respectivement en présence et en absence de l'inhibiteur Azo-Cum) correspond à une diminution de la dissolution du métal [36,37].

Tableau III. 6: Paramètres d'activation pour la réaction de corrosion de l'acier au carbone dans 1M HCl avec une concentration optimale Azo-Cum.

	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (J/mol)
1M HCl	37.38	35.66	-131.59
5x10 ⁻⁴ M (Azo-Cum)	63.67	104.36	80.73

De plus, il a été découvert que les valeurs ΔS_a étaient significativement plus élevées lorsque Azo-Cum était ajouté à la solution par rapport à la solution d'acide libre (80,37 J/mol, -131,59 J/mol respectivement). Les valeurs ΔS_a plus élevées, observées au cours de la progression de la réaction des réactifs vers le complexe activé, indiquent qu'il y a une augmentation du degré de caractère aléatoire à l'intérieur du système [37,38].

III.2.5. Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Lorsqu'il s'agit de mieux connaître les interactions entre les inhibiteurs et l'acier, l'une des méthodes les plus efficaces consiste à procéder à une évaluation des isothermes d'adsorption. Pour identifier le type d'adsorption correspondant à la présente étude, différents types d'isothermes ont été testés: Temkin et Frumkin et Langmuir, Les **Figure III.15**, **III.16** et **III.17** représentent, les isothermes d'adsorption tracées à 25 °C à partir des valeurs du taux de recouvrement (θ) obtenues à partir des courbes de polarisation. Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes:

$$\exp(-2\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad \text{Isotherme Temkin} \quad \text{Eq III. 7}$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad \text{Isotherme Frumkin} \quad \text{Eq III. 8}$$

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Isotherme Langmuir} \quad \text{Eq III. 9}$$

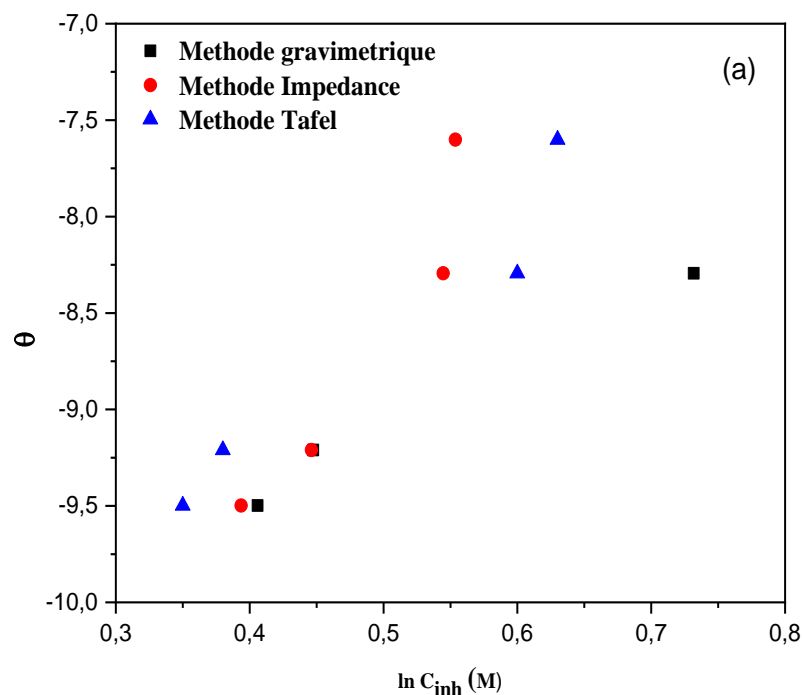


Figure III. 15: Tracés d'isothermes d'adsorption (a) Temkin d'Azo-Cum sur acier XC48 à 25°C en utilisant différentes méthodes.

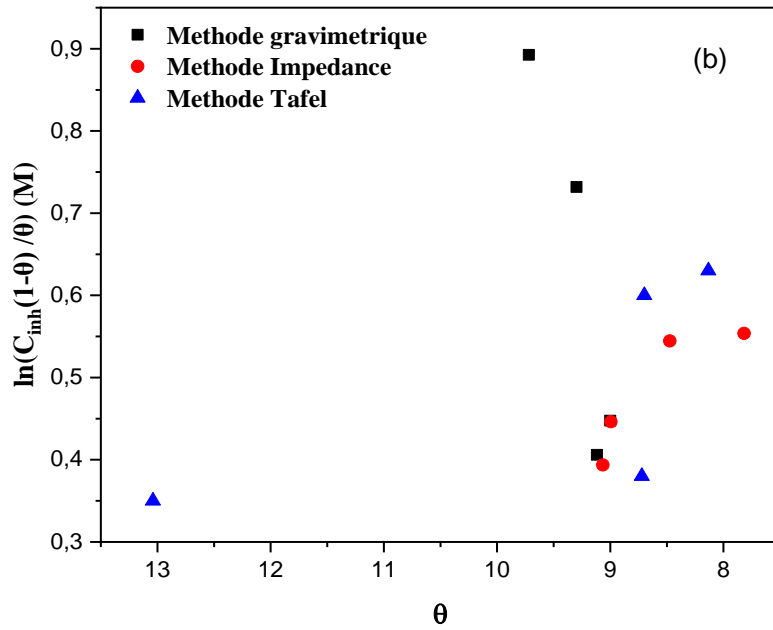


Figure III. 16: Tracés d'isothermes d'adsorption (b) Frumkin d'Azo-Cum sur acier XC48 à 25°C en utilisant différentes méthodes.

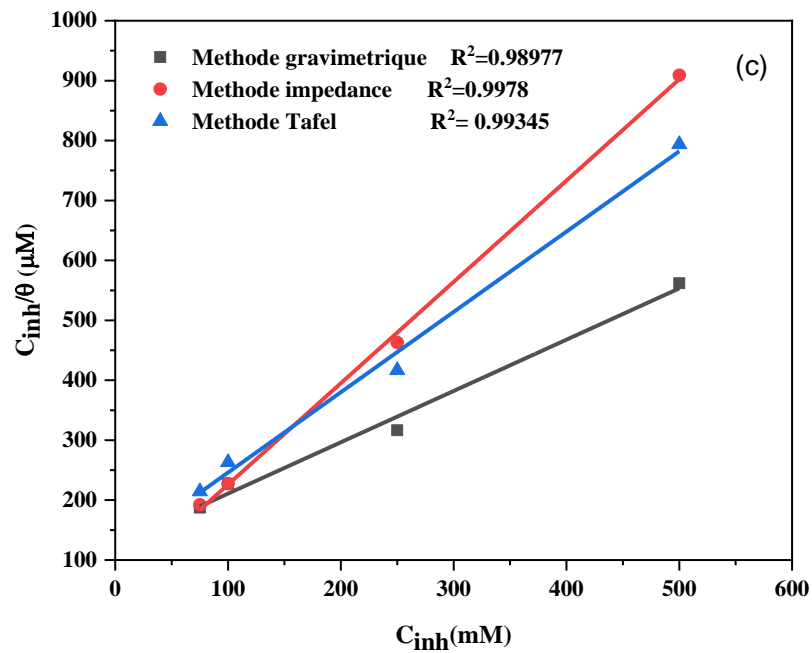


Figure III. 17: Tracés d'isothermes d'adsorption (c) Langmuir d'Azo-Cum sur acier XC48 à 25 °C en utilisant différentes méthodes.

Les résultats acquis par les approches chimiques (gravimétriques) et électrochimiques (PDP et SIE), démontre le modèle de Langmuir fournit la correspondance la plus précise. Ceci est illustrée en traçant C_{inh}/θ par rapport à C_{inh} (Figure III.17), avec un coefficient de régression linéaire (R^2) d'environ égale 1.

Il est possible de déterminer le coefficient d'adsorption, noté K_{ads} , en calculant les ordonnées à l'origine de l'équation C_{inh}/θ Vs C_{inh} dans l'équation **Eq III.9** [17].

Où : θ représente la couverture de surface fractionnaire obtenue par l'inhibiteur utilisé

C_{inh} représente les concentrations d'Azo-Cum

K_{ads} représente la constante d'équilibre d'adsorption.

La constante d'adsorption K_{ads} , est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) par l'équation suivante [39],

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad \text{Eq III. 10}$$

R : Constante des gaz parfaits

T : la température absolue

55,5 : La concentration des molécules d'eau déplacées par les molécules d'inhibiteur dans la solution (mole. L⁻¹).

Les différentes caractéristiques d'adsorption thermodynamiques de l'inhibiteur à étudier sont résumés dans le **Tableau III.7**. Après un examen attentif des données présentées révèle que la valeur de ΔG_{ads} est négative. Cela indique que le processus d'adsorption s'est déroulé sans aucune influence extérieure et qu'il y a eu un contact important entre la molécule inhibitrice et la surface de l'acier. Les valeurs d'énergie libre comprises entre -20 et -40 kJ/mol signifient que l'adsorption des molécules inhibitrices est de type mixte, c'est-à-dire qu'il y a une contribution spontanée de la physisorption et de la chimisorption sur la surface de l'acier dans une solution de HCl [27].

En première étape, l'adsorption physique permet de rapprocher les molécules de l'inhibiteur au niveau de la surface métallique pour remplacer les molécules d'eau, et en deuxième étape, l'adsorption chimique permet de former une liaison covalente entre l'orbitale "d" de l'acier et le doublet libre d'électrons des atomes de l'azote (N) et d'oxygène (O) de l'inhibiteur (formation d'un complexe) [40,41].

Tableau III. 7: Paramètres thermodynamiques d'adsorption d'inhibiteur Azo-Cum sur l'acier au carbone dans la solution HCl 1 M à différentes températures.

Methodes	R^2	$K_{ads} \times 10^2$ (M ⁻¹)	$-\Delta G_{ads}$ (Kjmol ⁻¹)
Gravimetrie	0.98977	79	22.23
Impedance	0.99878	175	34.15
Tafel	0.99345	89	32.48

III.2.6. Voltamétrie cyclique

Le voltammogramme cyclique de l'acier X48 dans une solution agressive HCl 1M ont été représentés sur la **Figure III.18**.

Le platine a été utilisé comme électrode auxiliaire pour enregistrer des voltammogrammes cycliques de l'acier XC48 dans un milieu corrosif (HCl 1 M), à la fois sans et avec trois concentrations d'inhibiteur ($7,5 \times 10^{-5}$, 10^{-4} , et 5×10^{-4} M). La plage potentielle des voltammogrammes cycliques enregistrés allait de -1500 mV/ECS à 1500 mV/ECS, balayée dans le sens positif jusqu'au dégagement d'oxygène. La vitesse de balayage a été fixée à 5 mV/s.

La **Figure III.18** montre que les branches anodiques de l'acier dans les solutions acides libres et inhibées révèlent une région passive étroite avec un seul pic de dissolution anodique. À un potentiel d'environ $-365,83$ mV/ECS, la région transmissive et l'initiation du dégagement d'hydrogène sont observées dans les solutions libres et inhibées [42,43]. La densité de courant maximale pour l'électrooxydation est plus faible en présence d'Azo-Cum que dans les solutions contenant uniquement du HCl, diminuant respectivement de $1\ 850,54$ à $1\ 550,93$, $1\ 252,95$ et $1\ 161,48$ mA.cm $^{-1}$. Ce résultat suggère que l'ajout de l'inhibiteur affecte les processus anodiques se produisant à l'interface métal-électrolyte et améliore l'efficacité [44,45]. Ce résultat peut s'expliquer par l'adhésion de l'inhibiteur à la surface de l'acier, créant une barrière à la transmission de masse et de charge [46].

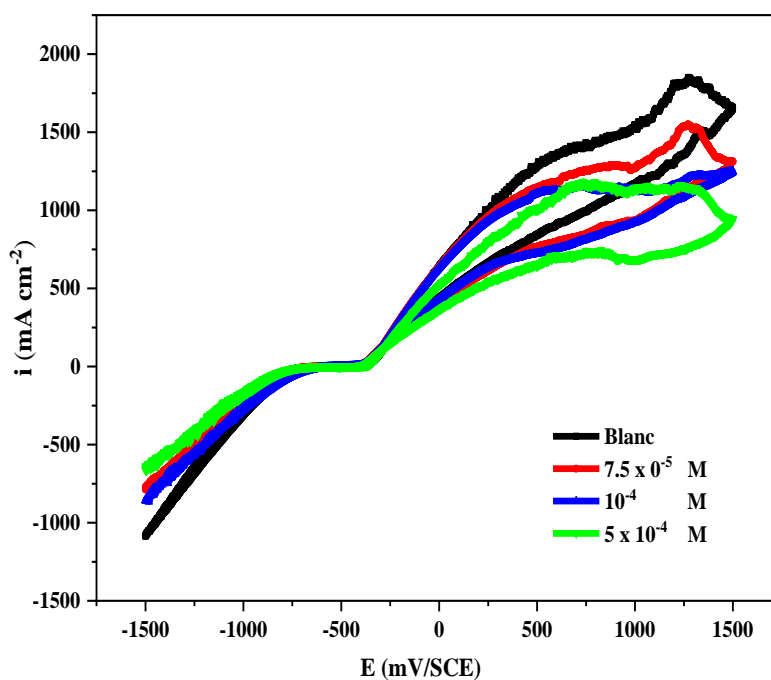


Figure III. 18: Voltammogrammes cycliques pour l'acier au carbone obtenus dans une solution de HCl 1 M contenant diverses concentrations d'Azo-Cum à température ambiante.

III.2.7. Analyse de surface

III.2.7.1. Spectroscopie UV- visible

Afin de vérifier qu'il y a une formation d'un complexe entre le fer et la molécule inhibitrice dans HCl, la spectroscopie UV-Vis avant et après l'immersion de l'acier au carbone dans une solution contenant 5×10^{-4} M de l'inhibiteur pendant une période de 24 heures a été utilisée. Les spectres obtenus sont représentés respectivement sur les **Figures III.19 (a)** et **III.19 (b)**.

Les spectres d'absorption des solutions contenant l'inhibiteur Azo-Cum avant immersion de l'acier au carbone révèle deux bandes combinées à 225 nm et 275 nm, provenant peut-être de la transition $\pi-\pi^*$ des anneaux aromatiques. Les bandes à 325 nm correspondent aux transitions $n-\pi^*$ du groupe imine [47].

La formation d'un complexe entre les deux espèces (Fe^{2+} et Azo-Cum) en solution a été confirmée par la disparition complète de la bande à 225 nm **Figure III.19(b)**, avec une augmentation de l'intensité des bandes à 275 et 325, et une diminution de l'intensité d'épaule Ceci s'est produit après que la solution ait été immergée pendant une période de 24h. Selon les résultats d'Obot et coll. [45], un changement dans la valeur d'absorbance peut être interprétée comme une indication de la formation d'un complexe entre deux espèces différentes en solution. C'est la conclusion que l'on peut tirer des observations.

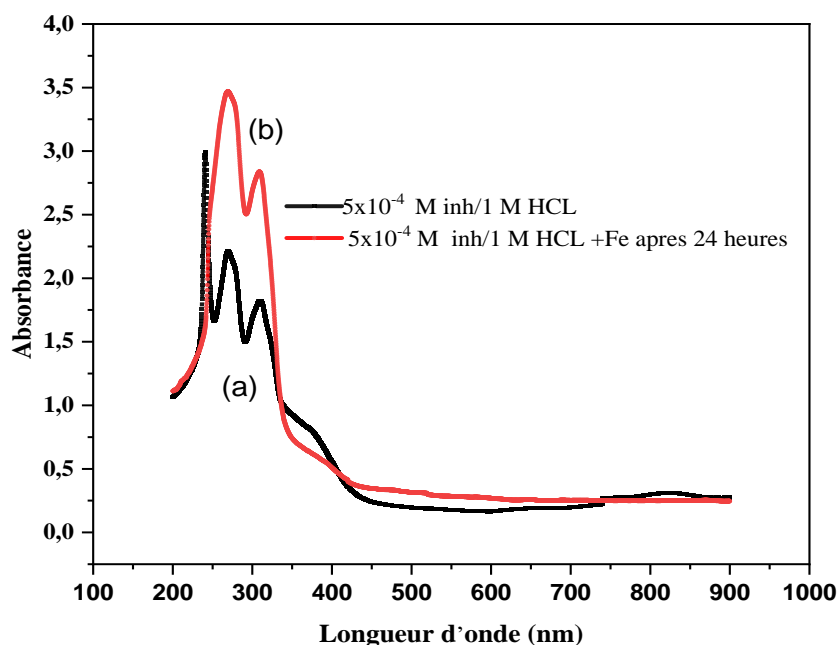


Figure III. 19 : Spectre UV-visible de la solution 1 M HCl + 5×10^{-4} M Azo-Cum (a) après 24h d' immersion de l' acier au carbone (b).

III.2.7.2. Etude morphologique par microscopie à balayage électronique (MEB).

Les **Figure III.20** (a), (b) et (c) illustrent les morphologies de surface de l'acier XC48 avec et sans 5×10^{-4} M du composé Azo-Cum.

La comparaison entre la morphologie de surface de ces figures a permis de déterminer si la morphologie de la surface a été modifiée ou non. **La Figure III.20(a)** montre que l'acier XC48 non traité avec une solution acide avait un aspect lisse et contenait des petites barres formées lors du polissage mécanique. Lors de l'immersion dans 1 M HCl sans inhibiteur l'échantillon s'est avéré significativement endommagé en raison de la dissolution du métal dans le milieu acide en l'absence d'inhibiteur, **La Figures III.20(b)** en témoignent, les pores découvertes sont assez grandes et profondes. En comparaison, **la Figure III.20(c)** montre une meilleure forme de surface, sans aucun défaut avec une formation d'une couche protectrice organique sur les surfaces métalliques utilisant des molécules inhibitrices Azo-Cum. Cela révèle l'efficacité de l'inhibiteur étudié [48,49].

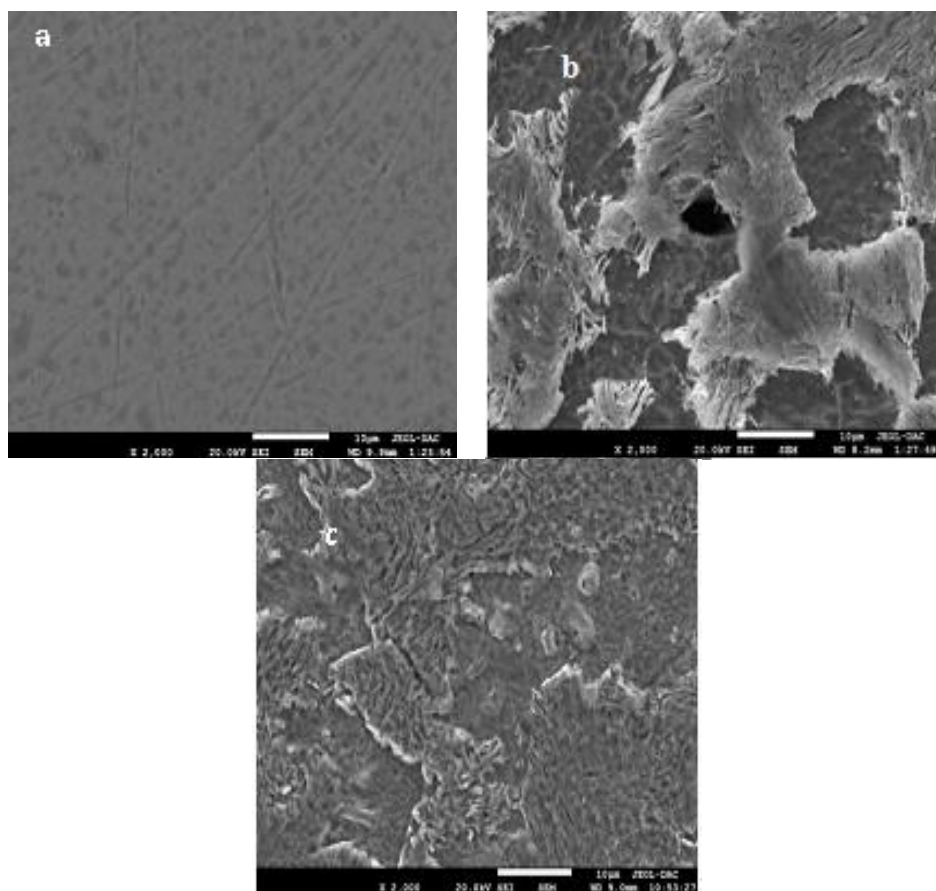


Figure III. 20: Micrographie (MEB) de la surface de l'acier XC48 après 24 h d'immersion dans HCl 1M en absence et en présence de Azo-Cum à concentration optimale.

Nous avons réalisé des analyses EDX afin d'identifier les différents éléments présents à la surface de l'acier XC48. Les résultats des spectres EDX obtenues à la surface d'échantillons de l'acier au carbone immergés pendant 24 heures dans une solution HCl 1 M sans ou avec la concentration optimale indiquée sont présentés dans (**Tableau III.8** et **Figure III.19**).

L'analyse EDX a été menée à un endroit précis de la pièce métallique, les compositions chimiques peuvent donc différer selon où l'endroit d'étude est menée. La **Figure III.21(a)** montre une surface en acier poli, exempte de corrosion et présentant un pic de fer bien visible. La **Figure III.21(b)** montre que le pic de Fe a été abaissé de 93,17 à 92,63 % dans la solution acide non inhibée, et que l'échantillon poli contenait 1,659 % de chlore (Cl), ce qui pourrait être lié à la formation de produits de corrosion tels que FeCl_2 [17]. Lorsque Azo-Cum interagit avec la surface de l'acier, les pics d'oxygène et de chlorure augmentent, à l'exception du chlorure. Les atomes d'oxygène, qui sont un composant actif de l'inhibiteur Azo-Cum, interagissent fortement à la surface de l'acier. Ces observations suggèrent collectivement que l'inhibiteur contenu dans 1 M HCl réduit considérablement la corrosion de l'acier XC48 [38].

Tableau III.8: Composition élémentaire de l'acier au carbone en l'absence et en présence de l'inhibiteur

Pourcentage atomique%	Fe	Cl	O	Si	Mn
Acier au carbone decapée	93.17	0.338	1.627	0.034	1.657
Acier au carbone dans 1M HCl	92.63	1.659	0.175	0.657	0.568
Acier au carbone dans 5×10^{-4} M Azo-Cum	70.08	2.77	4.28	0.224	0.502

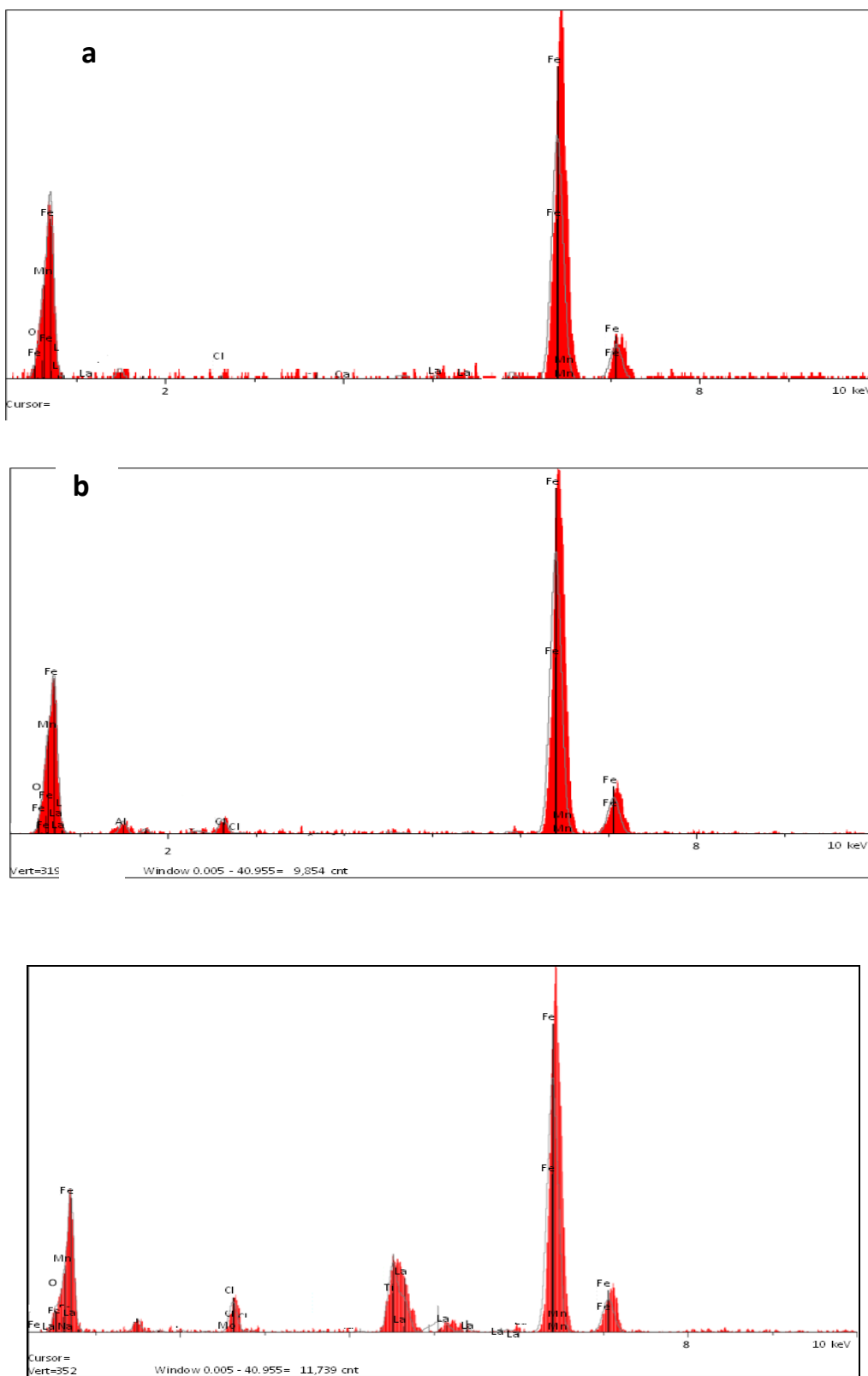


Figure III. 21: Spectres EDX des surfaces en acier XC48: (a) Acier poli ; (b) Acier après 24 h de plongée dans 1 M HCl ; (c) Acier après 24 h de plongée dans 1 M HCl + Azo-Cum.

III.2.7.3. Microscopie à force atomique AFM

L'AFM a été utilisé pour étudier les morphologies à la surface de l'acier au carbone sous forme d'images 3D. La **Figure III.22** représente des micrographies de substrats d'acier XC48 obtenus : (a) acier XC48 poli seul ; (b) du métal immergé dans du HCl 1 M ; et (c) métal immergé dans 1 M de HCl avec la concentration optimale d'inhibiteur Azo-Cum (5×10^{-4} M).

Lorsque la surface du métal est exposée à un environnement hostile, on remarque quelle présente une dégradation et une corrosion évidentes. Ces dommages et cette corrosion pourraient être dus à la corrosion par le milieu acide. La rugosité de surface moyenne (R_a) était de 532,237 nm. Cependant, une fois l'inhibiteur appliqué, cette valeur diminuera jusqu'à 340,121 nm. La réduction de la rugosité en présence des concentrations appropriées d'Azo-Cum est causée par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du matériau métallique [50,51].

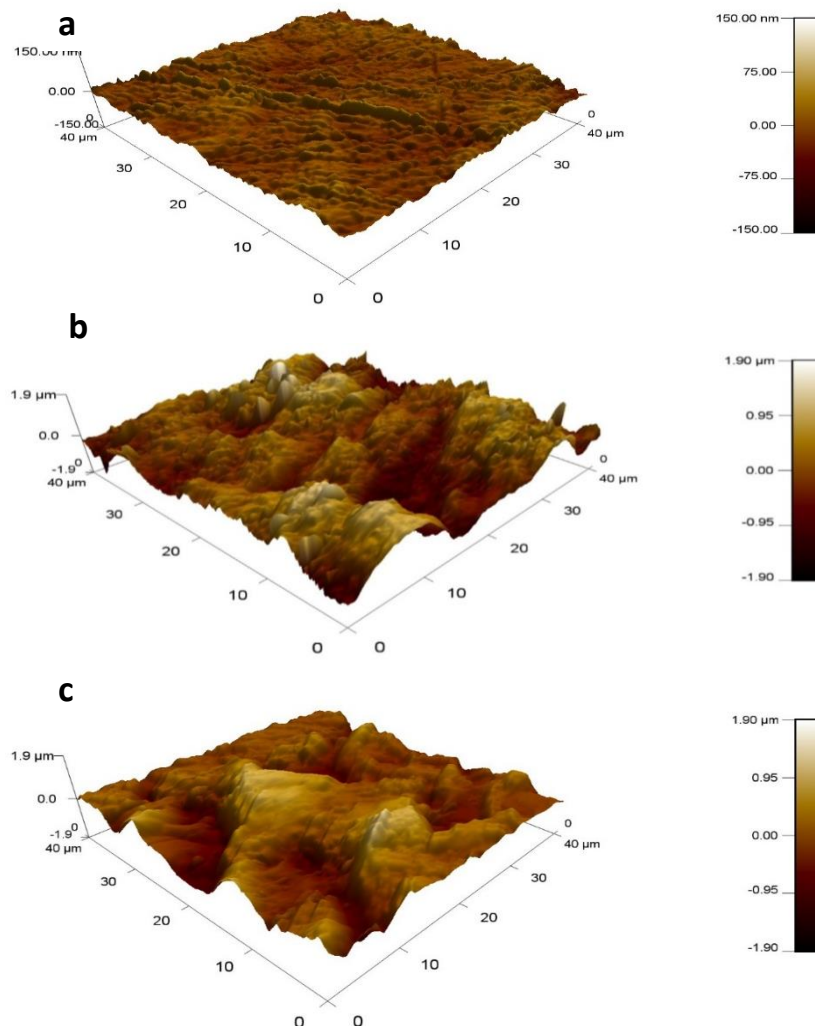


Figure III. 22: Image AFM illustrées en 3D (droite) de la surface de l'acier XC48 Azo-Cum après 24h d'immersion : (a) Acier XC48 avant l'immersion dans HCl 1M; (b) Après 24 h d'immersion dans HCl 1M; (c) Après 24 h d'immersion avec 5×10^{-4} M Azo-Cum + HCl 1M.

III.2.7.4. Mesure l'angle de contact.

Comme le montre la **Figure III.23**, l'angle de contact pour l'acier XC48 poli est de $69,60^\circ$, tandis que l'angle de contact pour l'acier XC48 dans 1 M HCl est de $45,66^\circ$. De plus, l'angle de contact pour l'acier XC48 dans 1 M HCl avec 5×10^{-4} M Azo-Cum est de $63,98^\circ$.

Une surface métallique dépourvue de composé Azo-Cum s'est avérée avoir une valeur d'angle de contact (CA) moyenne de $45,66^\circ$, comme le montre la **Figure III.23(b)**. Cette valeur indique que la surface symbolise le caractère hydrophile du métal, ce qui signifie qu'il favorise l'absorption d'eau.

En revanche, la valeur de l'angle de contact a augmenté considérablement, passant de $45,66^\circ$ à $63,98^\circ$ après le traitement de l'acier XC480 avec Azo-Cum à des concentrations optimales de 5×10^{-4} M.

Cela indique que la surface de l'acier est devenue hydrophobe, ce qui signifie que les surfaces repoussent l'eau.

Ceci suggère le développement d'une couche hydrophobe sur la surface de l'acier XC48 en présence de l'inhibiteur Azo-Cum, est attribuée à l'adsorption de l'Azo-Cum sur la surface de l'acier XC48 [19,52].

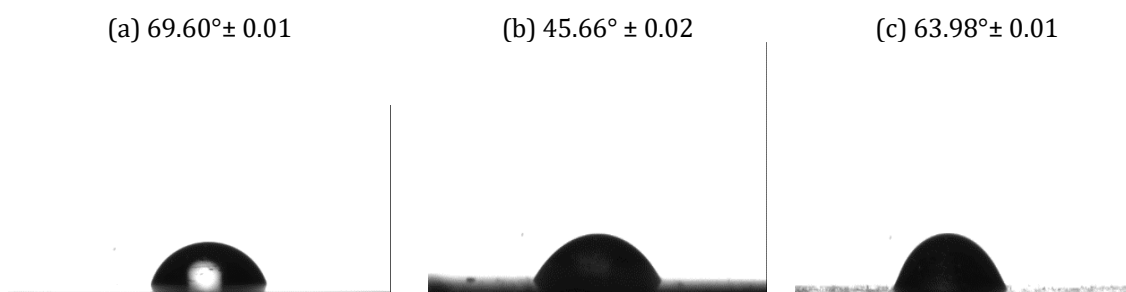


Figure III. 23: Mesure angle de contact d'une surface en acier XC48 en absence et en présence des inhibiteur Azo-Cum après 24 h d'immersion dans HCl 1M. (a) Acier poli, (b) Acier dans 1 M HCl solution (c) Acier + 1 M HCl solution + 5×10^{-4} M Azo-Cum

III.3. Effet synergique des halogénures sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide en présence de Azo-Cum.

La présence d'ions halogénures dans le milieu corrosif est connue pour renforcer l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs organiques [25,53], les ions halogénures agissent comme des ponts intermédiaires entre les cations organiques adsorbés et les surfaces métalliques chargées négativement.

III.3.1. Influence des halogénures

La technique de polarisation potentiodynamique a été utilisée afin d'évaluer l'impact de 10^{-4} M Azo-Cum seul, ainsi que les effets de diverses combinaisons d'ions inhibiteurs et halogénures (KCl, KBr et KI) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48. Il a été prouvé par les résultats que les inhibiteurs combinés (Azo-Cum/KCl, Azo-Cum/KBr et Azo-Cum/KI) réduisaient significativement le taux de corrosion par rapport aux résultats obtenus avec les courbes Azo-Cum seules (Figure III.24).

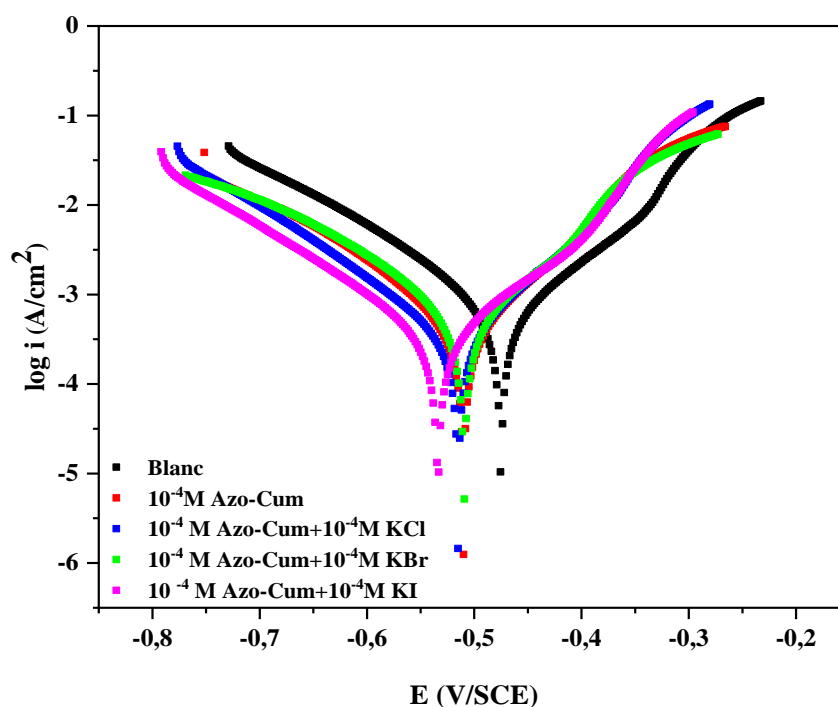


Figure III. 24: Courbes de polarisation de la corrosion pour l'acier XC48 dans une solution de HCl 1M en présence et en absence d'ions halogénures avec 5×10^{-4} M de Azo-Cum à température ambiante.

Étant donné que les ions iodure possèdent la charge électro-négative la plus faible ($I^- = 2,5$, $Br^- = 2,8$ et $Cl^- = 3$) et le plus grand rayon atomique de tous les ions halogénures ($1,35 \text{ \AA}$, contre $1,14 \text{ \AA}$ pour les ions bromure et $0,90 \text{ \AA}$ pour les ions chlorure) [53,54], La Figure III.24

et **Tableau III.9** montrent que l'introduction de KI dans la solution Azo-Cum a entraîné l'inhibition la plus puissante.

Tableau III. 9: Effet de différents ions halogénures sur les courbes de polarisations de l'acier XC48 dans 1 M HCl contenant 10^{-4} M d'inhibiteur combiné ((Azo-Cum) = (KX), X = Cl⁻, Br⁻ et I⁻).

C(M)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	Ep(%)	θ
Blanc	474.89	103.6	109.1	0.471	-	
10^{-4}	510.00	90.6	88.9	0.289	38.64	0.38
10^{-4} Azo-Cum + 10^{-4} KCl	516.60	98.8	305.27	0.282	40.12	0.40
10^{-4} Azo-Cum + 10^{-4} KBr	510.15	65.3	69.3	0.244	48.19	0.48
10^{-4} Azo-Cum + 10^{-4} KI	533.71	65.3	69.3	0.140	70.27	0.70

L'effet synergique observé suivait l'ordre Cl⁻, Br⁻ et I⁻. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Bentiss et toutes les autres études [55].

III.3.2. Influence de la concentration en KI

Les résultats présentés dans la **Figure III.25** et **Tableau III.10** offrent un aperçu complet des effets de différentes concentrations de KI ($7,5 \times 10^{-5}$ M, 10^{-4} M, $2,5 \times 10^{-4}$ M et 5×10^{-4} M) dans 1 M HCl, l'ajout de ces différentes doses de KI entraînent une augmentation de l'efficacité inhibitrice de 64, 66, 71 et 75 % respectivement.

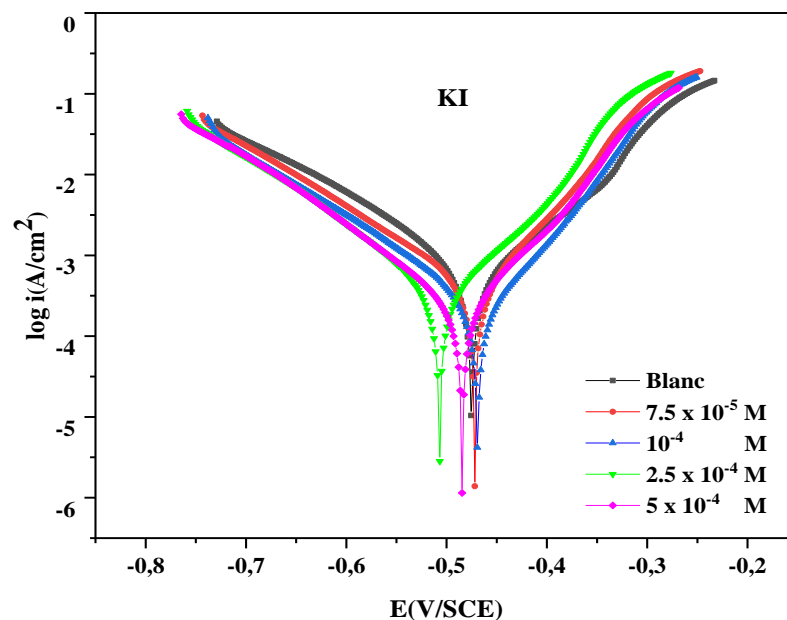


Figure III. 25: Courbes Tafel d'acier XC48 dans 1 M HCl à température ambiante en absence et présence de différentes concentrations de KI

Tableau III. 10: Paramètres de polarisation de l'acierXC48 dans 1M HCl, sans et avec des concentrations variables de KI à température ambiante.

$C(M)$	$-E_{corr}$ (mv/SCE)	β_c (mv/dec)	β_a (mv/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	$Ep(\%)$	θ
Blanc	474.89	103.6	109.1	0.471	-	-
7.5×10^{-5}	467.65	83.1	74.2	0.166	64.75	0.64
10^{-4}	506.81	56.4	56.6	0.157	66.66	0.66
2.5×10^{-4}	484.74	71.4	60.9	0.132	71.97	0.71
5×10^{-4}	506.50	49.5	50.7	0.117	75.15	0.75

III.3.3. Effet de synergie du Azo-Cum et KI

Afin de déterminer les proportions optimales (Azo-Cum/KI) qui nous fourniront la plus grande efficacité inhibitrice, nous devons d'abord déterminer les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans 1 M HCl avec différents ratios du mélange d'Azo-Cum et les concentrations de KI. Ceci est accompli en gardant constante la concentration totale de KI et d'Azo-Cum (10^{-4} M) tout au long de toutes les expériences.

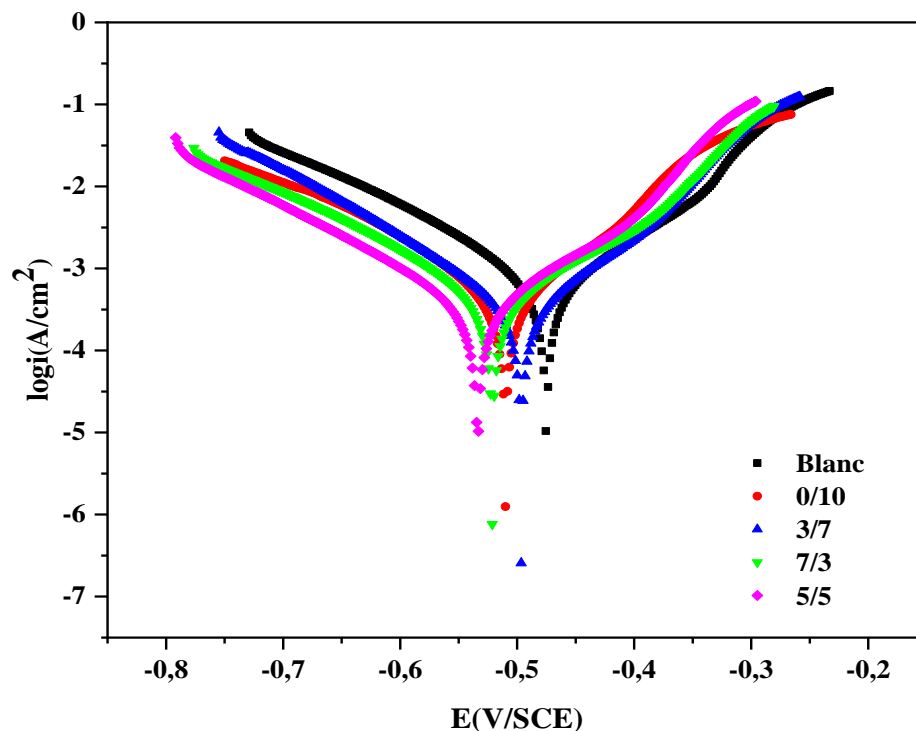


Figure III. 26: Courbes Tafel d'acier XC48 dans 1 M HCl contenant 10^{-4} M (KI/Azo-Cum) à température ambiante avec différentes ratios de concentrations d'Azo-Cum et de KI.

Les courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier XC48 dans 1 M de HCl contenant 10^{-4} M (KI/Azo-Cum) sont représentées sur la **Figure III.26**. Ces courbes sont présentées pour une variété de rapports de concentration d'Azo-Cum et de KI, l'influence synergique maximale du KI étant atteinte à un rapport de concentration de 5/5. Comme on peut

le voir dans le **Tableau III.11**, le niveau d'efficacité d'inhibition atteint son point le plus élevé à un rapport de concentration de 5/5, ce qui aboutit finalement à la plus grande inhibition possible de la corrosion.

Tableau III. 11: Paramètres de polarisation de l'acier XC48 dans 1M HCl contenant 10^{-4} M (KI/Azo-Cum) à température ambiante avec différents rapports de concentrations d'Azo-Cum et de KI.

Ratio	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	Ep (%)	θ
Blanc	474.89	103.6	109.1	0.471	-	-
(KI/ Azo-Cum) 0/10	510.00	90.6	88.9	0.289	38.64	0.38
(KI/ Azo-Cum) 3/7	496.62	93.0	93.3	0.230	51.16	0.51
(KI/ Azo-Cum) 7/3	520.99	62.4	69.8	0.176	62.63	0.62
(KI/ Azo-Cum) 5/5	533.71	62.6	62.5	0.140	70.25	0.70

Après cela, l'effet des concentrations totales (Azo-Cum/KI) avec un rapport (Azo-Cum)/(KI) = 5/5 sur les paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans 1 M HCl à température ambiante a été étudié (**Figure III.27 et Tableau III.12**). Par rapport à Azo-Cum seul, Il est clair que l'ajout des ions I⁻ à l'électrolyte contenant l'inhibiteur a permet une amélioration encore plus importante des capacités inhibitrices d'Azo-Cum.

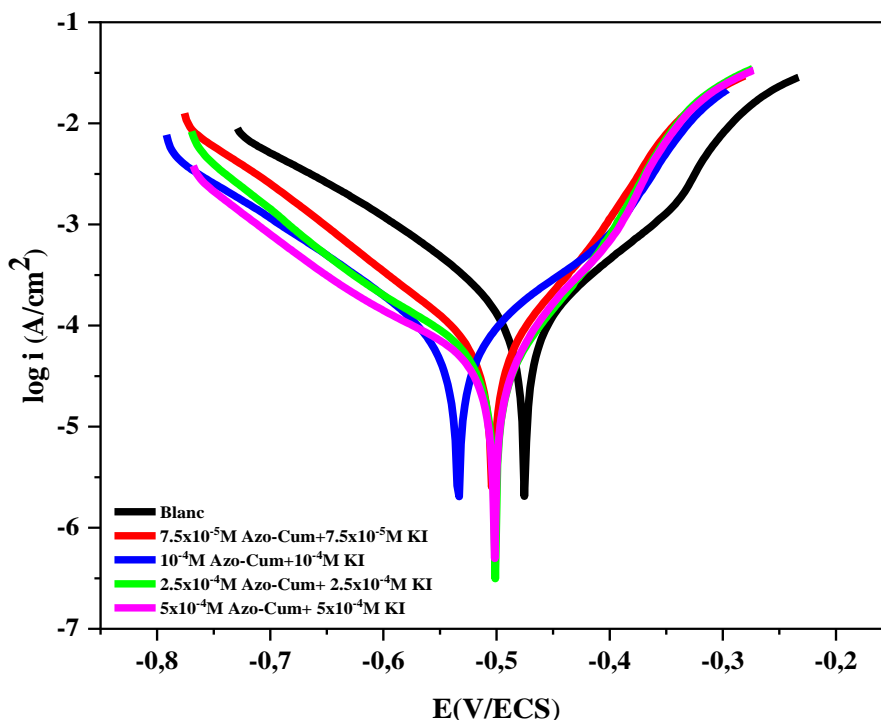


Figure III. 27: Courbes de polarisation d'acier XC48 dans 1 M HCl à température ambiante avec des solutions contenant un inhibiteur combiné (Azo-Cum) / (KI) =5/5

Comme le montre le **Tableau III.4**, le taux de corrosion observé (i_{corr}) à une concentration de 10^{-4} M s'est avéré égale à $0,289 \text{ mA/cm}^2$. Les valeurs de (i_{corr}) illustrée au **Tableau III.12** ont diminué à $0,140 \text{ mA/cm}^2$ lorsqu'un mélange de 10^{-4} M d'Azo-Cum et 10^{-4}

M de KI ont été ajoutée à la solution précédente. Cela a fait augmenter E_p (%) à 70,25 %, soit une augmentation de 38,64 % par rapport à Azo-Cum seul. Cette même augmentation est également observée à différentes concentrations, jusqu'à atteindre l'efficacité E_p (%) la plus élevée à 5×10^{-4} M (Azo-Cum) + 5×10^{-4} M (KI), ce qui donne une E_p (%) de 80,25 %. Selon Singh, Solmaz et Bentis, la présence d'ions iodure peut potentiellement entrer en compétition avec l'adsorption de molécules inhibitrices grâce à l'utilisation d'une interaction électrostatique, ce qui conduit finalement à une augmentation de la couverture de surface. [22,56,57] .

Tableau III. 12: Effet des concentrations totales (Azo-Cum / KI) avec un rapport de (Azo-Cum) / (KI) = 5/5 sur les paramètres électrochimiques de l'acier XC48 dans 1M HCl à température ambiante.

C(M)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	β_c (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	E_p (%)	θ
Blanc	474.89	103.6	109.1	0.471	-	-
7.5×10^{-5} Azo-Cum + 7.5×10^{-5} KI	503.33	96.0	74.0	0.211	55.20	0.55
10^{-4} Azo-Cum + 10^{-4} KI	533.71	62.6	62.5	0.140	70.25	0.70
2.5×10^{-4} Azo-Cum + 2.5×10^{-4} KI	501.24	78.7	64.6	0.123	73.80	0.73
5×10^{-4} Azo-Cum + 5×10^{-4} KI	501.20	70.9	48.0	0.093	80.25	0.80

III.3.4. Parametre de Synergie

Afin de démontrer qu'il existe une interaction synergique entre les ions iodure et l'inhibiteur, Les valeurs du taux de recouvrement de surface (θ) du **Tableau III.13** et la formule **Eq III.11** sont utilisées afin de calculer le paramètre synergique S_θ [58].

$$S_\theta = \frac{1 - \theta_1 - \theta_2 + (\theta_1 \theta_2)}{1 - \theta_{1+2}} \quad \text{Eq III. 11}$$

Où θ_1 et θ_2 désignent les taux de couverture de surface par chaque composant séparément Azo-Cum, KI et θ_{1+2} est le taux de couverture de surface obtenue pour le mélange d'Azo-Cum et de KI.

Tableau III. 13: Paramètre de synergie (S_θ) à différentes concentrations d'Azo-Cum.

C Azo-Cum (M)	S_θ
7.5×10^{-5}	0.52
10^{-4}	0.70
2.5×10^{-4}	0.43
5×10^{-4}	0.46

Si

- la valeur de S_θ est supérieure >1 , cela indique un impact synergique, également appelé adsorption coopérative.

- S_0 est égal à 1, cela indique qu'il n'y a pas d'effet net ni d'interaction entre les additifs et l'inhibiteur.

-À l'inverse, si S_0 est <1 , cela indique un comportement antagoniste, également appelé adsorption compétitive [59,60].

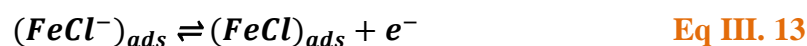
Notre enquête nous a amené à conclure que la présence de KI résulte que S_0 est <1 dans tous les cas en raison de l'adsorption compétitive [60].

Les ions iodures augmentent la stabilité de l'inhibiteur sur la surface métallique grâce à un mécanisme d'adsorption compétitif ou coopératif qui peut être l'un ou l'autre. Pour une adsorption compétitive, les anions et les cations inhibiteurs sont adsorbés à différents sites de la surface métallique [53,54,56].

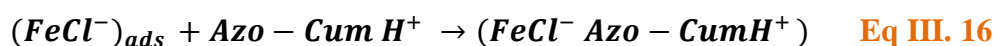
III.4. Mécanisme d' inhibition

L'adsorption de l'inhibiteur (Azo-Cum), résultant principalement de l'interaction entre les sites actifs de la molécule inhibitrice et les atomes ionisés de la surface de l'acier XC48 joue un rôle crucial dans le processus d'inhibition de la corrosion dans une solution acide agressive [17]. On pense que l'adsorption d'Azo-Cum sur la surface de l'acier au carbone implique à la fois une physisorption et une chimisorption, comme le suggèrent les caractéristiques thermodynamiques observées dans les expériences électrochimiques [61]. Les données de polarisation indiquent que l'inhibiteur ralentit à la fois les réactions cathodiques (réduction) et anodiques (oxydation), la réaction cathodique étant plus prononcée [62].

Eq III.11 a III.14 décrivent la réaction de dissolution anodique de l'acier en présence d'un anion chlorure dans un milieu contenant de l'acide chlorhydrique. Les ions Fe^{+2} se forment lorsque les espèces de chlorure de fer adsorbées se dissocient [63,64].

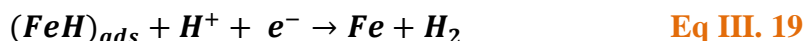
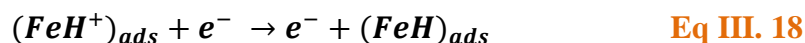


Azo-Cum peut exister sous forme protonée (Azo-Cum H^+) dans un milieu acide. Cette forme peut s'adsorber électrostatiquement sur les sites anodiques de la surface de l'acier XC48, comme décrit par l'équation Eq III.16, réduisant les réactions de corrosion anodique.



D'autre part, le dégagement cathodique d'hydrogène peut être décrit par les équations. Eq III.17, III.18 et III.19 [47,65].





Azo-Cum est adsorbé sur les sites cathodiques sous sa forme protonée, où il entre en compétition avec H^+ pour les électrons, réduisant ainsi la libération de H_2 et la réaction de corrosion cathodique. Dans les premières étapes du processus d'adsorption chimique, les molécules Azo-Cum déplacent les molécules d'eau de la surface du métal. Il existe plusieurs régions adsorbantes dans le squelette moléculaire d'Azo-Cum, notamment des atomes d'azote et des électrons π , qui transfèrent des paires d'électrons vers des orbitales vacantes en acier au carbone. L'acier au carbone accepte alors ces paires d'électrons. En conséquence directe, des liaisons chimiques ou de coordonnées sont finalement formées [66,67].

III.5. Calculs de chimie quantique par (DFT) et simulations dynamique moléculaire (SDM).

III.5.1. Introduction.

L'intégration des méthodes de chimie quantique dans l'étude de la corrosion métallique représente un tournant significatif dans la recherche. En effet, au-delà de la simple compréhension de la structure et de la réactivité moléculaire, ces techniques sont désormais au cœur des efforts visant à maîtriser ce phénomène dégradant. Les chercheurs explorent ainsi les mécanismes d'inhibition de la corrosion en s'appuyant sur la chimie computationnelle, qui guide la conception de nouveaux inhibiteurs à travers une approche alliant intuition chimique et expertise, transformant ainsi les caractéristiques souhaitées en solutions pratiques. Grâce à cette approche, une multitude de composés, même non encore synthétisés, peuvent être évalués avec précision à l'aide de modèles mathématiques sophistiqués [68–70].

Le domaine de la corrosion métallique et de son inhibition constitue un domaine de recherche dynamique et est en constante évolution. Les propriétés clés des inhibiteurs organiques, telles que leurs groupes fonctionnels, leur densité électronique et leur caractère orbital, déterminent leur efficacité inhibitrice [71–73]. La création d'un revêtement physiquement et/ou chimiquement adsorbé sur la surface métallique est couramment utilisée pour expliquer le mécanisme inhibiteur [74,75]. Les molécules organiques dotées de propriétés inhibitrices contiennent souvent des hétéroatomes tels que le soufre, l'azote et l'oxygène [76,77]. Ces produits chimiques et leurs dérivés sont de bons inhibiteurs de corrosion dans divers environnements et ont été choisis principalement en fonction de leurs caractéristiques physicochimiques macroscopiques.

Par ailleurs, l'utilisation de la simulation dynamique moléculaire vient enrichir les calculs quantiques en offrant une vision plus détaillée de l'interaction entre l'inhibiteur et le

métal, permettant ainsi une modélisation précise de ces processus complexes. En combinant ces approches théoriques et computationnelles avancées, la recherche dans le domaine de la corrosion métallique ouvre de nouvelles perspectives pour la conception et l'optimisation des inhibiteurs, contribuant ainsi à la préservation et à la durabilité des infrastructures métalliques dans divers environnements [69].

III.5.2. Etude théorique par DFT.

(a) Paramètres chimiques Quantiques.

La chimie quantique et la modélisation moléculaire permettent de définir la réactivité, la forme et les propriétés de liaison des molécules, fragments et substituants. Ces méthodes offrent une caractérisation directe des composés basée sur leur structure moléculaire, établissant ainsi un lien entre le mécanisme d'action proposé et la réactivité chimique. Bien que les paramètres quantiques calculés diffèrent des valeurs empiriques observées, ils fournissent une compréhension précise des propriétés moléculaires sans les fluctuations propres aux mesures physiques [78]. Les principaux paramètres de chimie quantique peuvent être subdivisés comme suit :

(b) Énergies orbitales moléculaires.

L'énergie orbitale moléculaire occupée la plus élevée (E_{HOMO}) et l'énergie orbitale moléculaire occupée la plus basse (E_{LUMO}) sont deux paramètres de chimie quantique largement utilisés. Ces orbitales, également connues sous le nom d'orbitales de premier plan, contrôlent la manière dont la molécule interagit avec d'autres espèces. Parce qu'il s'agit de l'orbitale la plus externe (la plus haute énergie) contenant des électrons, l'HOMO peut fonctionner comme un donneur d'électrons. Le LUMO peut fonctionner comme un accepteur d'électrons Parce qu'il s'agit de l'orbitale la plus interne (la plus basse énergie) ayant de la place pour accepter des électrons. Selon la théorie des orbitales moléculaires frontières, un état de transition est formé par l'interaction des orbitales frontières des réactives (HOMO et LUMO) [79]. L'énergie de l'HOMO est directement proportionnelle à son potentiel d'ionisation, tandis que l'énergie du LUMO est proportionnelle à son affinité électronique. L'écart HOMO-LUMO, ou le différentiel d'énergie entre le HOMO et le LUMO, est un indicateur de stabilité important [80]. Un grand écart HOMO-LUMO indique l'excellente stabilité de la molécule dans les processus chimiques [81]. L'idée de « résistances d'activation » a également été développée en utilisant le fossé énergétique HOMO-LUMO. La définition qualitative de la dureté est étroitement liée à la polarisabilité, puisqu'une diminution de l'écart énergétique conduit généralement à une polarisation plus facile de la molécule [82].

Généralement, si le ΔE et E_{LUMO} diminuent et que E_{HOMO} augmente, l'efficacité des inhibiteurs augmente. Une valeur élevée E_{HOMO} implique une chimisorption plus forte conduisant à un comportement d'inhibition plus élevé pour les espèces examinées. D'un autre côté, de petites valeurs E_{LUMO} indiquent que la probabilité de la molécule d'accepter des électrons augmente. De ce fait, la faible valeur de ΔE peut permettre une chimisorption plus forte des molécules inhibitrices à la surface du métal [83].

(c) Moment dipolaire (μ)

Le moment dipolaire d'une molécule est couramment utilisé pour déterminer sa polarité [84]. Il résulte de la distribution des charges dans une liaison covalente polaire, calculé en multipliant la charge des atomes par la distance qui les sépare. Le moment dipolaire total d'une molécule mesure sa polarité globale, calculé comme la somme vectorielle des moments dipolaires de ses liaisons individuelles. Une valeur élevée de μ (*Debye*) favorise probablement l'adsorption entre le composé chimique et la surface métallique [85].

(d) Énergie d'ionisation

Un composant essentiel de la réactivité chimique des atomes et des molécules est appelé énergie d'ionisation. Une faible énergie d'ionisation impliquerait que les atomes et les molécules sont très réactifs, tandis qu'une énergie d'ionisation élevée indiquerait que les atomes et les molécules sont très stables et chimiquement inertes [86].

(e) Dureté globale (η), la mollesse (σ)

La dureté globale (η) et la mollesse (σ) sont des qualités clés pour mesurer la stabilité et la réactivité des molécules. Il est clair que la dureté chimique fait fondamentalement référence à la résistance du nuage électronique d'atomes, d'ions ou de molécules à la déformation ou à la polarisation due à de minuscules perturbations dans les réactions chimiques. Une molécule dure a un grand écart énergétique, alors qu'une molécule molle a un petit écart énergétique [87].

Dans la théorie des orbitales moléculaires, une approximation de ce paramètre est donnée par la formule suivante [88] :

$$\eta = \frac{1-A}{2} \quad \text{Eq III. 20}$$

La mollesse (σ) est l'inverse de la dureté [35].

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad \text{Eq III. 21}$$

(f) **Potentiel d'ionisation (I)** : est défini comme la quantité d'énergie nécessaire pour retirer un électron d'une molécule [89]. Il est lié à l'énergie E_{HOMO} à travers l'équation :

$$I = -E_{HOMO} \quad \text{Eq III. 22}$$

(g) Affinité électronique (A) : est définie comme l'énergie libérée lorsqu'un proton est ajouté à un système. Elle est lié à E_{LUMO} [85] via l'équation Eq III.23 :

$$A = -E_{LUMO} \quad \text{Eq III. 23}$$

(h) Electronegativité (χ) : est la mesure de la puissance d'un atome ou d'un groupe d'atomes à attirer des électrons envers lui-même [88], il peut être estimé en utilisant l'équation Eq III.24:

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad \text{Eq III. 24}$$

(i) Indice global d'électrophilicité (ω) : Parr a développé l'indice d'électrophile global (ω) comme mesure de la perte d'énergie due au flux maximal d'électrons entre donneur et accepteur, et il est donné par Eq III.25 [35,90].

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad \text{Eq III. 25}$$

Cette équation évalue la capacité des espèces chimiques à prendre des électrons, telle que définie. Un bon nucléophile, plus réactif, se caractérise par une valeur inférieure de μ , ω ; un bon électrophile se caractérise par une valeur élevée de μ , ω [85].

(j) Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est un descripteur précieux pour identifier les processus électrophiles et nucléophiles en raison de sa relation avec la densité électronique. La géométrie optimisée est utilisée pour déterminer les sites réactifs pour les attaques électrophiles et nucléophiles. Les couleurs rouge et jaune sur la carte (MEP) représentent la zone active électrophile. Les nucléophiles sont teintés en bleu clair et bleu. Dans les contours (MEP), les lignes de couleur jaune et rouge représentent respectivement les régions chargées positivement et négativement [90].

(k) Charges atomiques

Les interactions électrostatiques (polaires) ou orbitales (covalentes) caractérisent toutes les interactions chimiques. Les interactions électrostatiques se produisent parce que les molécules ont des charges électriques. Les densités ou charges électroniques locales affectent de nombreux processus chimiques et caractéristiques physico-chimiques composées. Ainsi, les paramètres basés sur la charge sont largement utilisés comme indices de réactivité chimique ou comme mesures d'interactions intermoléculaires faibles. Il existe de nombreuses façons d'estimer les charges partielles. L'analyse de population Mulliken [69] est principalement utilisée pour calculer la distribution des charges moléculaires. Ces chiffres sont simples à

obtenir et fournissent un aperçu qualitatif de la structure moléculaire et de la réactivité [91]. Les charges atomiques décrivent également la polarité moléculaire.

III.5.3. Étude quantique de l'inhibiteur Azo-Cum

III.5.3.1. Parametre de DFT

(I) Orbitales moléculaires HOMO et LUMO, distributions de densité.

Pour confirmer ou infirmer les résultats expérimentaux obtenus à partir des techniques électrochimiques nous avons étudié par DFT l'effet des propriétés électroniques et de la structure moléculaire sur l'efficacité d'inhibition de l'azomethine Azo-Cum. Un calcul quantique a été effectué.

Les **Figures III.28** et **III.29** illustrent les structures optimisées, et les distributions des densités électroniques de l'orbitale moléculaire frontière (HOMO et LUMO) du Azo-Cum neutre et protonée.

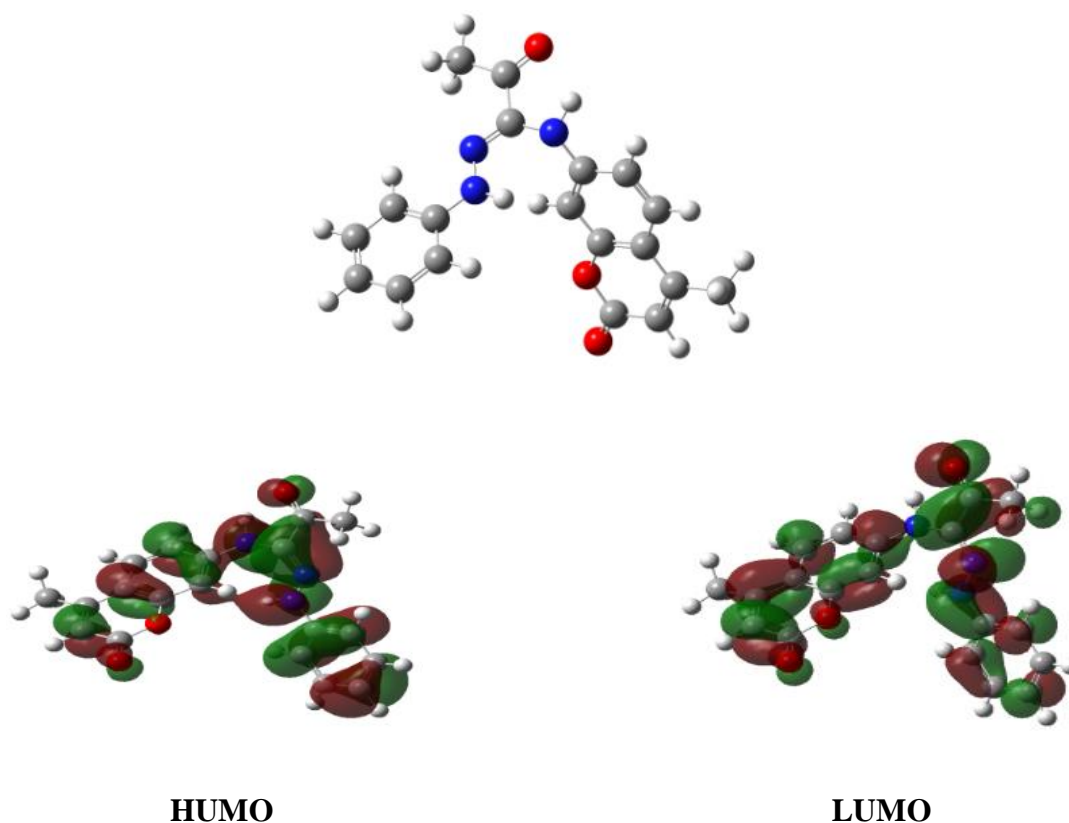


Figure III. 28: Structure optimisée, HOMO et LUMO pour la molécule Azo-Cum neutre.

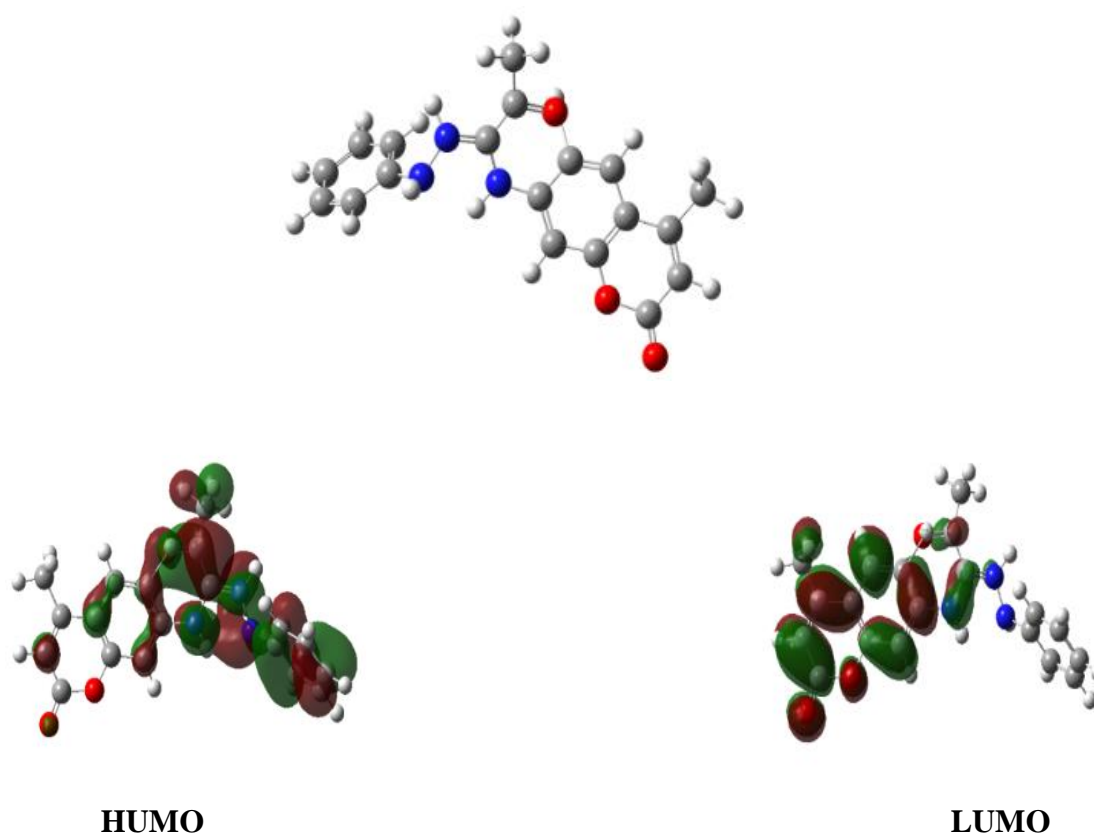


Figure III. 29: Structure optimisée, HOMO et LUMO pour la molécule Azo-Cum protonée.

Lors de la mesure de l'efficacité d'une molécule inhibitrice, l'écart énergétique (ΔE_{gap}) est un aspect essentiel à prendre en compte. Des valeurs (ΔE_{gap}) plus faibles indiquent un niveau de réactivité plus élevé, ce qui facilite la liaison des molécules organiques à la surface de l'acier, augmentant ainsi l'efficacité du potentiel inhibiteur. Selon le **Tableau III.14**, la molécule protonée Azo-Cum a le potentiel d'être un agent préventif efficace contre la corrosion de l'acier XC48. Cela est dû au fait qu'elle présente un écart énergétique plus étroit (3,40 eV) que la forme neutre (4,20 eV) [92]. Cela dit, la forme protonée est celle qui possède l'efficacité inhibitrice maximale [85].

Tableau III. 14: Paramètres chimiques quantiques de Azo-Cum.

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{tot} (eV)	ΔE_{Gap} (eV)	μ (Debye)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV ⁻¹)
Azo-Cum Neutral	-6.0758	-1.8674	-30604.4	4.2084	4.5008	3.9716	2.1042	0.4752
Azo-Cum Protonée	-5.5253	-2.1178	-30594.2	3.4075	14.004	3.8215	1.7037	0.5869

De plus, il convient de noter qu'un moment dipolaire (μ) plus élevé est lié à une meilleure prévention de la corrosion. Il a été démontré qu'il existe une corrélation entre la quantité de (μ) et l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. Cette corrélation suggère que des valeurs plus élevées de (μ) favorisent une plus grande adsorption de composés chimiques sur

les surfaces métalliques [93]. La forme neutre avait un moment dipolaire de 4,500 Debye, tandis que la forme protonée avait un moment dipolaire de 14,004 Debye au cours de l'expérience. Les résultats indiquent que la forme neutre est moins polaire que la forme protonée, qui présente un plus grand degré de polarité.

Selon les données présentées dans le **Tableau III.14**, la forme protonée de l'inhibiteur présente la valeur de douceur (σ) la plus élevée, montrant ainsi qu'il s'agit d'un inhibiteur mou qui présente le plus haut niveau d'interaction avec l'acier XC48 et le plus haut niveau d'efficacité inhibitrice [94].

L'électronégativité (χ) des électrons est une mesure qui indique leur capacité à attirer des molécules, comme indiqué dans la référence [95]. Avec une augmentation de l'électronégativité, il y aura une augmentation correspondante de la capacité des métaux à attirer et à accepter les électrons de leur surface.

D'une manière générale, une molécule qui possède une électronégativité (χ) élevée atteint rapidement l'égalisation, ce qui le rend moins réactif et donc moins inhibiteur. Par rapport au neutre et au protonée de Azo-Cum, qui ont des valeurs de 3,9716 eV et 3,8215 eV, respectivement, la valeur d'électronégativité de l'Azo-Cum protoné est nettement inférieure à celle du neutre, comme le montre le **Tableau III.14**. Cela indique que l'Azo-Cum protoné est plus avantageux pour les niveaux élevés donc plus efficace autant que inhibiteur [96].

(m) Charge de Mulliken et potentiel électrostatique (MEP)

Les sites réactifs des molécules inhibitrices ont été confirmés par les études de potentiel d'électrode moléculaire (MEP) [12,97].

Comme le montre la **Figure III.30** la couleur rouge indique que ces sites sont préférés pour l'attaque nucléophile (MEP négatif le plus élevé), la couleur bleue montre que ces sites sont choisis pour l'agression électrophile (MEP positif le plus élevé) et la couleur verte désigne les régions qui n'ont pas de MEP.

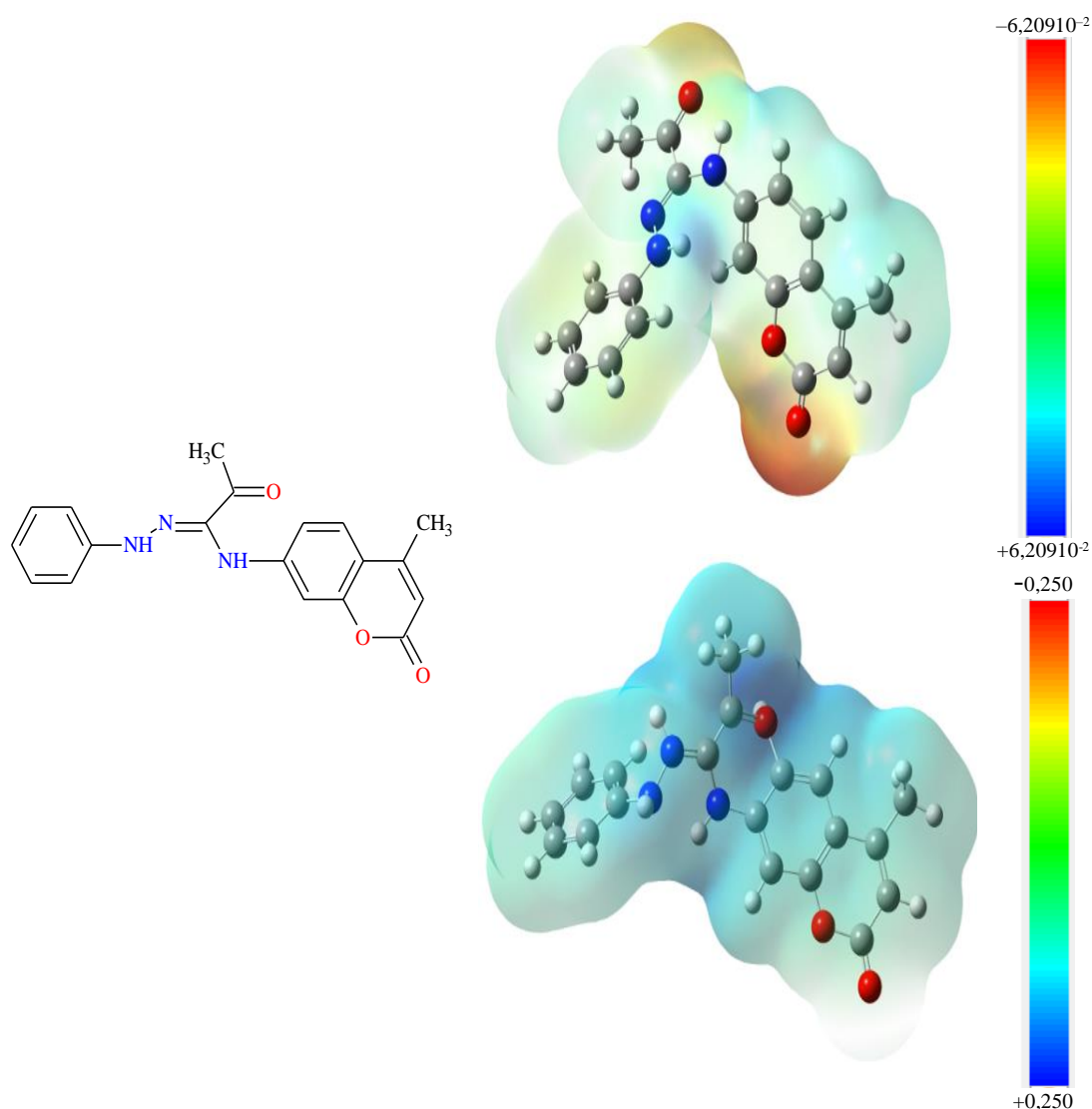


Figure III. 30: Cartographie du potentiel électrostatique moléculaire des formes neutre et protonée de la molécule Azo-Cum.

Les atomes d'hydrogène présents dans les groupes cycliques et les groupes imine sont positifs. Comme le montre la **Figure III.30**, les atomes d'hydrogène présents dans les groupes imine sont plus chargés positivement que ceux présents dans les groupes cycliques. Au voisinage de l'atome d'oxygène (O2, O3 et O13), on trouve la zone de potentiel négatif la plus étendue (rouge). Néanmoins, après le processus de protonation, une teinte bleue brillante a été observée. Cela démontre qu'il existe un déficit d'électrons ainsi que la capacité d'adsorption physique par interaction électrostatique [98,99]. En ce qui concerne la forme neutre de cette molécule, les valeurs potentielles vont de « $-6,20910^{-2}$ au » (le rouge le plus foncé) à « $+6,20910^{-2}$ au » (le bleu le plus foncé). En revanche, lorsqu'il s'agit de la forme protonée azoïque, les valeurs de potentiel diffèrent de " $-0,250$ au" (le rouge le plus foncé) à " $+0,250$ au" (le bleu le plus profond).

Une méthode fréquemment utilisée dans le but de prévoir différents types d'interactions qui ont lieu sur les sites d'adsorption est l'analyse de population de Mullike **Figure III.31**. L'azote et l'oxygène sont des exemples d'hétéroatomes que l'on peut trouver dans la structure chimique des composés inhibiteurs étudiés. Lorsqu'elles sont placées dans une solution acide, les molécules contenant des hétéroatomes sont capables de protonation. À la lumière de cela, il est essentiel d'étudier les propriétés chimiques de la version protonée des composés inhibiteurs **[100]**.

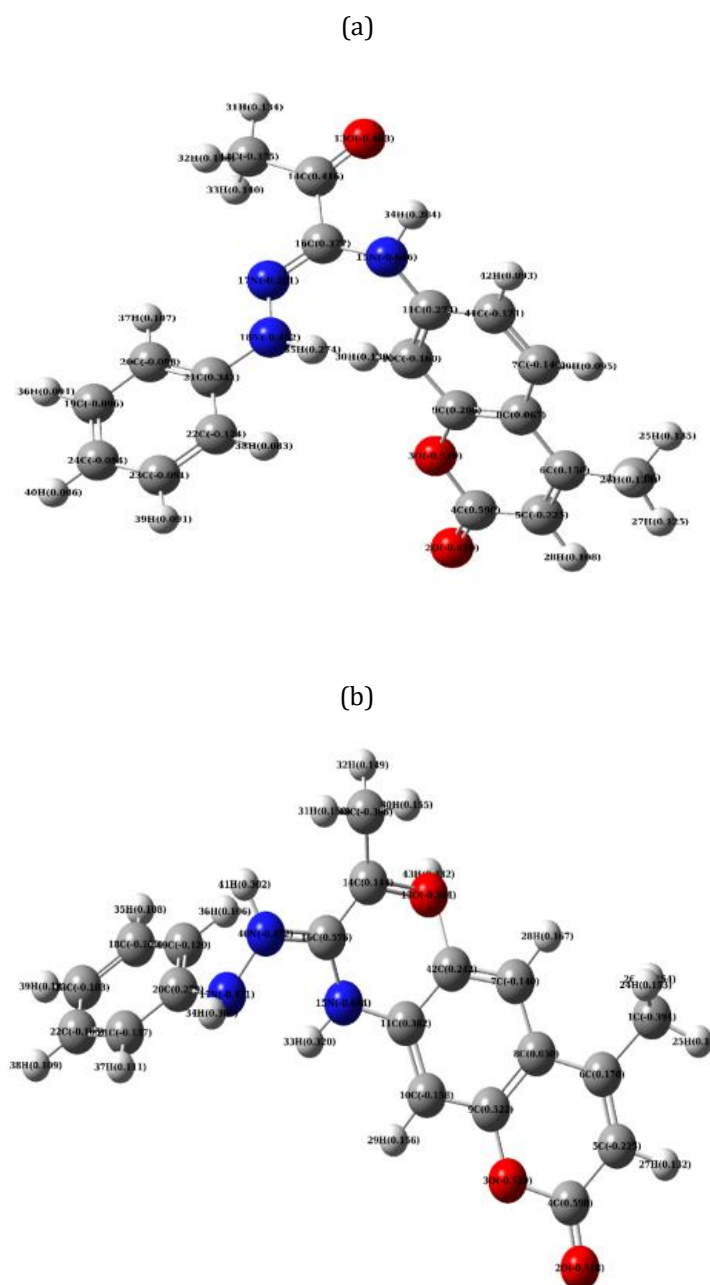


Figure III. 31: Structures optimisées et charges atomiques Mulliken de forme neutre Azo-Cum (a) ; forme protonée (b) calculée au niveau B3LYP/6-31 G (d, p).

Le **Tableau III.15** montre les charges de Mulliken pour la molécule Azo-Cum dans ses états neutre et protoné, révélant que les atomes d'azote et d'oxygène, O2, O3, O13, N15, N17,

N18 et N40, ont les charges négatives les plus importantes. Ceci suggère que les centres actifs avec des charges excessives pourraient avoir des propriétés de réactif nucléophile [33,101,102].

Tableau III. 15: Résultats de la charge Mulliken pour l'inhibiteur (Azo-Cum).

Azo-Cum (forme neutre)				Azo-Cum -H ⁺ (forme protonée)			
Symbol	MM Charge	Symbol	MM Charge	Symbol	MM Charge	Symbol	MM Charge
C1	-0.386	C22	-0.124	C1	-0.394	C22	-0.105
O2	-0.470	C23	-0.091	O2	-0.518	C23	-0.103
O3	-0.519	C24	-0.084	O3	-0.529	H24	0.153
C4	0.590	H25	0.135	C4	0.598	H25	0.141
C5	-0.225	H26	0.133	C5	-0.225	H26	0.154
C6	0.156	H27	0.125	C6	0.170	H27	0.132
C7	-0.146	H28	0.108	C7	-0.140	H28	0.167
C8	0.067	H29	0.095	C8	0.050	H29	0.156
C9	0.286	H30	0.130	C9	0.322	H30	0.155
C10	-0.160	H31	0.134	C10	-0.158	H31	0.150
C11	0.274	H32	0.143	C11	0.382	H32	0.149
C12	-0.375	H33	0.140	C12	-0.366	H33	0.320
O13	-0.483	H34	0.284	O13	-0.504	H34	0.306
C14	0.416	H35	0.274	C14	0.144	H35	0.108
N15	-0.646	H36	0.091	N15	-0.664	H36	0.106
C16	0.377	H37	0.107	C16	0.576	H37	0.111
N17	-0.281	H38	0.083	N17	-0.471	H38	0.109
N18	-0.452	H39	0.091	C18	-0.109	H39	0.102
C19	-0.096	H40	0.086	C19	-0.120	N40	-0.472
C20	-0.098	C41	-0.121	C20	0.279	H41	0.302
C21	0.341	H42	0.093	C21	-0.137	C42	0.242
						H43	0.432

III.5.3.2. Simulation Moléculaire Dynamique

L'approche de la dynamique moléculaire a été utilisée afin d'imiter l'interaction qui a eu lieu entre l'inhibiteur et la surface du fer dans un environnement acide. Plus précisément, une recherche de simulation SDM a été réalisée pour étudier le processus d'adsorption de inhibiteurs Azo-Cum dans sa forme neutre et protonée sur la surface métallique sur la surface du Fe (110) dans une phase aqueuse acide pour comprendre l'impact du solvant [66]. Les configurations d'adsorption à l'équilibre résultantes de la forme protonée et neutre de l'inhibiteur Azo-Cum sur la surface du Fe (110) dans les phases aqueuses acides sont illustrées sur la **Figure III.32**. Dans les deux cas, il est évident que la molécule étudiée interagit en s'adsorbant parallèlement sur la surface du Fe (110), couvrant une plus grande surface et offrant une protection contre la corrosion [103].

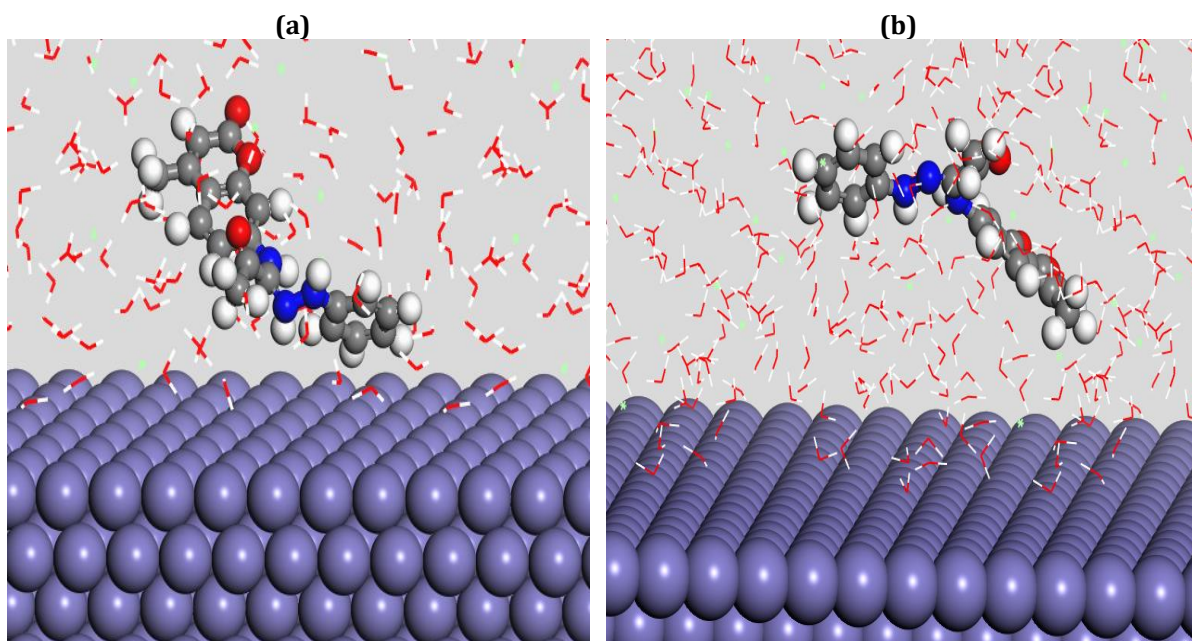


Figure III. 32: Configurations d'adsorption à faible énergie les plus stables pour les systèmes (a) inhibiteur protonée et (b) non protoné /100 H₂O/10 HCl

Une démonstration de l'impact inhibiteur de l'Azo-Cum sur la surface du Fe peut être réalisée grâce à l'utilisation de l'énergie d'adsorption. Les résultats des énergies de simulation sont résumés dans le **Tableau III.16**, qui comprend l'énergie totale (E_{tot}), l'énergie d'adsorption (E_{ads}), l'énergie rigide (E_r) et l'énergie de déformation (E_{def}). Conformément à cette notion, des valeurs d'énergie d'adsorption négative plus élevées [33] indiquent des interactions plus durables entre les inhibiteurs et les surfaces de fer. Les résultats présentés dans le **Tableau III.16** démontrent que la molécule non protonée présente un niveau d'adsorption beaucoup plus élevé par rapport à sa représentation protonée. Ceci est démontré par la valeur dE_{ad}/dN_i , qui indique que l'inhibiteur étudié forme une forte fixation à la surface du fer dans un environnement aqueux acide, déplaçant progressivement les molécules d'eau de la surface du fer. Comparé à d'autres espèces, l'inhibiteur a une valeur dE_{ad}/dN_i élevée, ce qui démontre qu'il possède une puissante capacité d'adsorption. Ce processus aboutit par conséquent à la production d'une couche protectrice durable qui protège efficacement le fer de la corrosion provoquée par les solutions aqueuses [87].

Tableau III. 16: Simulation de la dynamique moléculaire

Inhibiteur	Energies (kcal/mol)				dE_{ad}/dN_i			
	Total	Adsorption	adsorption rigide	Deformation	Inh(1)	H ₂ O (100)	H ₃ O ⁺ (10)	CL ⁻ (10)
Non protonnee	-141.67	-	-192.68	-135582.30	133721.50	-17.78	-28.42	-2.19
Protonee	-132.02	-76752.53	-189.38	-76563.15	-74698.03	-17.60	-27.97	-2.05

En comparants les résultats obtenus des deux approches. On peut conclure que :

DFT: Met en avant la réactivité chimique et les capacités électroniques, suggérant que la forme protonée pourrait être plus réactive.

SDM: Se concentre sur les interactions réelles avec la surface métallique, l'adsorption et la déformation, indiquant que la forme non protonnée a une meilleure adsorption et interaction avec la surface métallique.

Pour l'efficacité en tant qu'inhibiteur de corrosion, les interactions solides avec la surface métallique (comme indiqué par SDM) sont cruciales. Par conséquent, la forme non protonnée d'Azo-Cum semble être plus efficace en tant qu'inhibiteur de corrosion selon les données de SDM.

REFERENCES

- [1] M. Mesbah, T. Douadi, F. Sahli, S. Issaadi, S. Boukazoula, S. Chafaa, "Synthesis, characterization, spectroscopic studies and antimicrobial activity of three new Schiff bases derived from Heterocyclic moiety", *J. Mol. Struct.*, vol.1151, pp. 41–48 , 2018. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.098>.
- [2] M. Bozorg, M. Rezaeivala, S. Borghei, M. Darroudi, "Anti-corrosion behavior of 2-(((4-((2-morpholinoethyl)(pyridin-2-ylmethyl)amino)butyl)imino)methyl)naphthalen-1-ol on mild steel in hydrochloric acid solution: Experimental and theoretical studies, *Thin Solid Films*"., vol. 762, pp. 139558, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139558>.
- [3] H. Ferkous, S. Djellali, R. Sahraoui, Y. Benguerba, H. Behloul, A. Çukurovali, "Corrosion inhibition of mild steel by 2-(2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution: Experimental measurements and quantum chemical calculations", *J. Mol. Liq.*, vol. 307, pp. 112957, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112957>.
- [4] S. Nabatipour, S. Mohammadi, A. Mohammadi, "Synthesis and comparison of two chromone based Schiff bases containing methoxy and acetamido substitutes as highly sustainable corrosion inhibitors for steel in hydrochloric acid", *J. Mol. Struct.*, , vol. 1217, pp. 128367 , 2020. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128367>.
- [5] I. Benmahammed, T. Douadi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, "Electrochemical, dft and md simulation investigations of the corrosion inhibition properties of heterocyclic sulfide derivatives for mild steel in acidic medium", *Surf. Rev. Lett.*, vol. 27, 2020. <https://doi.org/10.1142/S0218625X19501658>.
- [6] A.A. Alamiery, "MOP as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solution: A Comprehensive Study"., vol.17,pp. 207–226 ,2024.
- [7] W.K. Al-Azzawi, S.S. Hussein, S.M. Salih, D.S. Zinad, R.K. Al-Azzawi, C. and T.I. Hanoon, M. M. "Efficient Protection of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Using 3-(5-Amino-1, 3, 4-thiadiazole-2yl)-2H-chromen-2-one, a Coumarin Derivative Bearing a 1, 3, 4-thiadiazole Moiety: Gravimetical Techniques, Computational and Thermodynamic Investigations," *Prog. Color Colorants Coat.*, vol. 16, pp. 97–111, 2023. <https://doi.org/10.30509/pccc.2022.166978.1169>.
- [8] A.A. Al-amiery, N. Betti, W. Nor, R. Wan, W.K. Al-azzawi, "Exploring the

- Effectiveness of Isatin – Schiff Base as an Environmentally Friendly Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid," *Lubricants.*, ,vol. 11, p. 211, 2023.
- [9] S.K. Shukla, M.A. Quraishi, "Cefalexin drug : A new and efficient corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution," *Materials Chemistry and Physics journal.*, vol. 120, pp. 142–147, 2010, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.10.037>.
- [10] M.M. Solomon, S.A. Umoren, "Electrochemical and gravimetric measurements of inhibition of aluminum corrosion by poly (methacrylic acid) in H₂SO₄ solution and synergistic effect of iodide ions," *Measurement*, vol. 76, pp. 104-116, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2015.08.029>.
- [11] S.L. Chi-Ucán, A. Castillo-Atoche, P. Castro Borges, J.A. Manzanilla-Cano, G. González-García, R. Patiño, L. Díaz-Ballote, "Inhibition effect of glycerol on the corrosion of copper in NaCl solutions at different pH values", *J. Chem.* ,vol. 2014 ,pp. 1–11, 2014.. <https://doi.org/10.1155/2014/396405>.
- [12] C. Verma, M.A. Quraishi, H. Lgaz, L.O. Olasunkanmi, E.S.M. Sherif, R. Salghi, E.E. Ebenso, "Adsorption and anticorrosion behaviour of mild steel treated with 2-((1H-indol-2-yl)thio)-6-amino-4-phenylpyridine-3,5-dicarbonitriles in a hydrochloric acid solution: Experimental and computational studies", *J. Mol. Liq.* ,vol. 283 , pp. 491–506, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.105>.
- [13] C. Bhan, M.A. Quraishi, A. Singh, "Investigation of diheteroaryl thioethers as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.*, pp. 1-14 ,2015, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.020>.
- [14] E.E. Oguzie, C.K. Enenebeaku, C.O. Akalezi, S.C. Okoro, A.A. Ayuk, E.N. Ejike, "Adsorption and corrosion-inhibiting effect of *Dacryodis edulis* extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media," *Journal of Colloid and Interface Science.*, vol. 349, pp.283-292, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.027>.
- [15] L. Toukal, M. Foudia, D. Haffar, N. Aliouane, M. Al-Noaimi, Y. Bellal, H. Elmsellem, Abdel-Rahman, "Monte Carlo simulation and electrochemical performance corrosion inhibition whid benzimidazole derivative for XC48 steel in 0.5 M H₂SO₄ and 1.0 M HCl solutions", *J.IndianChem.Soc.*, vol. 99, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100634>.
- [16] N.Z.N. Hashim, M.A.M. Kahar, K. Kassim, Z. Embong, E.H. Anouar, " Experimental and theoretical studies of azomethines derived from benzylamine as corrosion inhibitors of mild steel in 1 M HCl", *J. Mol. Struct.*, vol 1222, pp. 128899,2020.

- <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128899>.
- [17] V. Shenoy K, P.P. Venugopal, P.D. Reena Kumari, D. Chakraborty, "Anti-corrosion investigation of a new nitro veratraldehyde substituted imidazopyridine derivative Schiff base on mild steel surface in hydrochloric acid medium: Experimental, computational, surface morphological analysis", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 281, pp. 125855, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125855>.
- [18] P. Muthukrishnan, P. Prakash, B. Jeyaprabha, K. Shankar, "Stigmasterol extracted from *Ficus hispida* leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution", *Arab.J.Chem.*, vol. 12, pp.3345–3356, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.09.005>.
- [19] X.L. Li, B. Xie, J.S. Feng, C. Lai, X.X. Bai, T. Li, D.L. Zhang, W.Y. Mou, L. Wen, Y.T. Gu, "2-Pyridinecarboxaldehyde-based Schiff base as an effective corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium: Experimental and computational studies", *J. Mol. Liq.* vol.345, pp. 117032, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117032>.
- [20] I. Kaabi, T. Douadi, D. Daoud, S. Issaadi, L. Sibous, S. Chafaa, "Synthesis, characterization and anti-corrosion properties of two new Schiff bases derived from diamino diphenyl ether on carbon steel X48 in 1M HCl", *J. Adhes. Sci. Technol.* vol.35, pp. 559–589 , 2021. <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1816777>.
- [21] N. Zakiah, N. Hashim, M. Ashraf, M. Kahar, K. Kassim, Z. Embong, E. Hassane, "Experimental and theoretical studies of azomethines derived from benzylamine as corrosion inhibitors of mild steel in 1 M HCl," *Journal of Molecular Structure.*, vol. 1222, pp. 128899, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128899>.
- [22] P. Singh, D.S. Chauhan, S.S. Chauhan, G. Singh, M.A. Quraishi, "Chemically modified expired Dapsone drug as environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid useful for industrial pickling process", *J. Mol. Liq.* ,vol. 286, pp 110903 ,2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110903>.
- [23] Z.R. Farag, M.E. Moustapha, E.H. Anouar, G.M. Abd El-Hafeez, "The inhibition tendencies of novel hydrazide derivatives on the corrosion behavior of mild steel in hydrochloric acid solution", *J. Mater. Res. Technol.*, vol 16, pp. 1422–143, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.035>.
- [24] M. Prabakaran, S.H. Kim, K. Kalaiselvi, V. Hemapriya, I.M. Chung, "Highly efficient *Ligularia fischeri* green extract for the protection against corrosion of mild steel in acidic medium: Electrochemical and spectroscopic investigations", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*

- , vol. 59, pp. 553–562, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.08.023>.
- [25] M.K.& N.A. Husnu Gerengi, H. Ibrahim Ugras, Moses M. Solomon, Saviour A. Umoren, "Synergistic corrosion inhibition effect of 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium tetrafluoroborate and iodide ions for low carbon steel in HCl solution", *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol.30, pp.2383–2403, 2016. <https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1183407>.
- [26] A. Ech-chebab, M. Missioui, L. Guo, O. El Khouja, R. Lachhab, O. Kharbouch, M. Galai, M. Ouakki, A. Ejbouh, K. Dahmani, N. Dkhireche, M. Ebn Touhami, "Evaluation of quinoxaline-2(1H)-one, derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1.0 M acidic media: Electrochemistry, quantum calculations, dynamic simulations, and surface analysis", *Chem.Phys.Lett.*, vol.809, pp.140156, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.140156>.
- [27] H.U. Nwankwo, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, "Experimental, quantum chemical and molecular dynamic simulations studies on the corrosion inhibition of mild steel by some carbazole derivatives", *Sci. Rep.*, vol. 7, pp. 1–18, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02446-0>.
- [28] C. Boulechfar, H. Ferkous, S. Djellali, M.A. Amin, S. Boufas, A. Djedouani, A. Delimi, Y. Ben Amor, K. Kumar Yadav, B.H. Jeon, Y. Benguerba, "DFT/molecular scale, MD simulation and assessment of the eco-friendly anti-corrosion performance of a novel Schiff base on XC38 carbon steel in acidic medium", *J. Mol. Liq.*, vol. 344, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117874>.
- [29] L. Feng, H. Yang, F. Wang, "Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)₂ solution", *Electrochim. Acta.*, vol.58, pp.427–436, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.063>.
- [30] X. Li, S. Deng, H. Fu, T. Li, "Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0 M HCl", *Electrochim. Acta.*, vol. 54, pp. 4089–4098, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.084>.
- [31] R.I.Y. Koumya, M.K.A. Aityoub, A.A.A. Benyaich, "Inhibitory effect of Senecio anteuphorbium as green corrosion inhibitor for S300 steel", *Int. J. Ind. Chem.*, 2019. <https://doi.org/10.1007/s40090-019-0179-2>.
- [32] D. Kumar, B. Maiti, M.A. Quraishi, "Electrochemical and quantum chemical studies of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H) -ones as corrosion inhibitors for mild steel in

- hydrochloric acid solution", *Corros. Sci.*, vol. 52, pp. 3586–3598, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.030>.
- [33] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, "Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study", *Corros. Sci.*, vol. 94, pp. 21–37, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.025>.
- [34] M. Oubaaqa, M. Ouakki, M. Rbaa, A.S. Abousalem, M. Maatallah, F. Benhiba, A. Jarid, M. Ebn Touhami, A. Zarrouk, "Insight into the corrosion inhibition of new amino-acids as efficient inhibitors for mild steel in HCl solution: Experimental studies and theoretical calculations", *J. Mol. Liq.* vol. 334, pp. 116520, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116520>.
- [35] S. Boukazoula, D. Haffar, R. Bourzami, L. Toukal, V. Dorcet, "Synthesis, characterizations, crystal structure, inhibition effects and theoretical study of novel Schiff base on the corrosion of carbon steel in 1 M HCl", *J. Mol. Struct.*, vol. 1261, pp. 132852, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132852>.
- [36] K.A. Alamry, R. Aslam, A. Khan, M.A. Hussein, N.Y. Tashkandi, "Evaluation of corrosion inhibition performance of thiazolidine-2,4-diones and its amino derivative: Gravimetric, electrochemical, spectroscopic, and surface morphological studies", *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 159, pp. 178–197, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.12.061>.
- [37] A.Y. Musa, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, M.S. Takriff, L.T. Tien, "Synergistic effect of potassium iodide with phthalazone on the corrosion inhibition of mild steel in 1.0M HCl", *Corros. Sci.*, vol. 53, pp. 3672–3677, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.010>.
- [38] A.G. Kalkhambkar, S.K. Rajappa, "Effect of Schiff's bases on corrosion protection of mild steel in hydrochloric acid medium: Electrochemical, quantum chemical and surface characterization studies", *Chem. Eng. J. Adv.*, vol. 12, pp. 100407, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100407>.
- [39] S.M. Tawfik, "Alginate surfactant derivatives as an ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environments, *RSC Adv.*", vol. 5, pp. 104535–104550, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5ra20340f>.
- [40] D.K. Yadav, D.S. Chauhan, I. Ahamad, M.A. Quraishi, "RSC Advances adsorption and

- inhibition effect of oligomeric aniline", pp. 632–646, 2013.
<https://doi.org/10.1039/c2ra21697c>.
- [41] D.M. Gurudatt, K.N. Mohana, " Synthesis of New Pyridine Based 1 , 3 , 4-Oxadiazole Derivatives and their Corrosion Inhibition Performance on Mild Steel in 0 . 5 M Hydrochloric Acid",2014.
- [42] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, " Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of azomethine compounds at mild steel/hydrochloric acid interface",*J.Int.Meas.*,vol.94,pp.837–846,2016.
<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.09.027>.
- [43] A.Y. El-Etre, " Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root", *Mater. Chem. Phys.* ,vol. 108, pp. 278–282, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.037>.
- [44] I.B. Obot, A. Madhankumar, " Synergistic effect of iodide ion addition on the inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by 3-amino-2-methylbenzylalcohol", *Mater. Chem. Phys.* , vol. 177, pp 266–275. , 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.027>.
- [45] K. EL Mouaden, D.S. Chauhan, M.A. Quraishi, L. Bazzi, " Thiocarbohydrazide-crosslinked chitosan as a bioinspired corrosion inhibitor for protection of stainless steel in 3.5% NaCl, *Sustain*". *Chem. Pharm.*, vol. 15, pp. 100213 ,2020.
<https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100213>.
- [46] A.Y. El-Etre, " Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves", *J. Colloid Interface Sci.*,vol.314,pp.578–583,2007.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.077>.
- [47] N.H. Alharthi, M.A. El-Hashemy, W.M. Derafa, I.O. Althobaiti, H.A. Altaieb, " Corrosion inhibition of mild steel by highly stable polydentate schiff base derived from 1,3- propanediamine in aqueous acidic solution", *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 26, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101501>.
- [48] R. Solmaz, " Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid", *Corros. Sci.*, vol.52, pp. 3321–3330, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.001>.
- [49] H. Heydari, M. Talebian, Z. Salarvand, K. Raeissi, M. Bagheri, M.A. Golozar, "

- Comparison of two Schiff bases containing O-methyl and nitro substitutes for corrosion inhibiting of mild steel in 1 M HCl solution", *J. Mol. Liq.*, vol. 254, pp. 177–187, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.112>.
- [50] A. Mishra, C. Verma, H. Lgaz, V. Srivastava, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, " Synthesis, characterization and corrosion inhibition studies of N-phenyl-benzamides on the acidic corrosion of mild steel: Experimental and computational studies", *J. Mol. Liq.*, vol. 251, pp. 317–332, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.011>.
- [51] V. Srivastava, D.S. Chauhan, P.G. Joshi, V. Maruthapandian, A.A. Sorour, M.A. Quraishi, " PEG-Functionalized Chitosan: A Biological Macromolecule as a Novel Corrosion Inhibitor", *Chemistry Select.*, vol. 3, pp. 1990–1998, 2018. <https://doi.org/10.1002/slct.201701949>.
- [52] C.M. Reddy, B.D. Sanketi, S. Narendra Kumar, " Corrosion inhibition of mild steel by Capsicum annum fruit paste", *Perspect. Sci.*, vol. 8, pp. 603–605, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pisc.2016.06.033>.
- [53] A.A. Farag, M.A. Hegazy, " Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5M H₂SO₄", *Corros. Sci.*, vol. 74, pp. 168–177, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.039>.
- [54] M.K. Pavithra, T. V. Venkatesha, K. Vathsala, K.O. Nayana, " Synergistic effect of halide ions on improving corrosion inhibition behaviour of benisothiozole-3-piperazine hydrochloride on mild steel in 0.5M H₂SO₄ medium", *Corros. Sci.*, vol. 52, pp. 3811–3819, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.07.034>.
- [55] A. Ziouani, S. Atia, H. Hamani, T. Douadi, M. Al-noaimi, " Molecular dynamic simulation and experimental investigation on the synergistic mechanism and synergistic effect of (1Z) N [2 (methylthio) phenyl] 2oxopropanehydrazonoyl chloride" , *Journal of the Indian Chemical Society.*, vol. 100, pp. 100832, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100832>.
- [56] R. Solmaz, M.E. Mert, G. Karda, B. Yazici, M. Erb, " Adsorption and Corrosion Inhibition Effect of 1 , 1 ' -Thiocarbonyldiimidazole on Mild Steel in H₂SO₄ Solution and Synergistic Effect of Iodide Ion", vol. 24, 2008.
- [57] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, " Synergistic effect of iodide ions on inhibitive performance of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole during corrosion of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution", *J. Appl. Electrochem.*, vol. 39, pp. 1399–

- 1407 ,2009. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9810-9>.
- [58] H.M. Abd El-Lateef, M.M. Khalaf, " Synergistic inhibition effect of novel counterion-coupled surfactant based on rice bran oil and halide ion on the C-steel corrosion in molar sulphuric acid: Experimental and computational approaches", *J. Mol. Liq.*, vol. 331, pp. 115797 ,2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115797>.
- [59] N. Çalşkan, S. Bilgiç, " Effect of iodide ions on the synergistic inhibition of the corrosion of manganese-14 steel in acidic media", *Appl. Surf. Sci.*,vol. 153, pp. 28–133 ,2000. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00338-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00338-4).
- [60] M.C. Ismail, S. Yahya, P.B. Raja, " Antagonistic effect and performance of CO₂ corrosion inhibitors: Water chemistry and ionic response", *J. Mol. Liq.*,vol. 293, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111504>.
- [61] A.A. Abdulridha, M.A. Albo, H. Allah, Q. Sajjad, Y. Sert, H.E. Salman, A.A. Balakit, " Corrosion inhibition of carbon steel in 1M H₂SO₄ using new Azo Schiff compound: Electrochemical, gravimetric, adsorption, surface and,DFT studies, *J. Mol. Liq.*,2020. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113690>.
- [62] A. Singh, K.R. Ansari, I.H. Ali, Y. Lin, B. EL Ibrahim, L. Bazzi, " Combination of experimental, surface and computational insight into the corrosion inhibition of pyrimidine derivative onto Q235 steel in oilfield acidizing fluid under hydrodynamic condition", *J. Mol. Liq.*,vol. 353,pp. 118825 , 2022. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118825>.
- [63] A. Singh, K.R. Ansari, P. Bedi, T. Pramanik, I.H. Ali, Y. Lin, P. Banerjee, S. Zamindar, " Understanding xanthone derivatives as novel and efficient corrosion inhibitors for P110 steel in acidizing fluid: Experimental and theoretical studies", *J. Phys. Chem. Solids.*,vol. 172 ,pp. 111064, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2022.111064>.
- [64] S.K. Ahmed, W.B. Ali, A.A. Khadom, " Synthesis and investigations of heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid", *Int. J. Ind. Chem.* ,2019. <https://doi.org/10.1007/s40090-019-0181-8>.
- [65] L. Feng, S. Zhang, Y. Qiang, S. Xu, B. Tan, S. Chen, " The synergistic corrosion inhibition study of different chain lengths ionic liquids as green inhibitors for X70 steel in acidic medium", *Mater. Chem. Phys.*,vol. 215, pp. 229–241, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.054>.
- [66] A. Singh, K.R. Ansari, Y. Lin, I.H. Ali, S. Kaya, B. El Ibrahim, " Inhibitive performance

- of novel/eco-friendly pyrimidine derivative for Q235 steel protection in 15% HCl under hydrodynamic condition: Combination of experimental, surface and computational approach", *Mater. Today Commun.*, vol. 32, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104110>.
- [67] U. Eduok, E. Ohaeri, J. Szpunar, " Electrochemical and surface analyses of X70 steel corrosion in simulated acid pickling medium: Effect of poly (N-vinyl imidazole) grafted carboxymethyl chitosan additiv" e, *Electrochim. Acta.*, vol. 278 ,pp .302–312, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.060>.
- [68] A.Hichkife, A. Hinchliffe, " Modelling Molecular Structures", John Wiley & Sons, New York, 1994.).
- [69] G. Gece, " The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies", *Corros. Sci.*, vol. 50, pp. 2981–2992, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.043>.
- [70] M. Karelson, V.S. Lobanov, A.R. Katritzky, "Quantum-Chemical Descriptors in QSAR / QSPR Studies", *Chem. Rev.*,vol. 96, pp. 1027–1043, 1996.
- [71] E. STUPNISEK-LISAC, S. PODBRSEK, "Non-toxic organic zinc corrosion inhibitors in hydrochloric acid",*Journal of applied electrochemistry.*, vol. 24 , pp .779–784, 1994.
- [72] M.A. Quraishi, R. Sardar, " Corrosion inhibition of mild steel in acid solutions by some aromatic oxadiazoles",*Materials Chemistry and Physics.*, vol. 78, pp. 425–431 , 2002
- [73] M.Bouayed, H.RabaaA.Srhiri. A.Ben Bachir, L. Beuze, " Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium",*Corrosion Science* , vol.41, pp. 501-517, 1999.
- [74] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, " Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives".,vol.42, pp. 929–940, 2000.
- [75] L. Tang, X. Li, L. Li, G. Mu, G. Liu, "Interfacial behavior of 4- (2-pyridylazo) resorcin between steel and hydrochloric acid".,vol. 201, pp. 384–388 ,2006. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.132>.
- [76] M. Hosseini, S.F.L. Mertens, M. Ghorbani, M.R. Arshadi, "Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media", *Mater. Chem. Phys.*,vol. 78, pp. 800–808 , 2003. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00390-5](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00390-5).
- [77] N. C. SubramanyamU, B. S. Sheshadri and S. M. Mayanna, "Thioureaand substituted thiourea as corrosion inhibitors for aluminium sodium nitrite solution". ,*Corrosion Science*, vol. 34, no. 4, pp. 563-571, 1993.

- [78] Ira.N.Levine, quantum chemistry, pearson, 2008.
- [79] P.K. Fukui, Theory of Orientation and Stereoselection, Springer, Berlin, Heidelberg. ,vol 15/1,1970. <https://doi.org/10.1007/BFb00511>.
- [80] D.F. V Lewis, C. Ioannides, D. V Parke, "Interaction of a series of nitriles with the alcohol-inducible isoform of P450 : computer analysis of structure-activity relationships "Xenobiotica.,vol. 24, no. 5, pp. 401-408, 1994.
- [81] Z. Zhou, R.G. Parr, " Activation Hardness : New Index for Describing the Orientation of Electrophilic Aromatic Substitution", J. Am. Chem. Soc.,vol.112, pp. 5720-5724, 1990.
- [82] R.G. Pearson, "Absolute Electronegativity and Hardness: Applications to Organic Chemistry", J. Org. Chem.,vol.54, pp. 142.
- [83] Y. Bellal, S. Keraghel, F. Benghanem, T. Linda, G. Sigircik, B. Riadh, A. Ourari, "A new inhibitor for steel rebar corrosion in concrete: Electrochemical and theoretical studie"s, Int. J Electrochem. Sci., vol.13, pp. 7218–7245, 2018. <https://doi.org/10.20964/2018.07.91>.
- [84] O. Kikuchi, " Systematic QSAR Procedures with Quantum Chemical Descriptors", Quant. Struct.-Act. Relat.,vol. 6,pp. 179- 184 .
- [85] M. Elbelghiti, Y. Karzazi, A. Dafali, B. Hammouti, F. Bentiss, I.B. Obot, I. Bahadur, E.E. Ebenso, "Experimental , quantum chemical and Monte Carlo simulation studies of 3 , 5-disubstituted-4-amino-1 , 2 , 4-triazoles as corrosion inhibitors on mild steel in acidic medium", J. Mol. Liq.,vol.218,pp.281–293, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.076>.
- [86] P. Hohenberg, F.A. ,W. KonNt, F. " Inhomogeneous"Electron gas",Physical review ,Vol. 136, no 3B,1964.
- [87] M.E. Belghiti, Y. Karzazi, A. Dafali, I.B. Obot, E.E. Ebenso, K.M. Emran, I. Bahadur, B. Hammouti, F. Bentiss, "Anti-corrosive properties of 4-amino-3,5-bis(disubstituted)-1,2,4-triazole derivatives on mild steel corrosion in 2 M H₃PO₄ solution: Experimental and theoretical studies", J. Mol. Liq.,vol.216, pp. 874–886, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.093>.
- [88] S. Hadisaputra, A.A. Purwoko, L.R.T. Savalas, N. Prasetyo, E. Yuanita, S. Hamdiani, "Quantum chemical and monte carlo simulation studies on inhibition performance of caffeine and its derivatives against corrosion of copper", Coatings., vol. 10 , pp .1–17,2020. <https://doi.org/10.3390/coatings10111086>.

- [89] K.F. Khaled, "Applied Surface Science Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5 M H₂SO₄", *Applied Surface Science*, vol.255, pp.1811-1818, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.06.030>.
- [90] L. Toukal, S. Keraghel, F. Benghanem, A. Ourari, "Electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies of synthesized benzimidazole derivative as an eco-friendly corrosion inhibitor for XC52 steel in hydrochloric acid", *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, pp. 951-971, 2018. <https://doi.org/10.20964/2018.01.43>.
- [91] C.G. and V. BuD, "Quantum-mechanically calculated properties for the development of quantitative structure activity relationships (QSAR'S). pKA-value of phenols and aromatic and aliphatic carboxylic acids." *Chemosphere*, vol. 19, pp. 1595–1609, 1989.
- [92] G. Bereket, E. Hür, C. Öretir, "Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium," *Journal of Molecular Structure*, vol. 578, pp. 79–88, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(01\)00684-4](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(01)00684-4).
- [93] M. Şahin, G. Gece, F. Karcı, S. Bilgiç, "Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium", *J. Appl. Electrochem.*, vol.38, pp.809-815, 2008, <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9517-3>.
- [94] M.A. Hegazy, A.M. Badawi, S.S.A. El, W.M. Kamel, "Corrosion inhibition of carbon steel using novel N - (2- (2-mercaptoacetoxy) ethyl) - N , N -dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling", *Corros. Sci.*, vol. 69, pp.110-122, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.031>.
- [95] K.R. Ansari, M.A. Quraishi, A. Singh, "Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by some pyridine derivatives: An experimental and quantum chemical study", *J. Ind. Eng. Chem.* vol. 25, pp. 89-98, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.017>.
- [96] A. Dutta, S.K. Saha, P. Banerjee, D. Sukul, Correlating electronic structure with corrosion inhibition potentiality of some bis-benzimidazole derivatives for mild steel in hydrochloric acid: Combined experimental and theoretical studies, *Corros. Sci.*; vol. 98 pp. 541–550, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.065>.
- [97] J. Haque, C. Verma, V. Srivastava, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, "Experimental and quantum chemical studies of functionalized tetrahydropyridines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid", *Results Phys.*, vol.9 , pp. 1481-1493, 2018,

- <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.069>.
- [98] M.A. Quraishi, D.S. Chauhan, V.S. Saji, "Heterocyclic organic corrosion inhibitors, principles and applications" Elsevier, 2020, <https://doi.org/10.1016/c2018-0-04237-1>.
- [99] J. Haque, K.R. Ansari, V. Srivastava, M.A. Quraishi, I.B. Obot, "Pyrimidine derivatives as novel acidizing corrosion inhibitors for N80 steel useful for petroleum industry: A combined experimental and theoretical approach", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 49, pp. 176-188, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.025>.
- [100] A. Alamiery, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, M.S. Takriff, "The synergistic role of azomethine group and triazole ring at improving the anti-corrosive performance of 2-amino-4-phenylthiazole, South African" *J. Chem. Eng.*, vol.38, pp. 41–53, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.07.003>.
- [101] D. Daoud, H. Hamani, T. Douadi, "Novel heterocyclic quinoline derivatives as green environmental corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution: experimental and theoretical investigation", *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 35, pp. 2319–2345, 2021, <https://doi.org/10.1080/01694243.2021.1885923>.
- [102] M. Murmu, S.K. Saha, N.C. Murmu, P. Banerjee, "Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study", *Corros. Sci.*, vol. 146, pp. 134–151, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.002>.
- [103] H. Hamani, D. Daoud, S. Benabid, T. Douadi, "Electrochemical, density functional theory (DFT) and molecular dynamic (MD) simulations studies of synthesized three new Schiff bases as corrosion inhibitors on mild steel in the acidic environment", *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 99, pp.100492, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100492>.

CHAPITRE IV
Resultats et discussions :
inhibiteur (SB)

Ce chapitre aborde, dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation d'un nouveau composé azométhine, à savoir ((1Z)-N, (2-phenylthio)phenyl), N', [2-(phenoxyphenyl)]-2-oxopropanehydrazonamide (SB).

Ensuite, pour évaluer les performances d'inhibition, nous avons mené une étude expérimentale sur l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 en milieu acide par ce composé azométhine. Différentes techniques ont été utilisées, notamment les mesures de perte de poids (gravimétrie) et les méthodes électrochimiques, incluant les courbes de polarisation potentiodynamique (PDP) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Par ailleurs, des données obtenues par des méthodes d'analyse de la surface de l'acier, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM), ont été utilisées pour compléter les résultats de ces techniques.

Enfin, une étude théorique de la structure et de la réactivité chimique du composé (SB) synthétisé a été réalisée en déterminant certaines de ses propriétés caractéristiques.

IV Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice du ((1Z) -N, (2-phenylthio) phenyl), N', [2-(phenoxyphenyl)] -2-oxopropanehydrazonamide) (SB) Vis-à-vis la corrosion du l'acier XC48 en milieu HCl 1M

IV.1. Synthèse et caractérisation du compose : ((1Z) -N, (2-phenylthio) phenyl), N', [2-(phenoxyphenyl)] -2-oxopropanehydrazonamide) (SB)

IV.1.1. Synthèse de SB.

L'inhibiteur (SB) étudié a été synthétisé par Mr Al Noaimi et coll. selon la procédure ci-dessous :

À une solution de chlorure de (1Z) -2-oxo-N-(2-phénoxyphényl) propanehydrazonoyle (20 mmol) dans 10,0 ml d'éthanol absolu, de la 2-phénoxyaniline (20 mmol) et de la triéthylamine (2,02 g, 20 mmol) ont été ajoutées. Le mélange a été chauffé au reflux pendant 2 h, le solide s'est formé lors du refroidissement à température ambiante. Puis il a été recristallisé dans l'éthanol. Le solide jaune obtenu, sa formule moléculaire est $C_{27}H_{23}N_3O_2S$ avec une masse molaire de $M = 453.56 \text{ g. mol}^{-1}$ pour un rendement de (76 %) sa température de fusion est (216°C).

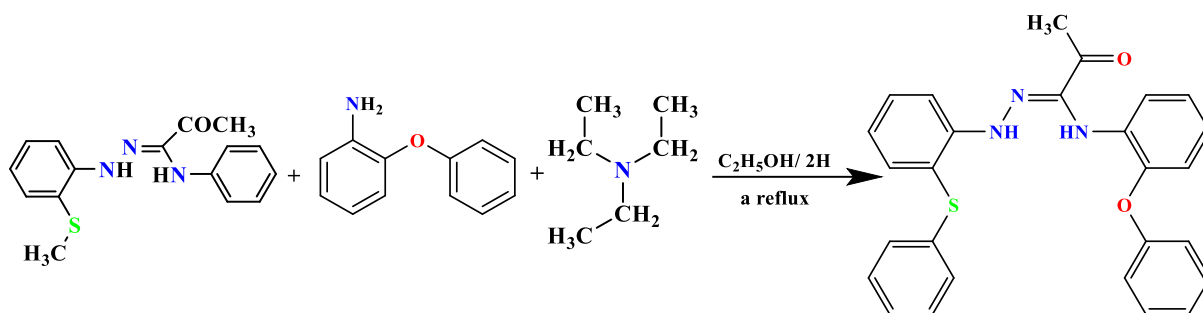


Schéma IV. 1: Procédure de la synthèse du composé (SB).

IV.1.2. Caractérisation spectroscopique du composé SB.

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

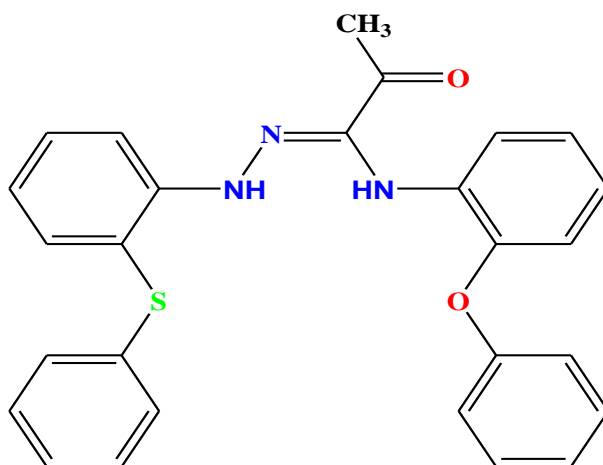


Figure IV. 1: ((1Z)-N, (2-phenylthio) phenyl), N', [2-(phenoxyphenyl)]-2-oxopropanehydrazonamide

IV.1.2.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (^1H RMN).

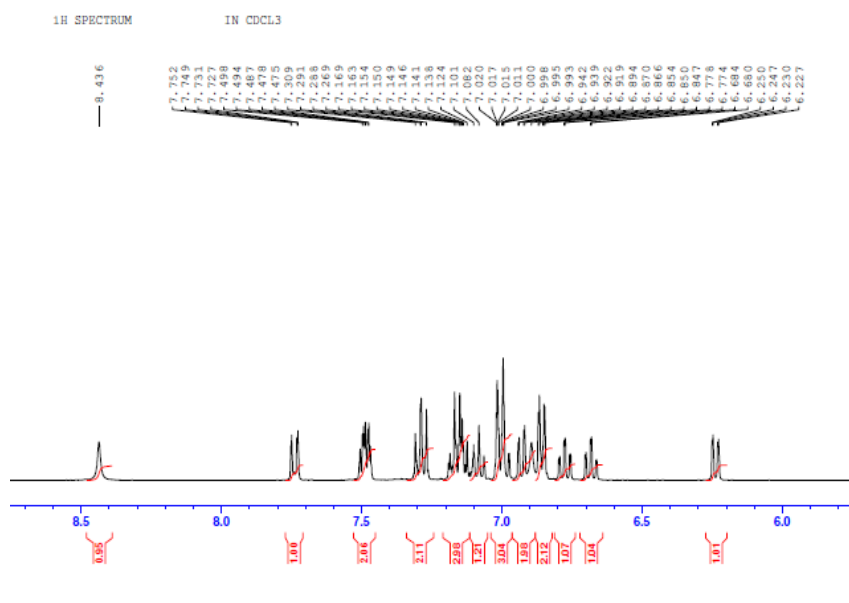


Figure IV. 2: Spectre RMN ^1H de (SB).

L'analyse par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) de la nouvelle molécule base de Schiff est illustré sur les **Figures IV.2**. Le spectre montre les protons N-H sous forme d'un singulet a 8.4 ppm. Les multiplets attribués aux protons aromatiques se sont révélés entre 6 et 8.5ppm, Les protons attribués au CH_3 apparaissent à 2,6 ppm.

IV.1.2.2. Spectroscopie Infra rouge (IR)

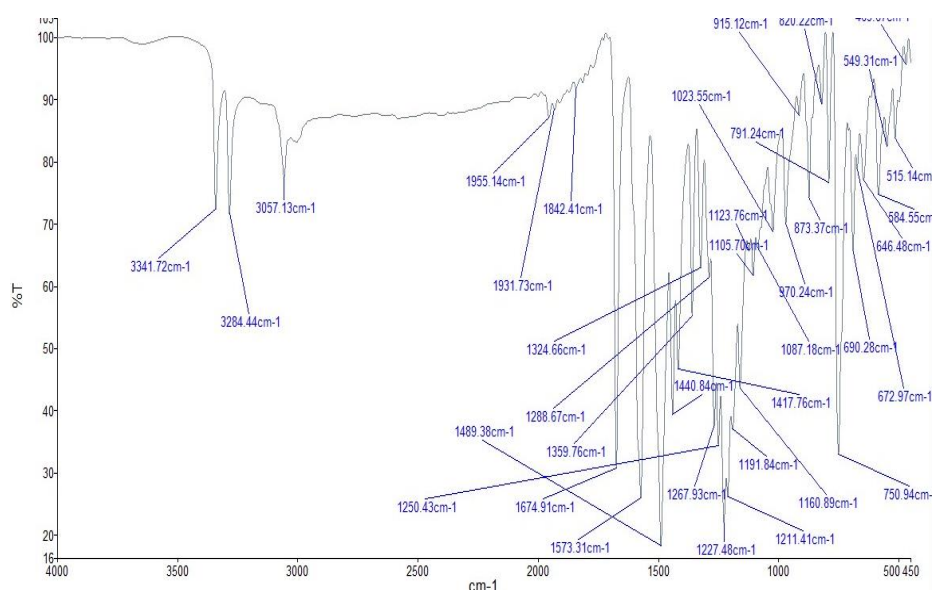


Figure IV. 3: Spectre IR du SB.

Le spectre IR de la molecule (SB) est présenté sur la **Figure IV.3**. Le spectre IR montre une bande à 3341 cm^{-1} attribuée à la vibration à N-H. De même, la bande à 3284 cm^{-1} est attribuée à la liaison =CH, à 3057 cm^{-1} apparaissent la bande assignée aux vibrations (C-H), C=O à 1674 cm^{-1} , C=C et C=N à 1573 cm^{-1}

IV.1.2.3. Spectroscopie UV-Vis

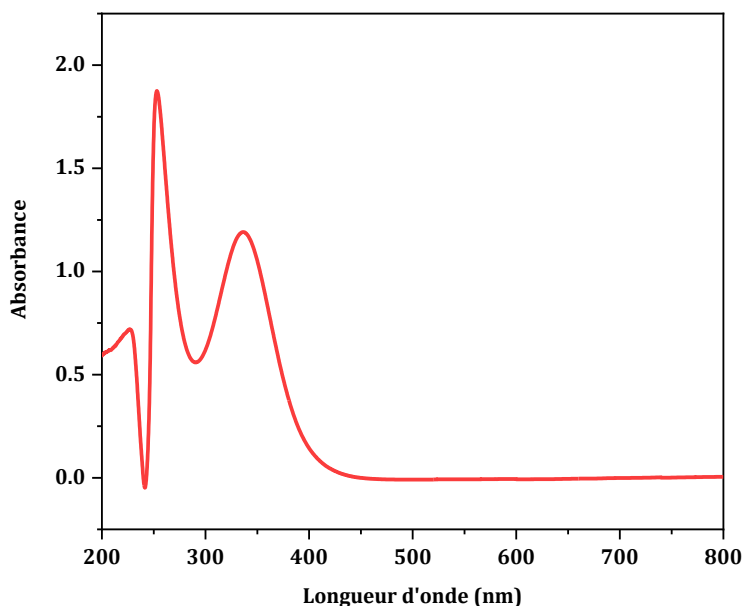


Figure IV. 4: Spectre UV-vis du SB.

Le spectre d'absorption du composé synthétisé (SB) montre deux bandes dans le domaine ultraviolet, la première à 254 nm est attribuée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des cycles aromatiques et la deuxième à 340 nm correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$ due au groupement azométhine

IV.2. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X48 en milieu acide par le SB.

IV.2.1. Etude gravimétrique.

IV.2.1.1. Effet de la concentration.

Afin de déterminer si le SB est efficace ou non en tant qu'inhibiteur de corrosion, un examen approfondi a été effectué au cours duquel des échantillons d'acier XC48 ont été exposés à différentes doses d'inhibiteur. Les études ont été réalisées à une température ambiante pendant une durée d'immersion de 24h dans une solution HCl 1M

La valeur de l'efficacité inhibitrice calculée selon **Eq IV.1** est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

$$E_G(\%) = \frac{V_{corr} - V_{corr(inh)}}{V_{corr}} \times 100 \quad \text{Eq IV. 1}$$

Le **Tableau IV.1** regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et de l'efficacité inhibitrice ($E_G\%$) pour différentes concentrations de SB en milieu HCl 1M.

Tableau IV. 1: Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de SB pour la corrosion de l'acier après 24h d'immersion dans HCl 1M.

<i>Inhibiteur</i>	$C_{inh} (M)$	$\Delta m (mg)$	$V_{corr} (mg/cm^3.h)$	$E_G (\%)$
SB	1×10^{-6}	357,5	0,83	58,08
	5×10^{-6}	340,4	0,79	60,10
	1×10^{-5}	231,3	0,54	72,72
	5×10^{-5}	196,7	0,46	76,76
	1×10^{-4}	147,9	0,34	82,82
	5×10^{-4}	120,2	0,28	85,85
	1×10^{-3}	61,5	0,14	92,92

Le **Tableau IV.1** montre que les mesures de perte de poids effectuées au cours de cette enquête ont révélé une association statistiquement significative entre la concentration d'inhibiteur et la vitesse de corrosion de l'acier XC48. Il y avait une diminution perceptible du taux de corrosion qui se produisait à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmentait. Comme nous pouvons remarquer d'après la **Figure IV.5** à des concentrations faibles, l'efficacité E_G (%) affiche des valeurs basses, puis elle augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur SB jusqu'à atteindre 92,92 % en présence d'une concentration de 10^{-3} M. Cette observation suggère vivement que lorsque les concentrations d'inhibiteur sont basses, l'adsorption des molécules d'inhibiteur peut être insuffisante pour former une barrière complète et continue sur la surface de l'acier XC48. À mesure que la concentration d'inhibiteur augmente, un plus grand nombre de molécules d'inhibiteur s'adsorbent sur la surface métallique, ce qui conduit à la formation d'une barrière protectrice plus dense et plus efficace [2,3].

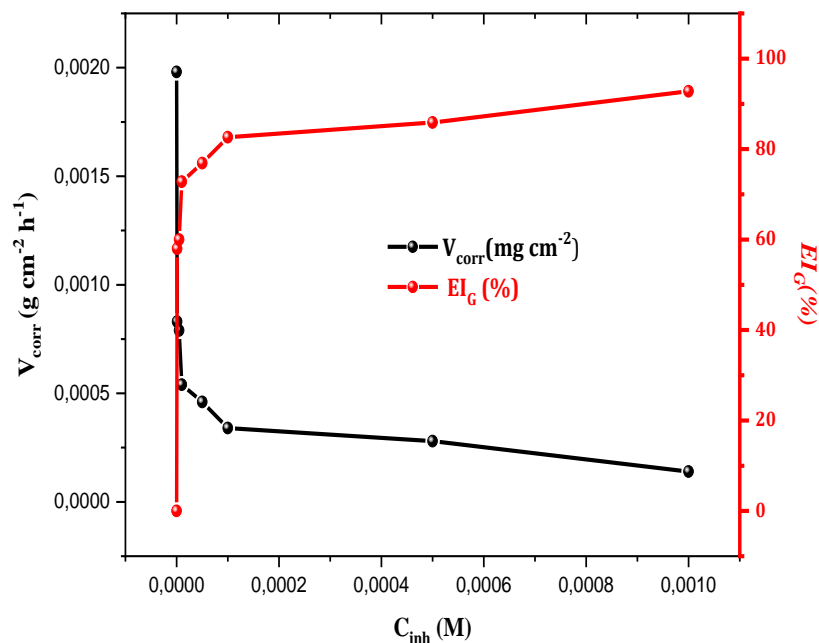


Figure IV. 5: Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en inhibiteur SB.

IV.2.1.2. Effet de temps d'immersion.

Pour évaluer la durabilité du comportement de l'inhibiteur SB, une expérience a été menée en immergeant l'acier XC48 sur une période prolongée de 72h, la perte de poids a été mesurée. Les **Figure IV.6** et **IV.7** présentent l'impact du temps d'immersion (2 à 72 h) sur l'efficacité inhibitrice du SB à 25°C, à la fois sans et avec la concentration optimale de l'inhibiteur (10^{-3} M) dans 1 M de HCl. Les résultats indiquent une amélioration des performances d'inhibition avec l'augmentation du temps d'immersion, commençant de 18,13 % à 2 heures et atteignant un pic de 92,92 % à 24 heures. Cela suggère une adsorption significative de la molécule étudiée sur la surface métallique. L'efficacité de l'inhibition culmine entre 2 et 6 heures, montrant une augmentation de 54.43 % en six heures. Cependant, au-delà de 6 heures, l'accélération de l'efficacité de l'inhibition diminue légèrement, surtout entre 12 et 24 heures, ou l'efficacité augmenter seulement 6.33 % dans cette dernière période. L'activité inhibitrice diminue après 24 heures, pour atteindre 69,72 % à 48 heures et 23.64 % après 72 heures d'immersion. La diminution de l'activité inhibitrice après 48 heures d'immersion pourrait être attribuée à la rupture du film inhibiteur [4].

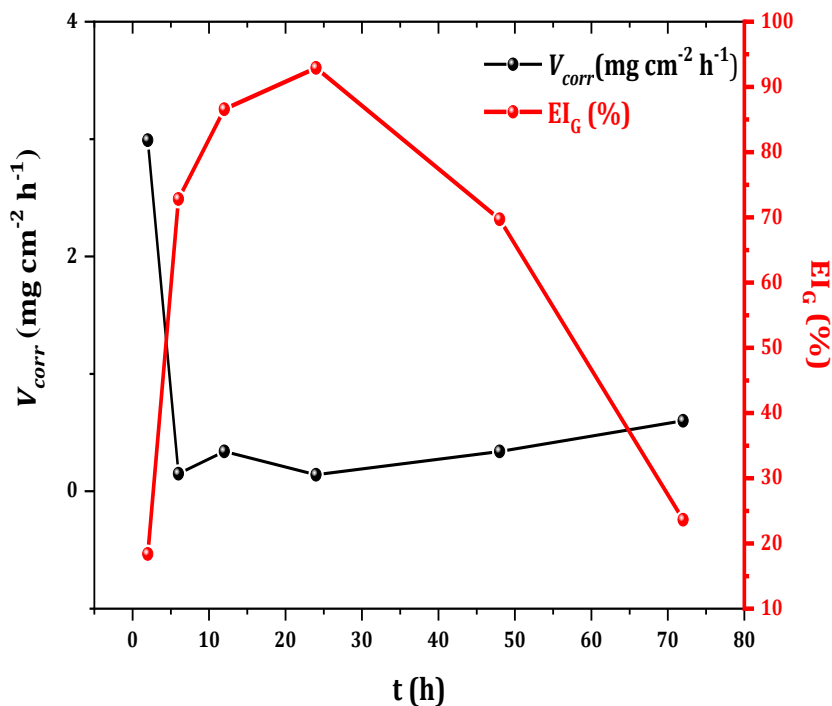


Figure IV. 6: Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice de SB en fonction du temps d'immersion dans HCl 1M.

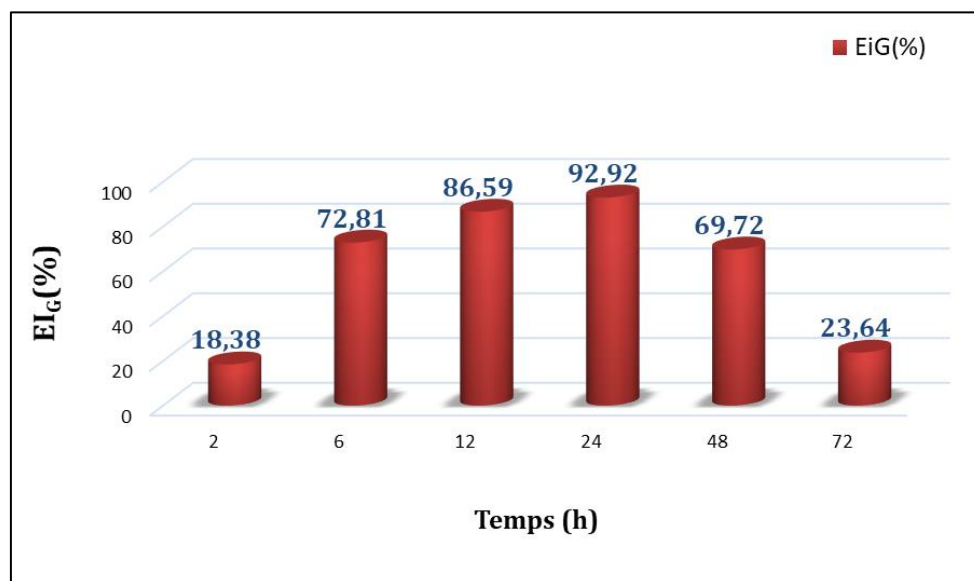


Figure IV. 7: Histogramme de la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps.

IV.2.2. Mesures électrochimiques

IV.2.2.1. Potentiel a circuit ouvert (PCO).

La modification du potentiel libre lors d'un essai de corrosion est la première indication de l'étendue de la dégradation lors de l'immersion du métal dans un environnement agressif.

La **Figure IV.8** montre l'évolution du potentiel du circuit ouvert lors de l'immersion de l'acier XC48 dans la solution agressive contenant différentes quantités d'inhibiteur. Les courbes obtenues sont comparées à une courbe de référence réalisée dans la solution d'inhibiteur libre (HCl 1M).

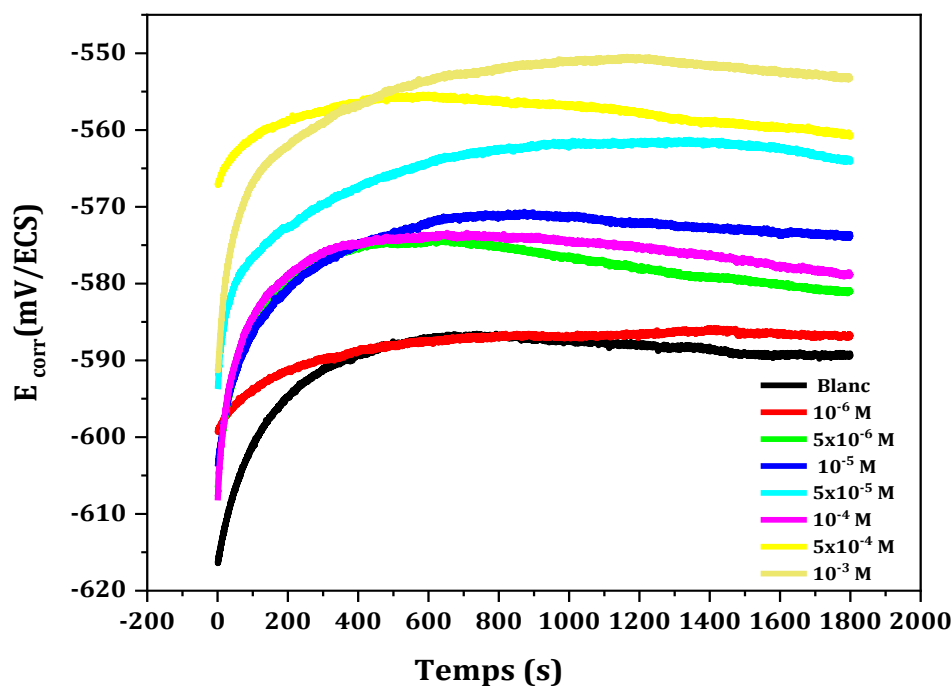


Figure IV.8: Courbes de potentiel de circuit ouvert en fonction du temps d'immersion pour l'acier XC48 en l'absence et en présence de différentes concentrations du SB en milieu HCl 1M à température ambiante.

Il semble que le potentiel de corrosion (E_{pco}) en présence de l'inhibiteur démarre à des valeurs plus nobles par rapport à son absence. Cela suggère que l'inhibiteur a un effet protecteur notable sur le métal [5].

En revanche, lorsque l'inhibiteur étudié SB est introduit dans le milieu agressif, les potentiels de circuit ouvert (E_{pco}) ont tendance à se stabiliser plus rapidement et à atteindre l'état stationnaire après 200-300s secondes d'immersion. De plus, à mesure que la concentration de SB augmente, on observe une évolution du potentiel d'immersion qui se stabilise vers des valeurs plus positives. Cela peut indiquer que notre inhibiteur est capable de ralentir les réactions qui ont lieu à la surface de l'acier XC48, en particulier l'oxydation du fer et la réduction des ions hydrogène dans la solution d'acide chlorhydrique [6,7].

IV.2.2.2. Résultats de l'impédancemétrie (SIE).

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée pour élucider d'avantage l'adsorption des molécules d'inhibiteur (SB) étudiée sur la surface de l'acier XC48 lors des réactions de corrosion électrochimique se produisant à l'interface métal/électrolyte [8].

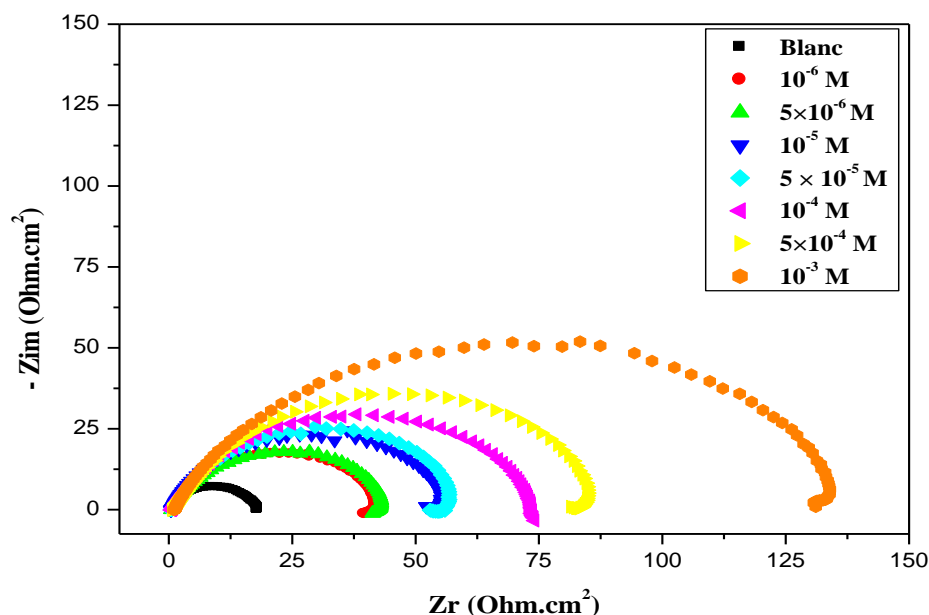


Figure IV. 9: Diagrammes de Nyquist de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M à différentes concentrations de l'inhibiteurs SB à température ambiante.

Les spectres d'impédance de la corrosion de l'acier XC48 dans 1 M HCl en l'absence et en présence de différentes concentrations de SB et le circuit équivalent sont présentés respectivement sur les **Figure IV.9** et **IV.10**.

Dans la solution d'acide chlorhydrique 1M, l'ajout de différentes concentrations de SB n'a entraîné aucune modification des formes des demi cercles, ce qui suggère que l'ajout de l'inhibiteur étudié n'affecte pas le mécanisme de corrosion de l'acier XC48.

Les tracés de Nyquist révèlent un seul demi-cercle déprimé avec une grande boucle capacitive à basse fréquence, tandis que les tracés de Bode montrent une seule constante de temps. Cela signifie que la corrosion de l'acier XC48 dans les conditions examinées est régulée par un seul mécanisme de transfert de charge. La dépression des demi-cercles de Nyquist est une caractéristique fréquente des électrodes solides et est communément appelée dispersion de fréquence en raison de l'inhomogénéité ou de la rugosité de la surface de l'électrode [8].

Le circuit électrique équivalent représentatif de l'interface formée par le métal et les molécules adsorbées de SB est schématisé sur la **Figure IV.10**.

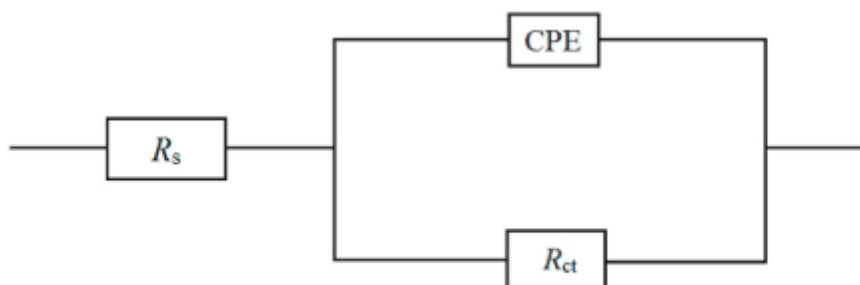


Figure IV. 10: Circuit équivalent à la corrosion de l'acier au carbone dans 1 M HCl en présence et en absence d'inhibiteur (SB).

Des observations tirées du **Tableau IV.2** indiquent que la valeur de C_{dc} pour les solutions non inhibées était supérieure à celle des solutions inhibées, suggérant ainsi que les molécules de SB, caractérisées par une constante diélectrique plus faible, se sont adsorbées à l'interface acier XC48/solution en remplaçant les molécules d'eau préalablement adsorbées [8]. Cette adsorption conduit à la formation d'un film protecteur composé de molécules inhibitrices adsorbées, lequel inhibe la corrosion électrochimique de l'acier XC48 dans la solution acide. L'épaisseur de ce film protecteur (δ_{org}) des inhibiteurs peut être corrélée avec le C_{dc} par l'équation suivante

$$C_{dc} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\delta_{org}} S \quad \text{Eq IV. 2}$$

où δ_{org} est l'épaisseur du film, S est la surface de l'électrode, ϵ_0 est la permittivité de l'air et ϵ_r est la constant diélectrique local [9].

Les données présentée dans le **Tableau IV.2** montrent clairement que les valeurs de R_{tc} ont considérablement augmentée pour les différentes concentrations de SB étudiées. Cette augmentation des valeurs R_{tc} est également attribuée à la formation d'un film protecteur des molécules SB à l'interface métal/solution [10].

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charge est selon la relation [11].

$$E_{SIE}(\%) = \frac{R_{tc_0}^{-1} - R_{tc}^{-1}}{R_{tc_0}^{-1}} \times 100 \quad \text{Eq IV. 3}$$

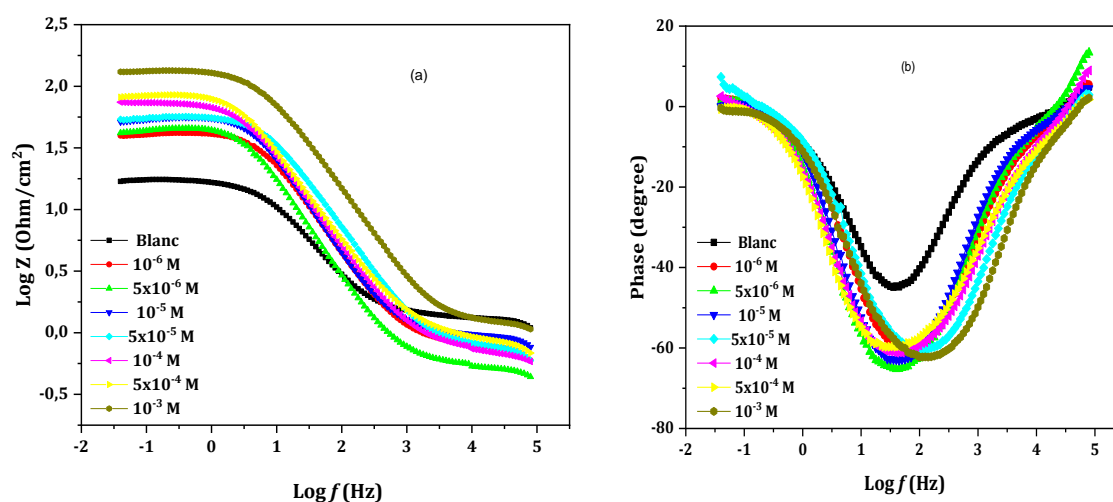
Où $R_{tc_0}^{-1}$ et R_{tc}^{-1} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges sans et avec addition d'inhibiteur.

Comme le montre le **Tableau IV.2** l'efficacité inhibitrice $E_{SIE}(\%)$, augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 87,40 % pour la concentration de 10^{-3} M.

Tableau IV. 2: Paramètres SIE pour la corrosion de l'acier XC48 dans une solution de HCl 1M avec et sans concentrations variables de l'inhibiteur SB à température ambiante.

Inhibiteur	C_{inh} (M)	R_s (Ω cm ²)	R_{tc} (Ω cm ²)	C_d (μ F cm ⁻²)	E_{SIE} (%)
SB	1×10^{-6}	0,695	41,90	346,9	58,54
	5×10^{-6}	0,747	44,39	638,1	60,87
	1×10^{-5}	0,691	56,34	502,8	69,17
	5×10^{-5}	0,890	59,38	750,4	70,75
	1×10^{-4}	0,962	73,04	610	76,22
	5×10^{-4}	1,219	88,50	568,2	80,37
	1×10^{-3}	1,283	137,9	182,3	87,40

Les tracés de Bode du système actuel sont présentés sur la **Figure IV.11**.

**Figure IV. 11:** Diagrammes de Bode (a) et de l'angle de phase (b) de la corrosion de l'acier XC48 dans HCl 1M avant et après addition de différentes concentrations de l'inhibiteur SB.

La **Figure IV.11** représente les traces de bode et de phase d'angle pour l'acier XC48 en présence et en absence de diverses concentrations d'inhibiteur SB dans 1 M de HCl. La **Figure IV.11** a démontré que l'augmentation de la quantité de molécules inhibitrices entraînait un décalage d'angle de phase défini. Le changement d'angle de phase peut être lié à un changement dans la microstructure à l'interface métal-solution, qui est principalement provoqué par la création d'une couche protectrice sur la surface de l'acier XC48. En conséquence, une plus grande couverture de surface entraîne un plus grand déphasage [12,13].

IV.2.2.3. Résultats de la polarisation potentiodynamique.

Une illustration des courbes PDP pour une électrode d'acier dans une solution 1M d'acide chlorhydrique non inhibée et inhibée par la présence de SB à différentes concentrations peut être trouvée dans la figure ci-dessous.

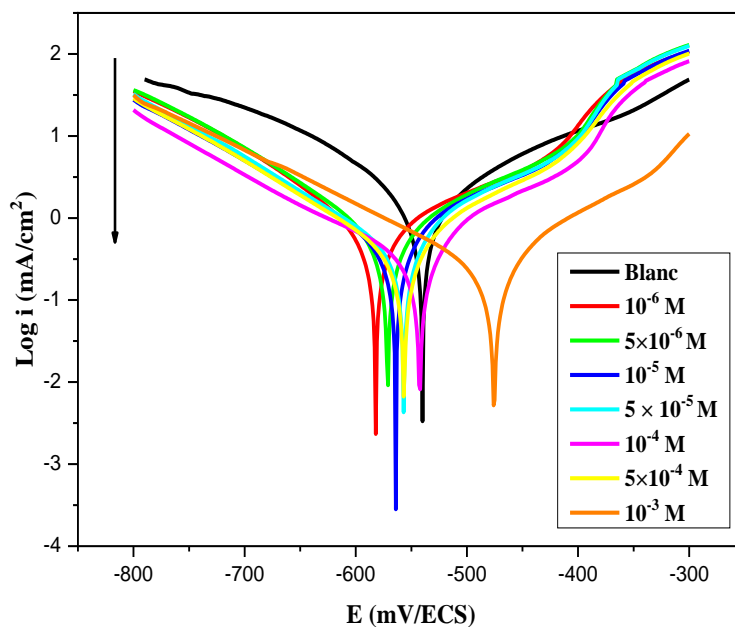


Figure IV. 12: Courbes de polarisation de l'acier XC48 dans la solution HCl 1M sans et avec l'addition de différentes concentrations en inhibiteur SB.

Les caractéristiques essentielles requises à partir des courbes présentées dans la **Figure IV.12** sont résumées dans le **Tableau IV.3**. Ces caractéristiques incluent les paramètres électrochimiques tel quel les pentes de Tafel (β_a et β_c), le potentiel E_{corr} et la densité de courant i_{corr} .

L'efficacité d'inhibition E_p (%) pour chaque concentration de l'inhibiteur testé est calculée sur la base des caractéristiques de la densité de courant i_{corr} conformément aux formules suivantes :

$$E_p(\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \times 100 \quad \text{Eq IV. 4}$$

Où i_{corr} et $i_{corr(inh)}$ sont les valeurs des densités de courants de corrosion sans et avec inhibiteur, respectivement.

Les données du **Tableau IV.3** révèlent que l'efficacité E_p (%) augmente à mesure que la concentration du SB augmente, culminant à 86.96 % à 10^{-3} M. Cette efficacité suggère que SB est un inhibiteur de corrosion efficace pour l'acier XC48 [14,15].

L'étude a révélé que l'ajout d'inhibiteur SB a la solution HCl diminuait les niveaux de i_{corr} par rapport à celui du blanc. i_{corr} a chuté avec l'augmentation des concentrations de SB, accompagnée d'une légère modification de E_{corr} ou le décalage le plus élevé par rapport au potentiel blanc est d'une valeur de 79 mV à 10^{-3} M. Ceci suggère que le SB est un inhibiteur de corrosion de type mixte avec prédominance cathodique tout en empêchant à la fois la dissolution anodique de l'acier XC48 et le dégagement cathodique d'hydrogène gazeux [16].

Tableau IV. 3: Les valeurs de polarisation potentiodynamique de la corrosion de l'acier XC48 dans 1 M HCl à température ambiante en l'absence et en présence d'inhibiteur SB.

C_{inh} (M)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	θ	E_P (%)
Blanc	554	127,8	160,8	1,672	-	-
1×10⁻⁶	582	106	146,2	0,583	0,651	65,13
5×10⁻⁶	571	105,8	116,5	0,492	0,705	70,57
1×10⁻⁵	564	121,6	89,6	0,389	0,767	76,73
5×10⁻⁵	556	120	78,2	0,354	0,788	78,83
1×10⁻⁴	542	156,7	84,4	0,296	0,823	82,30
5×10⁻⁴	556	104,4	77	0,273	0,836	83,67
1×10⁻³	475	149	96,1	0,218	0,869	86,96

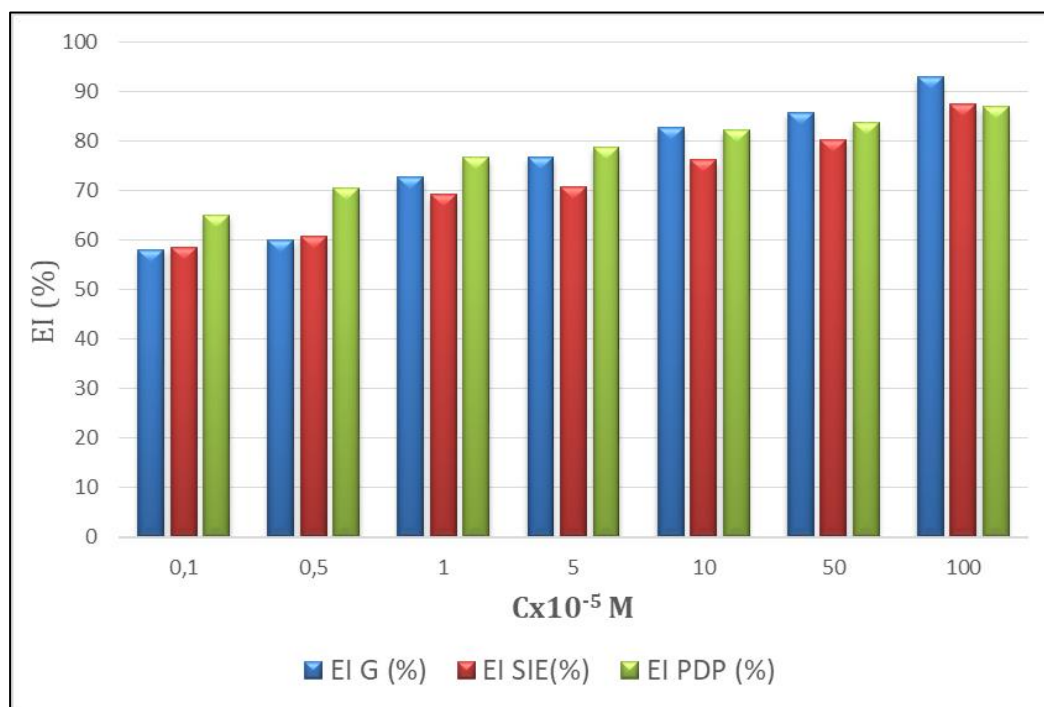


Figure IV. 13: Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de SB dans HCl 1M obtenue par les trois méthodes d'études.

La Figure IV.13 montre que les résultats obtenus par gravimétrie, SIE et PDP étaient cohérents et concordaient bien les uns avec les autres.

IV.2.3. Isotherme d'adsorption

Dans cette étude, certaines isothermes d'adsorption comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été vérifiées pour trouver l'isotherme d'adsorption adéquate (Figure IV.14, IV.15 et IV.16). Selon ces isothermes, θ est lié à la concentration en inhibiteur (C_{inh}) par les équations IV.5, IV.6 et IV.7 .

$$\exp(-2\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad \text{Isotherme Temkin} \quad \text{Eq IV. 5}$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad \text{Isotherme Frumkin} \quad \text{Eq IV. 6}$$

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Isotherme Langmuir} \quad \text{Eq IV. 7}$$

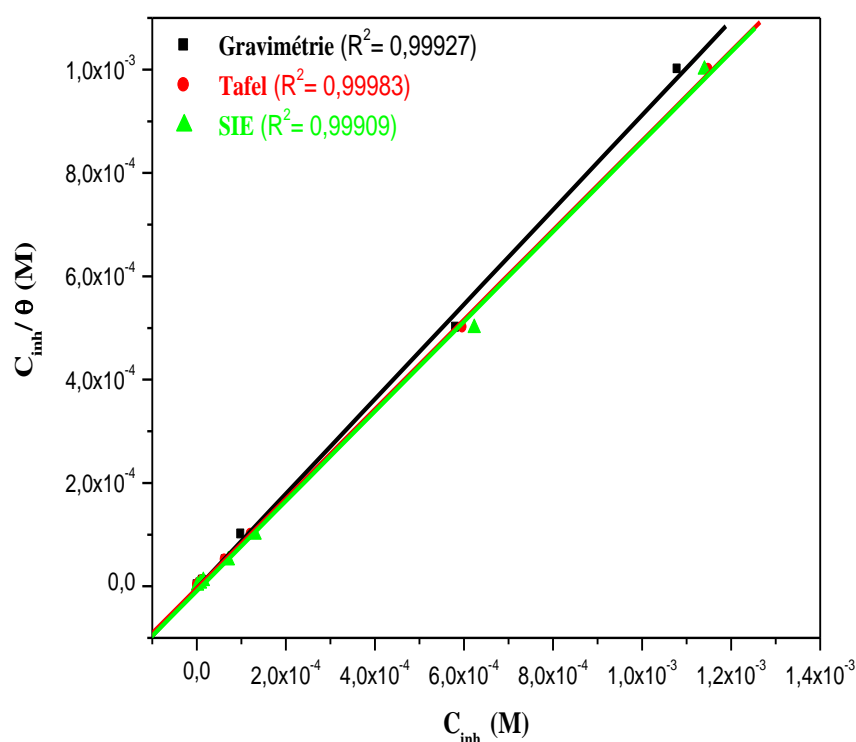


Figure IV. 14: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier XC48 à différentes concentrations de SB par trois méthodes

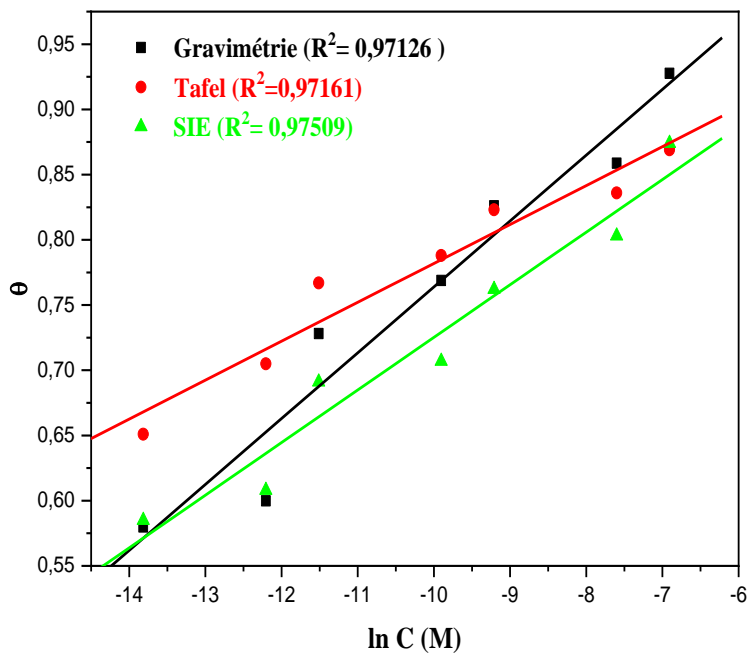


Figure IV. 15: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier XC48 à différentes concentrations de SB par trois méthodes.

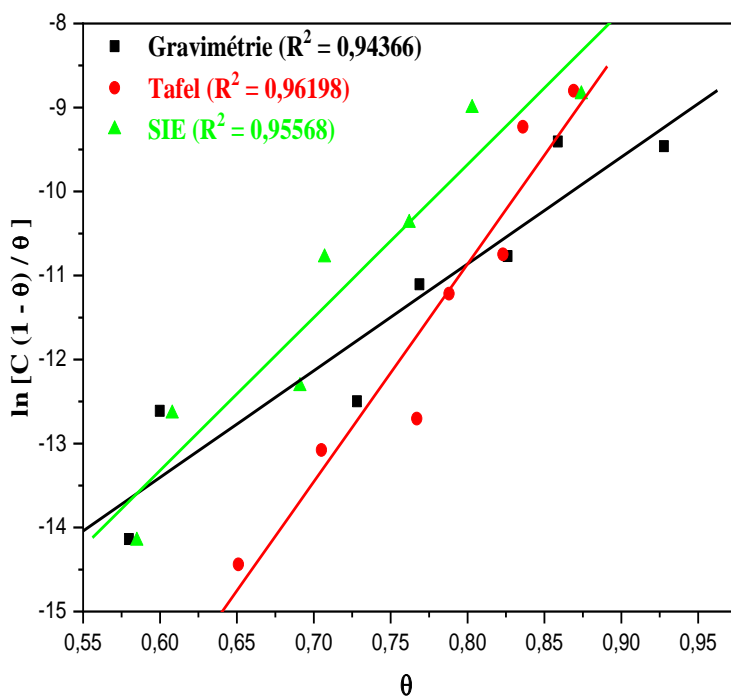


Figure IV. 16: Isotherme d'adsorption de Frumkin de l'acier XC48 à différentes concentrations de SB par trois méthodes.

D'après les **Figures IV.14, IV.15 et IV.16**, on constate que la seule droite linéaire est le tracé de $\frac{C_{inh}}{\theta} = f(C_{inh})$ (**Figure IV.14**) présentant ainsi un coefficient de corrélation proche de 1. Cela signifie que l'adsorption de l'inhibiteur SB sur la surface de l'acier dans HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle d'adsorption suppose l'existence d'un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée, qu'il n'y a pas d'interactions entre les particules adsorbées [17], et que l'énergie d'adsorption est considérée comme constante.

Il est possible de déterminer le coefficient d'adsorption, noté K_{ads} , en calculant les ordonnées à l'origine de l'équation C_{inh}/θ Vs C_{inh} dans l'équation **Eq IV.7**.

Les valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) sont calculées par 1 équations **Eq IV.8**.

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad \text{Eq IV. 8}$$

R : Constante des gaz parfaits

T : la température absolue

55,5 : La concentration des molécules d'eau déplacées par les molécules d'inhibiteur dans la solution (mole. L⁻¹).

Tableau IV. 4: Paramètres thermodynamiques d'adsorption du SB sur l'acier XC48 dans HCl 1 M à température ambiante.

Inhibiteur	méthode	Pente	R ²	$K_{ads} \times 10^6$ (M ⁻¹)	$-\Delta G_{ads}$ (Kj.mol ⁻¹)
SB	Gravimétrie	0,91621	0,99927	0,235842	40,6007
	Droite de Tafel	0,8665	0,99983	0,248887	40,734
	SIE	0,86897	0,99909	0,112024	38,756

D'après la littérature, La valeur élevée de K_{ads} signifie sa robuste capacité d'adsorption à l'interface SB/ solution [17,18]. Cependant, les valeurs de K_{ads} de la présente étude sont de l'ordre de 10^6 , ce qui nous permet de conclure que l'inhibiteur présente des meilleures performances d'inhibition.

Les valeurs absolues de ΔG_{ads} pour les trois méthodes (gravimétrie, Tafel et SIE) sont respectivement de -40.60 kJ/mol, -40.73 kJ/mol et -36,578 kJ/mol. Les valeurs ΔG_{ads} obtenues dans ce travail sont plus négatives que -20 kJmol⁻¹ (pour la physisorption) et moins négatives que -40 kJmol⁻¹ (pour la chimisorption). respectivement . Donc d'après les valeurs de ΔG_{ads} obtenus par la gravimétrie, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, respectivement. On constate que la molécule inhibitrice est adsorbée par l'intermédiaire du mécanisme de chimisorption avec une tendance à la physisorption [19].

IV.2.4. Analyse de la surface

IV.2.4.1. Spectroscopie UV- visible

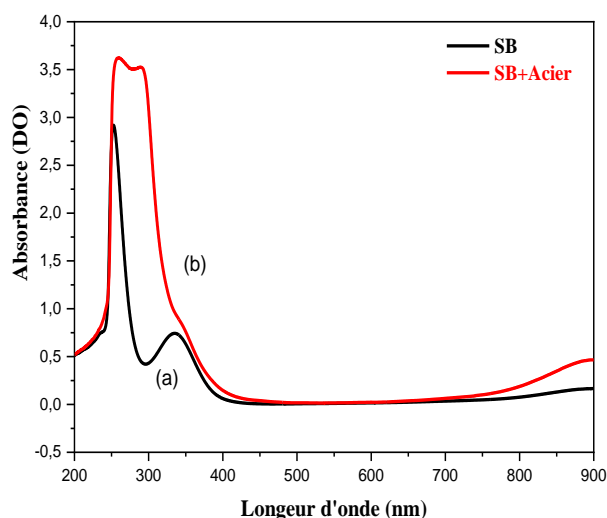


Figure IV. 17: Spectre UV-visible de la solution 1 M de HCl en présence de 10^{-3} M de SB avant immersion (a) et après 4 jours d'immersion de l'acier XC48 dans la solution HCl+ 10^{-3} M de SB (b)

La spectroscopie UV-visible fournit souvent un support important au développement de complexes métalliques. Parce qu'il y a souvent un certain nombre de cations métalliques dans la solution qui est d'abord dissous dans la surface métallique, de telles méthodes ont été utilisées dans les travaux actuels pour confirmer le potentiel de production de complexes [SB-Fe²⁺] [20] les spectres d'adsorption électronique du SB avant l'immersion dans l'acier (courbe a) présentent deux bandes dans le domaine ultraviolet. On pense que la transition $\pi - \pi^*$ de la molécule est responsable de la bande de longueur d'onde la plus courte, d'une valeur maximale de 253 nm et une deuxième longueur d'onde maximale de 335 nm.

Les spectres d'absorption UV-vis obtenus à partir d'une solution de HCl 1 M contenant 10^{-3} M de SB sont affichés dans la courbe (b) de la **Figure IV.17** ou il est évident de remarquer la translation de la courbe vers la droite (de 253 à 353 nm) et la disparition totale de la bande dans la région de 335 nm, ces indications montrent sans ambiguïté que les groupes imines sont fortement retenus dans le complexe avec Fe. Entre-temps, il y a une augmentation de l'absorbance de cette bande

Ces résultats expérimentaux confirment de manière significative la probabilité du développement d'un complexe entre les cations Fe²⁺ et le SB dans HCl [4].

IV.2.4.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La **Figure IV.18** illustre la morphologie de surface de l'acier XC48 poli après immersion 24 heures dans une solution d'acide chlorhydrique 1M, à la fois en absence et en présence de l'inhibiteur SB 10^{-3} M.

Comme le montre la **Figure IV.18(a)**, la surface métallique est fortement corrodée dans une solution de HCl sans présence d'inhibiteur. D'un autre côté, l'échantillon poli présenté sur la **Figure IV.18(b)** est lisse en raison de la quantité limitée de corrosion survenue.

Cependant, la **Figure IV.18(c)**, qui contient de l'inhibiteur, révèle une surface d'acier très lisse avec moins de fissures et de piqûres, attribuable à l'adsorption de l'inhibiteur SB. Par conséquent, l'inhibiteur protège l'acier XC48 de la corrosion en créant une barrière protectrice sur sa surface [21].

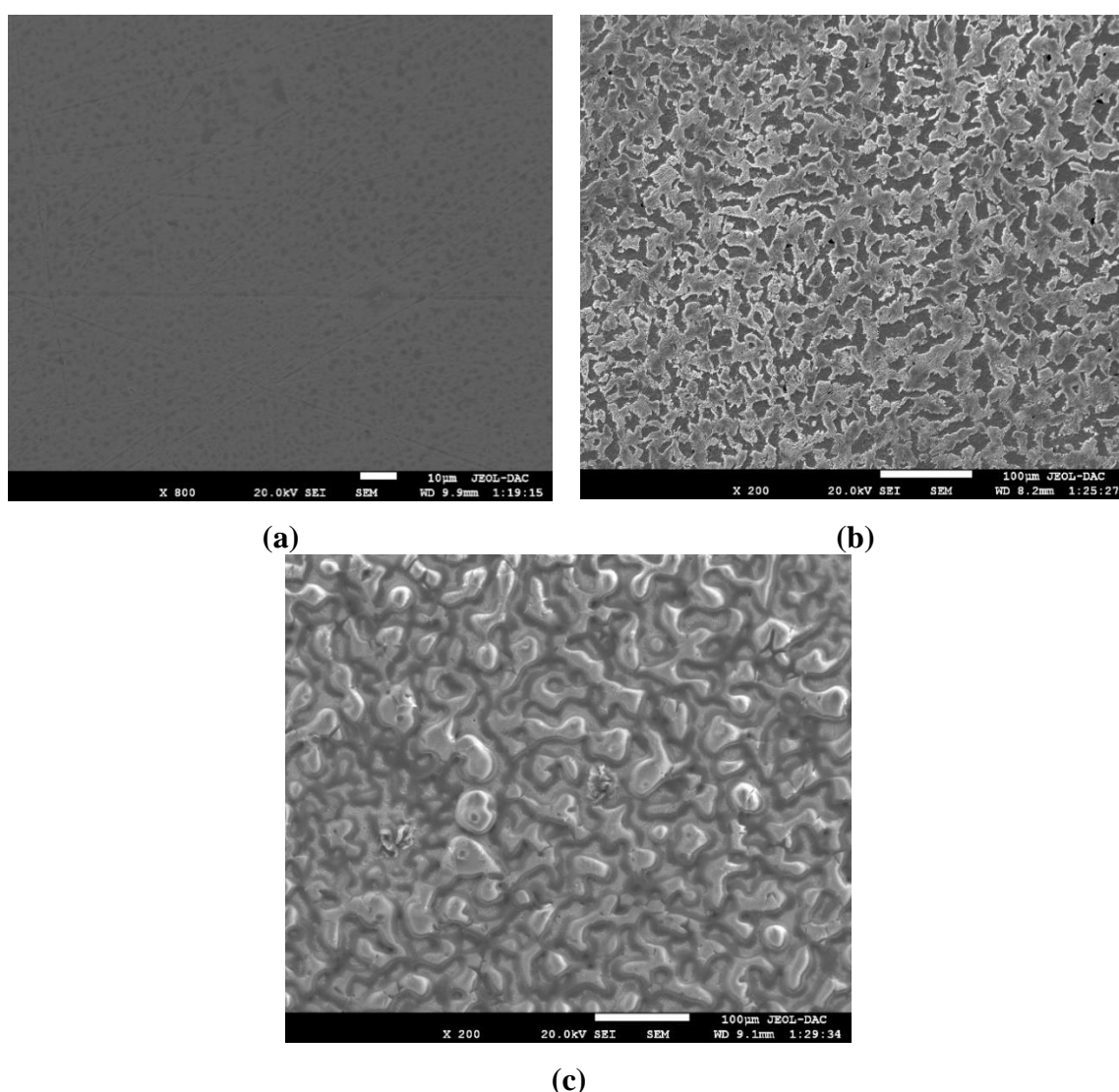


Figure IV. 18: Micrographie MEB de la surface de l'acier XC48 : (a) témoin, (b) après 24 h d'immersion dans HCl 1M, (c) après 24 h d'immersion dans HCl 1M en présence de 10^{-3} M de SB

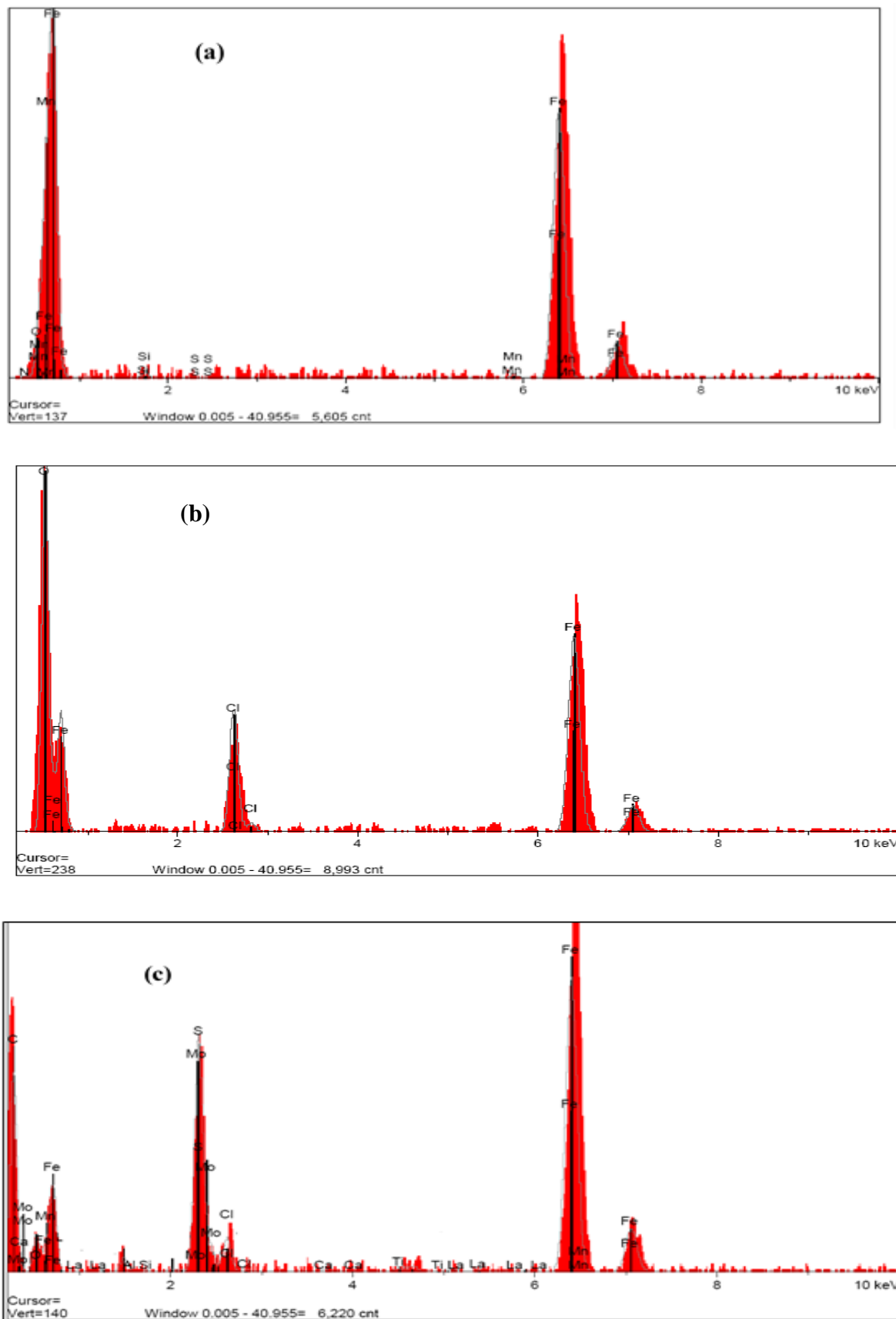


Figure IV. 19: Spectres EDX de la surface de l'acier (a): Acier seul, (b): après 24h d'immersion dans HCl 1M, (c) : en présence de 10⁻³ M de SB.

Pour avoir une idée sur les différents éléments qui constituent la surface de l'acier, des analyses EDX ont été faites. Le spectre EDX de la surface de l'acier seul montre les pics caractéristiques des éléments constituant l'échantillon d'acier XC48 au (**Figure IV.19 a, b et c**)

L'apparition du pic de chlore sur le spectre EDX de l'acier dans HCl 1M (**Figure IV.19b et Tableau IV.5**) témoigne la présence de celui-ci sur sa surface. Cependant, pour la solution inhibée (**Figure IV.19c**), le spectre montre des pics d'oxygène, du carbone et de Soufre qui sont caractéristiques de l'inhibiteur SB, ce qui confirme l'adsorption des molécules azomethine sur la surface de l'acier.

Tableau IV. 5: Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier XC48 dans HCl 1M en absence et en présence de l'inhibiteur SB 10^{-3} M à température ambiante.

Elements	% massique d'acier XC48 seul	% massique de l'acier en milieu HCl 1 M	% massique en présence SB
O	8,120	60,663	7,475
C	-	-	74,112
N	2,398	-	-
S	0,087	-	5,61
Si	0,955	-	0,27
Fe	87,376	32,806	15,280
Cl	-	6,531	0,65
Total	100	100	100

IV.2.4.3. Analyse par Microscope à Force Atomique (AFM).

La microscopie à force atomique (AFM) est un outil crucial pour analyser les propriétés de surface avant et après le traitement par inhibiteur.

L'enquête actuelle utilise l'inhibiteur SB sur de l'acier XC48 immergé dans une solution HCl 1M, après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M sans et avec 10^{-3} M SB

Les résultats présentés sur la **Figure IV.20** montre qu'avant l'ajout du composé SB à HCl, la surface était assez rugueuse. La rugosité moyenne (R_a), est évaluée à 532,237 nm. L'ajout de l'inhibiteur SB a cependant entraîné une modification substantielle du profil de la surface. La valeur R_a a diminué à 313,80 nm (**Tableau IV.6**), indiquant une amélioration substantielle de la texture de la surface. Ces données indiquent le fort impact de l'inhibiteur SB sur la minimisation de la rugosité de surface et, ainsi, l'amélioration des performances de résistance à la corrosion de l'acier XC48 dans l'environnements acide [4,17].

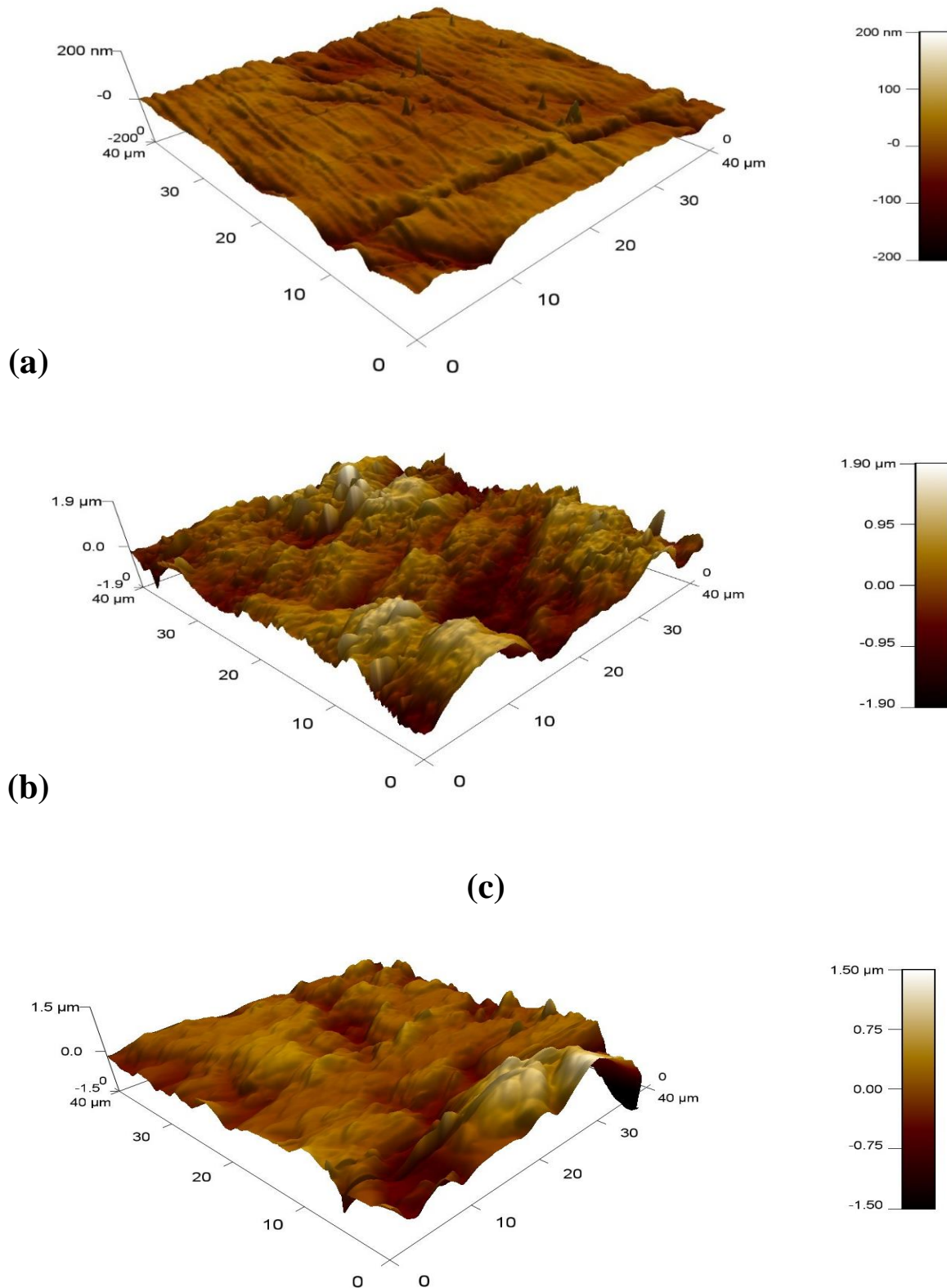


Figure IV. 20: Images tridimensionnelles de l'acier au carbone par AFM : (a) témoin, (b) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M, (c) après 24 h d'immersion dans la solution HCl 1M + 10⁻³ M de SB.

Tableau IV. 6: Valeurs de la rugosité moyenne de surface issues de l'analyse par AFM de la surface de l'acier XC48 dans la solution HCl 1M en absence et en présence de 10^{-3} M de l'inhibiteur SB à 25 °C.

	Acier au carbone	Acier+ HCl	Acier+ HCl+ SB
RMS (nm)	16,958	532,237	313,805

IV.2.4.4. Mesure de l'angle de contact

La **Figure IV.21** affiche l'angle de contact pris pour l'acier XC48 poli, l'acier XC48 dans HCl 1 M en l'absence en présence de l'inhibiteur SB après 24h d'immersion, révélant les valeurs de 69,60°, 45.66° pour et 70,05° respectivement.

Une comparaison des mesures d'angle de contact prises en présence de l'inhibiteur et lorsqu'il n'est pas présent, nous montre que l'angle en absence du SB est inférieur à celui lorsqu'il est présent, ce qui indique qu'il existe un écart entre l'eau et la surface métallique dans le deuxième cas. Cela peut être vu en comparant les deux angles. Cela peut être interprété comme une preuve que la surface du métal est devenue hydrophobe. Les résultats obtenus démontrent que l'inhibiteur SB a été adsorbé à la surface de l'acier doux Conformément aux conclusions de MEB et EDX, ces résultats sont concordants avec les résultats [22].

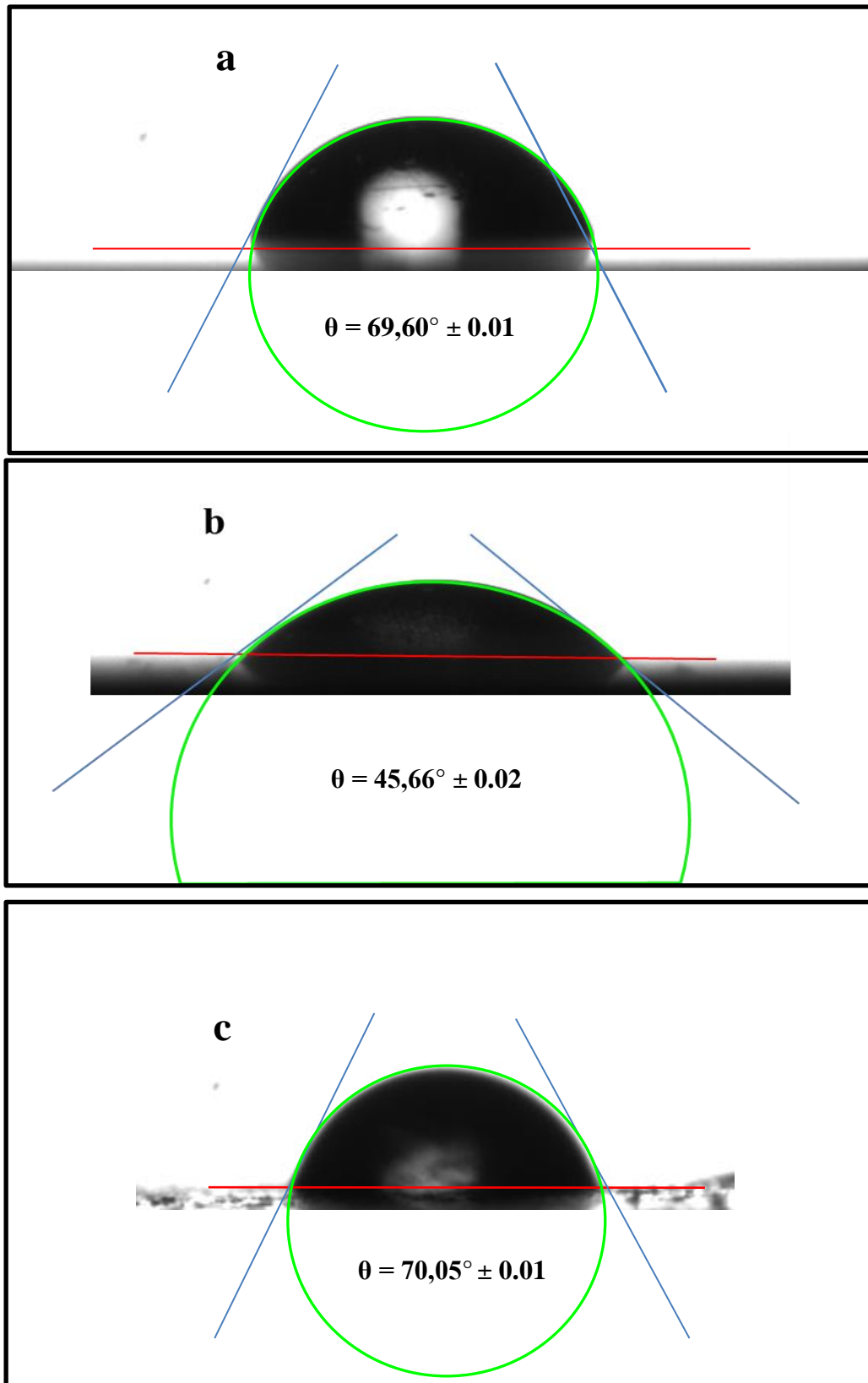


Figure IV. 21: Images d'angle de contact (a) : Acier XC48 à l'état poli, (b) : Acier XC48 dans HCl 1 M après 24h d'immersion, (c) : Acier XC48 exposées à 10^{-3} M de SB + HCl (1M) après 24h d'immersion

IV.3. Étude quantique par DFT de l'inhibiteur SB.

(a) Orbitales moléculaires HOMO et LUMO, distributions de densité.

La **Figure IV.22** et **IV.23** illustrent les structures optimisées, et les distributions des densités électroniques de l'orbitale moléculaire frontière (HOMO et LUMO) de la molécule SB neutre et protonée.

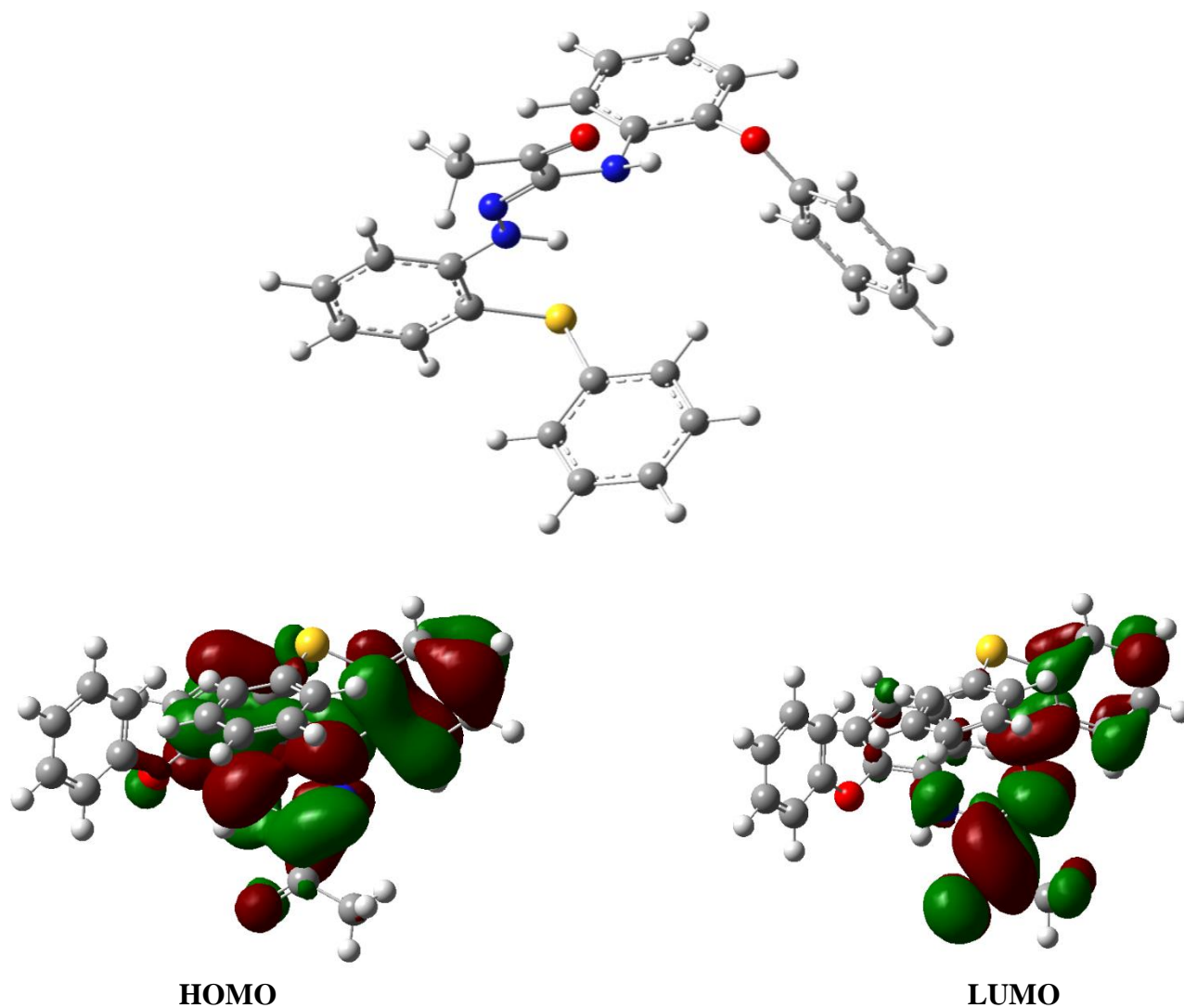


Figure IV. 22: Structure optimisée, HOMO et LUMO pour la molécule SB neutre.

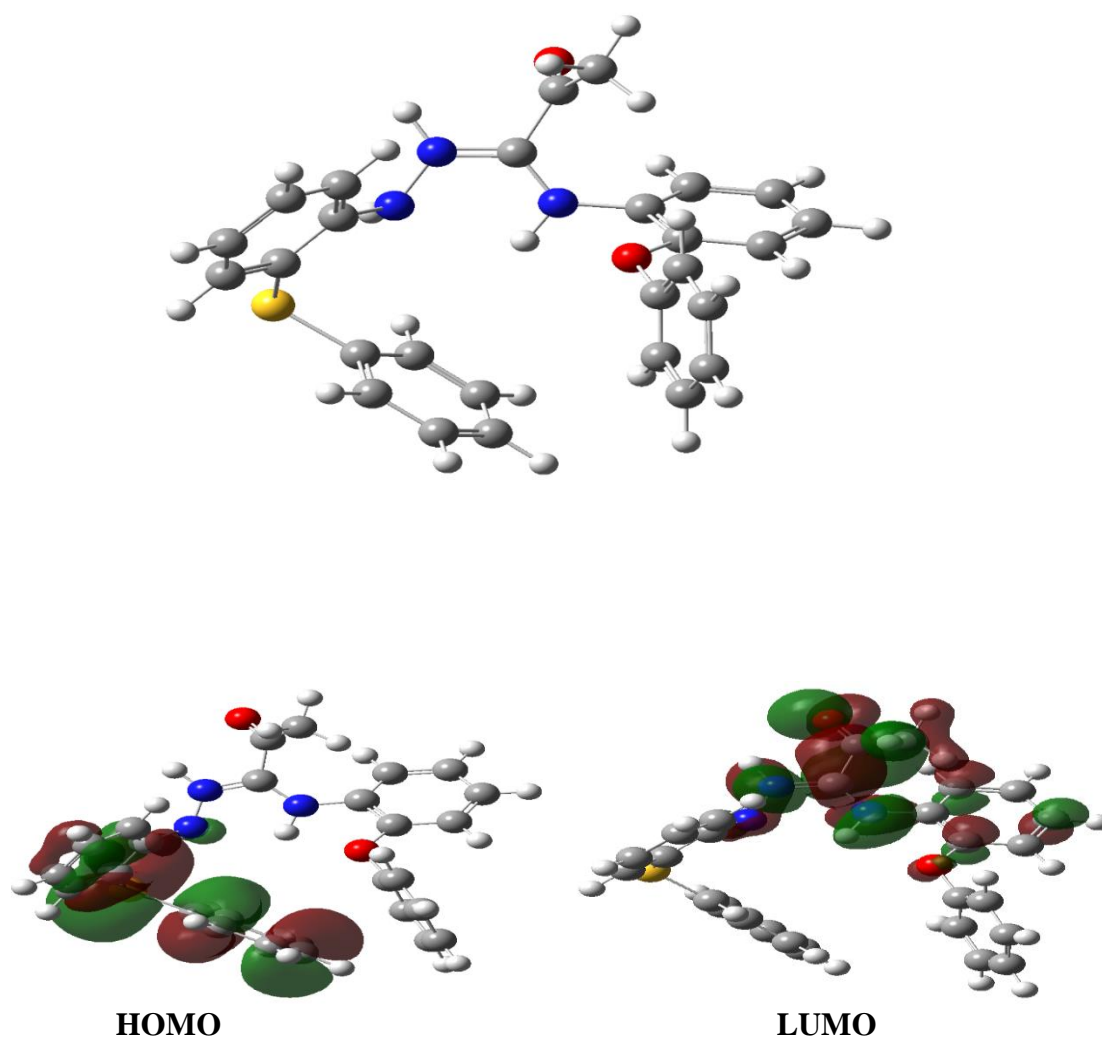


Figure IV. 23: Structure optimisée, HOMO et LUMO pour la molécule SB neutre.

Les calculs présentés dans le **Tableau VI.7** montrent que le composé SB neutre présente le niveau HOMO le plus élevé à $-5,4047$ eV et le niveau LUMO le plus bas à $-1,6707$ eV par rapport aux paramètres obtenus pour SB protonée ($-6,1977$ eV et $-2,8441$ eV). Cela signifie que les valeurs E_{LUMO} de SB protonée > SB neutre. La valeur d' E_{LUMO} n'est pas conforme à la tendance de l'efficacité d'inhibition. Cela peut expliquer que l'efficacité d'inhibition la plus élevée de SB neutre est due à l'énergie croissante du HOMO et à la diminution de l'énergie du LUMO [23].

Tableau IV. 7: Paramètres chimiques quantiques de la molécule SB

	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$E_{tot}(eV)$	$\Delta E_{Gap}(eV)$	$\mu(Debye)$	$\chi(eV)$	$\eta(eV)$	$\sigma(eV^{-1})$
SB Neutre	-5,4047	-1,6707	-47777,6	3,7340	2,1815	3,536	1,8670	0,5356
SB Protonee	-6,1977	-2,8441	-47789,74	3,353	7,7392	4,520	1,6768	0,5964

Les efficacités d'inhibition s'améliorent avec une faible énergie ΔE_{Gap} , car elle réduit l'énergie d'excitation nécessaire pour retirer un électron de la dernière orbitale occupée. Les résultats démontrent que l'inhibiteur **SB** à l'état protoné possède l'énergie ΔE_{Gap} la plus faible, ce qui indique que la molécule pourrait avoir des performances plus élevées en tant qu'inhibiteur de corrosion [24].

Selon Elbelghiti, M et col, un moment dipolaire (μ) élevé entraînerait une augmentation de l'efficacité de l'inhibition en augmentant l'interaction dipôle-dipôle entre les molécules d'inhibiteur adsorbées. Le **Tableau IV.7** montre que le moment dipolaire de l'inhibiteur à l'état protoné est égale à 7.7392 Debye contre 2.1815 debye à l'état neutre, cela indique clairement que le moment dipolaire est sensiblement augmenté lors du passage de l'état neutre à l'état protoné, ceci en raison de la polarisation de la molécule induite par l'interaction molécule-solvant [23].

Vranda Shenoy K, explique efficacement l'interaction entre la molécule SB et la surface métallique. Une douceur globale plus élevée et des valeurs de dureté globale plus faibles rendent l'inhibiteur plus efficace pour inhiber l'attaque de corrosion. Obi-Egbedi et. Coll. explique que dans un système de corrosion, l'inhibiteur fonctionne comme une base de Lewis et le métal comme un acide de Lewis. Les métaux en vrac sont des acides mous, c'est pourquoi les inhibiteurs de bases molles sont les plus efficaces pour prévenir la corrosion acide [25].

Le **Tableau VI.7** montre clairement que la molécule étudiée à l'état protoné présente une valeur élevée de la mollesse (0,5964 eV) et une valeur faible de la dureté (1,6768 eV) par rapport à l'état neutre, ce qui explique une efficacité inhibitrice importante de la molécule étudiée à l'état protoné.

De faibles niveaux d'électronégativité permettent aux molécules d'atteindre facilement l'équilibre électronique, conduisant à une réactivité accrue. En revanche, de grandes valeurs d'électronégativité démontrent l'inverse [40]. Le **Tableau VI.7** illustre la valeur élevée de l'électronégativité dans le cas protonée de la molécule (4.520 eV) contre la faible valeur d'électronégativité de SB neutre et (3.536 eV), Sur la base des données d'électronégativité, l'analyse de la littérature révèle des divergences quant à la relation entre l'électronégativité et l'efficacité de l'inhibition [26].

(b) Potentiel électrostatique (MEP) et charge de Mulliken.

La **Figure IV.24** montre que les couleurs rouge et jaune illustrent les zones négatives du ESP associées à la réactivité électrophile, tandis que la couleur bleue et vert représente les zones positives liées à la réactivité nucléophile. Elle illustre clairement que pour la molécule

inhibitrice étudiée, les sites possibles aux attaques électrophiles sont généralement situés au niveau de les hétéroatomes (N et O), au contraire les zones positives possibles aux attaques nucléophiles sont autour des atomes d'hydrogène [27].

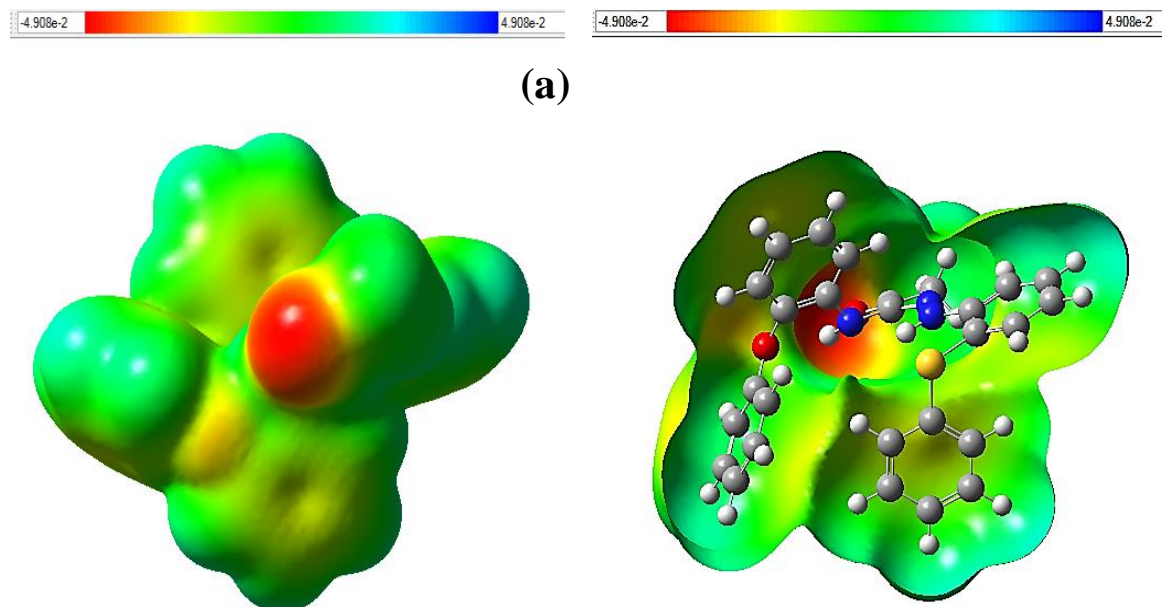


Figure IV. 24: Cartographie du potentiel électrostatique moléculaire des formes neutres et protonées de la molécule SB.

Le potentiel électrostatique d'une molécule reste un bon guide pour évaluer la réactivité de la molécule vis-à-vis des réactifs chargés positivement ou négativement,

D'après le MEP présenté par la **Figure IV.24**, la région ayant le potentiel négatif (zone de couleur rouge la plus profond) est surtout les atomes d'oxygène et d'azote, et la région ayant le potentiel positif (zone bleu clair la plus profonde) atome localisé une région positive maximale, Le code couleur de ces cartes est compris entre $-4,908 \times 10^{-2}$ a.u (rouge le plus profond) à $+4,908 \times 10^{-2}$ a.u (bleu le plus profond).

(c) Densité électronique totale

La densité électronique totale (distribution de charge) de la molécule inhibitrice étudiée a été illustrée dans la **Figure IV.25**. L'examen de cette figure montre que la densité électronique est distribuée tout autour de la molécule étudiée, donc nous nous attendons une position horizontale et parallèle de l'adsorption du composé **SB** étudié sur la surface de l'acier XC48

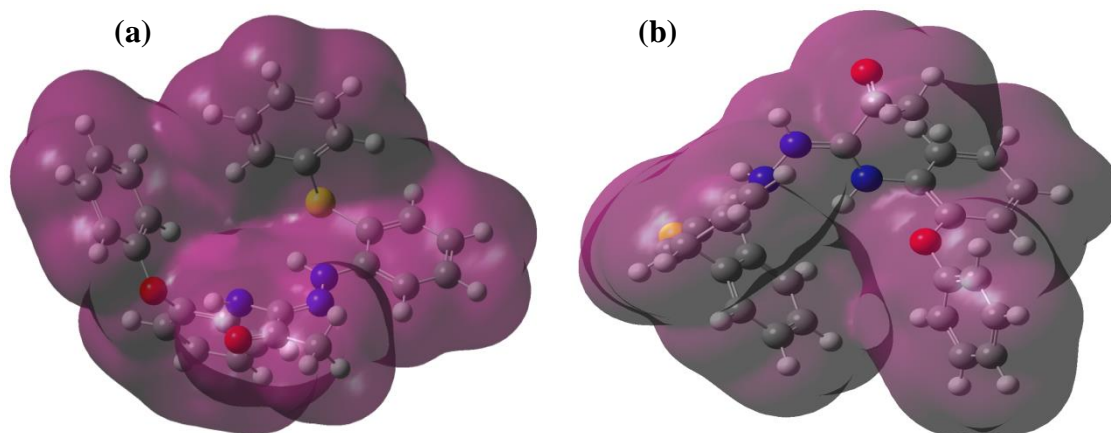


Figure IV. 25: Distribution de la densité électronique totale de la molécule étudiée

L'analyse des résultats présentés dans le **Tableau IV.8** montre que les atomes les plus négatives sont : **N6, N8, O11, N13, O18** pour l'inhibiteur à l'état neutre et **N7, N9, O12, N14, O20** pour l'inhibiteur à l'état protoné, respectivement, qui sont des centres actifs adsorbants.

Tous les protons ont une charge positive tandis que les atomes d'oxygène ont des charges négatives, Les charges des atomes de carbone se sont avérées être positives ou négatives, Les résultats suggèrent que les atomes d'oxygène sont accepteurs d'électrons et le transfert de charge à lieu de H à O.

Tableau IV. 8: Charges atomiques de Mulliken de l'inhibiteur SB.

SB (Neutre)		SB-H ⁺ (Protoné)	
Symbol	MM Charge	Symbol	MM Charge
C1	0,3649969	C1	0,3073357
C2	-0,1968657	C2	-0,2026478
C3	-0,0927472	C3	-0,0934542
C4	-0,0900066	C4	-0,0896894
C5	-0,0971577	C5	-0,1041663
N6	-0,0816402	C6	-0,0871598
S7	-0,4579614	N7	-0,4664892
N8	0,1054940	S8	0,1123643
C9	-0,2925353	N9	-0,3714451
C10	0,3791921	C10	0,5953708
O11	0,4145770	C11	0,4009795
C12	-0,4742997	O12	-0,4171882

N13	-0,3746171	C13	-0,3876689
C14	-0,6409273	N14	-0,5839308
C15	0,2509630	C15	0,1999758
C16	-0,1174887	C16	-0,0977897
C17	0,2832341	C17	0,3473516
O18	-0,0934569	C18	-0,1066825
C19	-0,1028791	C19	-0,1219669
C20	-0,0982026	O20	-0,0909836
C21	-0,5932249	C21	-0,5933428
C22	0,3253857	C22	0,2790359
C23	-0,1223174	C23	-0,0954639
C24	-0,1145605	C24	-0,1017036
C25	-0,1005348	C25	-0,1095739
C26	-0,0907539	C26	-0,1087084
C27	-0,0896876	C27	-0,0884173
C28	-0,1189029	C28	-0,1177252
H29	-0,0953901	C29	-0,1069057
H30	-0,0796321	C30	-0,0971830
H31	-0,0814501	C31	-0,0918517
H32	-0,0784576	C32	-0,0941207
H33	-0,0882818	H33	-0,1033808
H34	0,1098339	H34	0,3389688
H35	0,1060743	H35	0,1231697
H36	0,0927507	H36	0,1263920
H37	0,0883802	H37	0,1220006
H38	0,2980602	H38	0,1160855
H39	0,1342421	H39	0,3304251
H40	0,1433702	H40	0,1894335
H41	0,1314619	H41	0,1655064
H42	0,2930847	H42	0,1725963
H43	0,1061431	H43	0,3350560
H44	0,0905433	H44	0,1405959
H45	0,1028926	H45	0,1245178

H46	0,0889517	H46	0,1338764
C47	0,1081962	H47	0,1260972
H48	0,1021500	H48	0,1198458
C49	0,0927117	H49	0,1184875
H50	0,0909637	H50	0,1165902
C51	0,0850028	H51	0,1162407
H52	0,0985431	H52	0,1112802
C53	0,0997162	H53	0,1155560
H54	0,0987514	H54	0,1138671
C55	0,0898308	H55	0,1111530
H56	0,0884816	C56	0,1109291
		H57	0,1085552

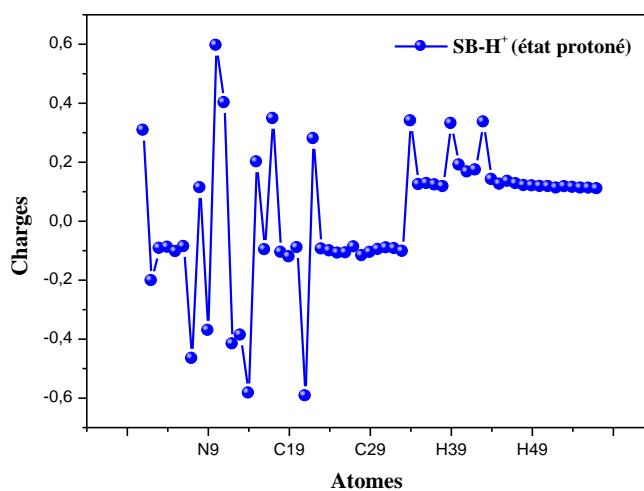
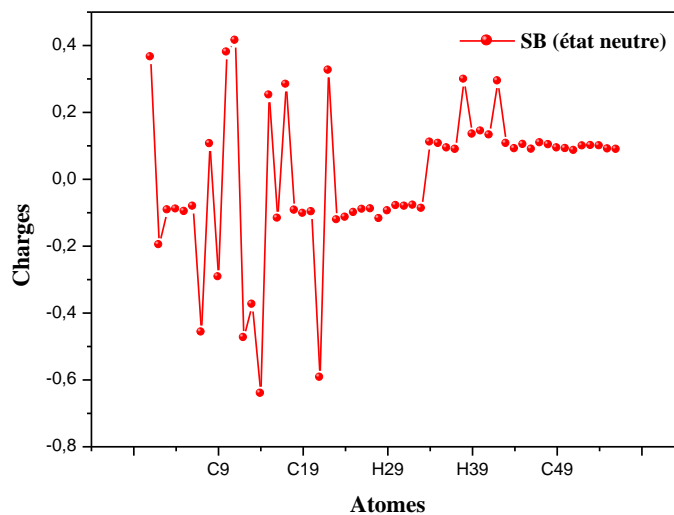


Figure IV. 26: Charges atomiques de Mulliken de l'inhibiteur étudié SB.

Sur la base de ces paramètres, **la forme protonée (SB Protonée)** est confirmée comme la plus efficace pour l'inhibition de la corrosion en raison de sa réactivité chimique plus élevée, son moment dipolaire plus élevé, et sa meilleure capacité d'interaction avec les surfaces métalliques.

REFERENCES

- [1] A.S. Alturiqi, A.N.M.A. Alaghaz, M.E. Zayed, R.A. Ammar, "Synthesis, characterization, biological activity, and corrosion inhibition in acid medium of unsymmetrical tetradentate N₂O₂ Schiff base complexes", *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 65, pp. 1060–1074, 2018, <https://doi.org/10.1002/jccs.201800027>.
- [2] A.A. Alamiery, "MOP as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solution: A Comprehensive Study," *Prog Color Colorants Coat*, vol. 17, pp. 207–226, 2024.
- [3] A.A.M. Resen, A.N. Jasim, H.S. Qasim, M.M. Hanoon, A. Ahmed, "Investigating the Corrosion Inhibition Performance of Methyl 3H-2, 3, 5-triazole-1-formate for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution: Experimental and Theoretical Insights," *Prog Color Colorants Coat*, vol. 17, pp. 1–58, 2024.
- [4] Resen A.M, Hanoon M, Salim R.D, Al-Amiery A.A, Shaker L.M, "Gravimetric, theoretical, and surface morphological investigations of corrosion inhibition effect of 4-(benzimidazole-2-yl)pyridine on mild steel in hydrochloric acid "Koroze a ochrana materiálu", vol. 64, No.4, pp. 122-130, 2020, <https://doi.org/10.2478/kom-2020-0018>
- [5] A. Ziouani, S. Atia, H. Hamani, T. Douadi, M. Al-noaimi, "Molecular dynamic simulation and experimental investigation on the synergistic mechanism and synergistic effect of (1Z)-N-[2-(methylthio)phenyl]2-oxopropanehydrazonoyl chloride," *Journal of the Indian Chemical Society.*, vol. 100, p. 100832, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100832>.
- [6] H. Ferkous, S. Djellali, R. Sahraoui, Y. Benguerba, H. Behloul, A. Çukurovali, "Corrosion inhibition of mild steel by 2-(2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution: Experimental measurements and quantum chemical calculations", *J.Mol.Liq.*, vol.307, pp.112957, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112957>.
- [7] L.O. Olasunkanmi, M.M. Kabanda, E.E. Ebenso, "Quinoxaline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium: Electrochemical and quantum chemical studies, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*"., vol. 76, pp. 109–126, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.10.005>.
- [8] H.U. Nwankwo, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, "Experimental, quantum chemical and molecular dynamic simulations studies on the corrosion inhibition of mild steel by some

- carbazole derivatives," *Scientific Reports.*, vol. 7, pp. 2436, 2017, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02446-0>.
- [9] H. Hamani, D. Daoud, S. Benabid, T. Douadi, M. Al-Noaimi, "Investigation on corrosion inhibition and adsorption mechanism of azomethine derivatives at mild steel/0.5 M H₂SO₄ solution interface: Gravimetric, electrochemical, SEM and EDX studies", *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 99, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100330>.
- [10] C. Bhan, M.A. Quraishi, A. Singh, "Investigation of diheteroaryl thioethers as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 000, pp. 1–14, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.020>.
- [11] H.H. Hassan, "Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives" *Electrochimica Acta.*, vol. 53, pp. 1722–1730, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.08.021>.
- [12] M.A. Hegazy, A.M. Badawi, S.S.A. El, W.M. Kamel, "Corrosion inhibition of carbon steel using novel N - (2- (2-mercaptoacetoxy) ethyl) - N , N -dimethyl dodecan-1-aminium bromide during acid pickling", *Corros. Sci.*, vol. 69, pp.110–122, 2013, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.031>.
- [13] M. Murmu, S.K. Saha, N.C. Murmu, P. Banerjee, "Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study", *Corros. Sci.*, vol.146, 134–151, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.10.002>.
- [14] H.EL. Hassouni, A. Elyousfi, F. Benhiba, N. Setti, A. Romane, T. Benhadda, A. Zarrouk, A. Dafali, "Corrosion inhibition , surface adsorption and computational studies of new sustainable and green inhibitor for mild steel in acidic medium", *Inorganic Chemistry Communications* ,vol.143,pp. 109801 ,2022, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109801>
- [15] Z.R. Farag, M.E. Moustapha, E.H. Anouar, G.M. Abd El-Hafeez, "The inhibition tendencies of novel hydrazide derivatives on the corrosion behavior of mild steel in hydrochloric acid solution", *J. Mater. Res. Technol.*, vol.16, pp1422-1434, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.035>.
- [16] X.L. Li, B. Xie, J.S. Feng, C. Lai, X.X. Bai, T. Li, D.L. Zhang, W.Y. Mou, L. Wen, Y.T. Gu, "2-Pyridinecarboxaldehyde-based Schiff base as an effective corrosion inhibitor for

- mild steel in HCl medium: Experimental and computational studies", *J. Mol. Liq.*, vol. 345, pp. 117032, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117032>.
- [17] A. Ait, M.R. Al-hadeethi, H. Lgaz, K. Subbiah, M. Messali, H. Lee, L. Bazzi, R. Salghi, *Colloids and Surfaces A: "Physicochemical and Engineering Aspects Exploring the potential of isonicotinohydrazide derivatives in N80 steel corrosion control: An integrated approach through synthesis , modeling , and experimentation in acidic environments"*, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 679, pp. 132542, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132542>.
- [18] M.A. Quraishi, D.S. Chauhan, V.S. Saji, "Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors", Elsevier, 2020. <https://doi.org/10.1016/c2018-0-04237-1>.
- [19] S. Pour-ali, R. Tavangar, S. Hejazi, "Comprehensive assessment of some L -amino acids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in HCl: Insights from experimental and theoretical studies", *J. Phys. Chem. Solids.*, vol.181, pp. 111550, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jpss.2023.111550>.
- [20] O.F.F. Benhiba, M.R.M. Ouakki, M.G.R. Touri, B.L.H. Oudda, M.E. Touhami, "Corrosion Inhibition of Ordinary Steel in 5 . 0 M HCl Medium by Benzimidazole Derivatives : Electrochemical , UV – Visible Spectrometry , and DFT Calculations", *J. Bio- Tribo-Corrosion*, 2019, <https://doi.org/10.1007/s40735-018-0215-3>.
- [21] S.K. Gupta, R.K. Mitra, M. Yadav, O. Dagdag, A. Berisha, B.B. Mamba, T.T.I. Nkambule, E.E. Ebenso, S.K. Singh, "Electrochemical , surface morphological and computational evaluation on carbohydrazide Schiff bases as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium", *Sci. Rep*, pp. 1-21, 2023, <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41975-9>.
- [22] C.M. Reddy, B.D. Sanketi, S. Narendra Kumar, "Corrosion inhibition of mild steel by Capsicum annum fruit paste", *Perspect. Sci.*, vol. 8, pp. 603–605, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.pisc.2016.06.033>.
- [23] M. Elbelghiti, Y. Karzazi, A. Dafali, B. Hammouti, F. Bentiss, I.B. Obot, I. Bahadur, E.E. Ebenso, "Experimental , quantum chemical and Monte Carlo simulation studies of 3 , 5-disubstituted-4-amino-1 , 2 , 4-triazoles as corrosion inhibitors on mild steel in acidic medium", *J. Mol. Liq.*, vol. 218, pp. 281–293, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.076>.
- [24] L.M. Rodríguez-Valdez, W. Villamizar, M. Casales, J.G. González-Rodríguez, A.

- Martínez-Villafañe, L. Martínez, D. Glossman-Mitnik, Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors, *Corros. Sci.*, vol. 48, pp.4053-4064, 2006, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.036>.
- [25] V. Shenoy K, P.P. Venugopal, P.D. Reena Kumari, D. Chakraborty, Anti-corrosion investigation of a new nitro veratraldehyde substituted imidazopyridine derivative Schiff base on mild steel surface in hydrochloric acid medium: Experimental, computational, surface morphological analysis, *Mater. Chem. Phys.* vol. 281, pp. 125855, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125855>.
- [26] M.E. Belghiti, Y. Karzazi, A. Dafali, I.B. Obot, E.E. Ebenso, K.M. Emran, I. Bahadur, B. Hammouti, F. Bentiss, Anti-corrosive properties of 4-amino-3,5-bis(disubstituted)-1,2,4-triazole derivatives on mild steel corrosion in 2 M H₃PO₄ solution: Experimental and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* vol. 216, pp. 874-886, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.093>.
- [27] S. Hadisaputra, A.A. Purwoko, L.R.T. Savalas, N. Prasetyo, E. Yuanita, S. Hamdiani, "Quantum chemical and monte carlo simulation studies on inhibition performance of caffeine and its derivatives against corrosion of copper", *Coatings.*, vol. 10, pp .1–17, 2020, <https://doi.org/10.3390/coatings10111086>.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ce travail consiste d'une part en la synthèse de deux nouveaux composés azométhines (Azo-Cum et SB) et leurs caractérisations par les différentes méthodes physicochimiques d'analyse RMN ^1H , IR, UV-Vis.:

- **N1-(coumarin-7-yl) amidrazone (Azo-Cum)**

- **((1Z)-N,(2-phenylthio)phenyl),N',[2-(phenoxyphenyl)-2-oxopropanehydrazonamide (SB)**

Et d'autre part à valoriser et évaluer le caractère inhibiteur de ces deux molécules contre la corrosion de l'acier XC48 dans un milieu acide chlorhydrique 1M en utilisant des études expérimentales et théoriques.

Dans le cadre de l'étude expérimentale, diverses méthodes ont été exploitées, incluant la méthode de perte de masse, les techniques électrochimiques comme les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), ainsi que la voltamétrie cyclique. En parallèle, l'évaluation de la morphologie des surfaces des échantillons corrodés a été réalisée à l'aide de la spectroscopie UV-vis, de la microscopie électronique à balayage (MEB), de la microscopie à force atomique (AFM) et de l'angle de contact. En ce qui concerne l'approche théorique, l'analyse de la corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs a été conduite à l'aide de méthodes de modélisation telles que la DFT et la SDM.

Les conclusions tirées des divers résultats comprennent :

✓ D'après les essais de polarisation, il ressort que l'action inhibitrice des deux inhibiteurs dépend de leurs concentrations. L'évaluation de leur pouvoir inhibiteur dans HCl 1M a révélé que l'Azo-Cum, à une concentration de 5×10^{-4} M, présente une efficacité inhibitrice d'environ 89.26 %, tandis que SB, à une concentration de 10^{-3} M, atteint une efficacité inhibitrice de 92.92 %.

✓ L'activité inhibitrice des inhibiteurs Azo-Cum et SB diminue avec le temps d'immersion à partir de 24 h.

✓ Les résultats des courbes de polarisation indiquent que les deux inhibiteurs se comportent comme des inhibiteurs de type mixte, avec une prédominance du comportement inhibiteur de corrosion cathodique.

✓ L'influence de la température sur la cinétique de la corrosion a aidé à la Compréhension du mode d'action de l'inhibiteur Azo-Cum ainsi que le mécanisme mis en jeu lors de cette corrosion dont le pouvoir inhibiteur de la molécule Azo-Cum décroît avec la température dans la gamme de température étudiée $25^\circ\text{C} - 55^\circ\text{C}$.

- ✓ Les diagrammes d'impédance de Nyquist des composés Azo-Cum et SB sont constitués d'une seule boucle capacitive correspondant à la résistance de transfert de charge (R_{tc}).
- ✓ Dans tous les cas, le processus d'adsorption est spontané et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- ✓ Les caractéristiques thermodynamiques telles que ΔG_{ads} , K_{ads} , ΔH_{ads} et ΔS_{ads} ont confirmé que l'inhibiteur est efficacement adsorbé par un processus mixte (chimisorption altérée par une physisorption) pour le Azo-Cum comme pour le SB.
- ✓ Les analyses de la surface de l'acier par SEM et AFM ont confirmé la formation d'une couche protectrice lors de l'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface de l'acier XC48.
- ✓ L'étude de l'effet synergique de la combinaison étudiée de Azo-Cum avec l'iodure de potassium donne une meilleure efficacité inhibitrice pour un rapport $[KI]/[inhibiteur] = 5/5$, jusqu'à atteindre le pourcentage le plus élevé d'efficacité de polarisation (E_p) à 5×10^{-4} M (Azo-Cum) + 5×10^{-4} M (KI) pour obtenir une efficacité de 80,25 %.
- ✓ Les calculs théoriques montrent l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés et leurs pouvoirs inhibiteurs.

Perspectives

Nous envisageons de faire les travaux suivant :

- ✓ Elargir le travail pour différents types de matériaux dans différents milieux corrosifs, En tenant compte des conditions hydrodynamiques.
- ✓ La caractérisation de la surface des métaux par d'autres méthodes comme la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

Résumé

Une étude a été menée sur deux composés nouvellement développés, les azométhines, nommés N1-(coumarine-7-yl) amidrazone (Azo-Cum) et ((1Z)-N, (2-phénylthio)phényl), N', [2- (phénoxyphényl)]-2-oxopropanehydrazonamide (SB).

Afin d'évaluer leur impact sur la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1 M. Diverses techniques analytiques, notamment la perte de poids, la polarisation potentiodynamique (PDP), la spectroscopie d'impédance (SIE), la voltammétrie cyclique (CV), la spectroscopie UV-visible, la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'AFM, ont été utilisées pour déterminer l'efficacité inhibitrice des composés. Les résultats ont indiqué que l'efficacité de l'inhibition augmentait avec des concentrations plus élevées mais diminuait avec des températures élevées. Selon l'analyse de la perte de poids, la concentration optimale de l'inhibiteur Azo-Cum a 5×10^{-4} M présentait une efficacité maximale de 89,26 %, alors qu'à 10^{-3} M, l'efficacité du SB était de 92,92 %.

Des études de polarisation ont révélé que les inhibiteurs agissaient comme des inhibiteurs de type mixte avec une prédominance cathodique. L'adsorption des deux composés sur la surface de l'acier au carbone suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. De plus, l'étude a exploré l'effet synergique de l'Azo-Cum en combinaison avec le KI sur la corrosion de l'acier XC48 dans une solution 1 M HCl (blanc) en utilisant des mesures de polarisation potentiodynamique. Les résultats ont identifié des plages de concentrations démontrant une inhibition antagoniste. Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et de la simulation dynamique moléculaire (SDM) montrent l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés et leurs pouvoirs inhibiteurs.

Mots clés : azométhine, corrosion, milieu acide, effet synergique, DFT.

Abstract

A study was conducted on two newly developed compounds, azomethines, named N1-(coumarin-7-yl) amidrazone (Azo-Cum) and ((1Z)-N, (2-phenylthio)phenyl), N', [2-(phenoxyphenyl)]-2-oxopropanehydrazonamide (SB).

To assess their impact on the corrosion of carbon steel XC48 in a 1 M hydrochloric acid (HCl) solution. Various analytical techniques, including weight loss, potentiodynamic polarization (PDP), impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV), UV-visible spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and AFM, were employed to evaluate the inhibitory efficiency of the compounds. The findings indicated that inhibition efficiency rose with higher concentrations but decreased with elevated temperatures. According to weight loss analysis, the optimal concentration of the Azo-Cum inhibitor at 5×10^{-4} M exhibited a maximum efficiency of 89.26% where at 10^{-3} M the SB efficiency was 92.92%.

Polarization studies disclosed that the inhibitors acted as mixed-type inhibitors with a cathodic predominance. The adsorption of the two compounds on the carbon steel surface followed the Langmuir adsorption isotherm. Additionally, the study explored the synergistic effect of Azo-Cum in combination with KI on steel XC48 corrosion in a 1 M HCl (Blank) solution using potentiodynamic polarization measurements. The results identified concentration ranges that demonstrated antagonistic inhibition.

Density functional theory (DFT) and molecular dynamic simulation (MSD) calculations show the existence of a correlation between the molecular structure of the inhibitors studied and their inhibitory powers.

Key words: azomethine, corrosion, acidic environment, synergistic effect, DFT.

ملخص

أجرينا الأبحاث على مركبين من الأزوميثين تم تطويرهما حديثاً هما (N1-(coumarin-7-yl) amidrazone (Azo-Cum) و ((1Z)-N, (2-phenylthio)phenyl), N', [2-(phenoxyphenyl)]-2-oxopropanehydrazonamide (SB).

حيث تم تقييم فعاليتهما في تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني XC48 في محلول حمض الهيدروكلوريك 1M (HCl) وذلك باستعمال التقنيات التحليلية المختلفة بما في ذلك الطريقة الوزنية والاستقطاب الديناميكي (PDP)، والتحليل الطيفي للمقاومة (EIS)، وقياس الجهد الدوري (VC)، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis)، كذلك استخدام المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) و AFM. أشارت النتائج إلى أن كفاءة التثبيط تزداد بازدياد التراكيز ولكنها تنخفض مع ارتفاع درجات الحرارة. وفقاً لتقنية الطريقة الوزنية، أظهر التركيز الأمثل لمثبط (Azo-Cum) نسبة 89.26 % عند (5×10^{-4} M) بينما أظهر التركيز الأمثل لمثبط (SB) نسبة 92.92% عند (10^{-3} M).

كشفت دراسات الاستقطاب أن كلا المركبين يعملان كمثبطات من النوع المختلط ذات الغلبة الكاثودية. وإن امتزاز كليهما على سطح الفولاذ الكربوني يتبع امتزاز Langmuir. بالإضافة إلى ذلك، كشفت دراسة التأثير التآزري لـ Azo-Cum مع KI على تآكل فولاذ XC48 في محلول (HCl 1 M) باستخدام قياسات الاستقطاب الديناميكي في مجال التراكيز المستعملة ان التثبيط تنافسي. تم إجراء حسابات نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ومحاكاة الديناميكيات الجزيئية (MSD) لدراسة التوافق بين الدراسات التجريبية والنظرية.

الكلمات المفتاحية: الأزوميثين، التآكل، البيئة الحمضية، التأثير التآزري، DFT.