



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

Mr : DJEDI Fikri

THÈME

**Synthèse et étude des propriétés inhibitrices d'une nouvelle
base de Schiff et son amine pour l'acier C45 en milieu
agressif**

Soutenue le **19 / 12 / 2024** devant le Jury:

ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
BENABID Sonia	M.C.A	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directrice de thèse
DOUADI Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-Directeur
BENYAHIA Azzedine	Professeur	Univ. Mohamed Boudiaf M'sila	Examinateur
HAMANI Hanane	M.C.A	Univ. Saad Dahleb Blida 1	Examinatrice
MOUMENI Ouahiba	M.C.A	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinatrice
TOUKAL Linda	M.C.A	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité

Remerciements

Ce travail de recherche n'a pu aboutir que grâce à la présence d'un grand nombre de personnes qui m'ont témoigné leur soutien tout au long de cette thèse.

Ma thèse s'est déroulée au Laboratoire d'Électrochimie des Matériaux Moléculaires et Complexes (LEMMC), Faculté de technologie, Département de Génie des Procédés de l'Université Ferhat ABBAS – SETIF-1.

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

Je tiens à remercier chaleureusement ma directrice de thèse Dr. Benabid Sonia, M.C.A à l'UFA Sétif 1, et mon codirecteur de thèse Douadi Tahar, professeur à l'UFA Sétif 1, pour avoir accepté de diriger cette thèse, pour la qualité de leur encadrement, leur manière originale et vivante d'appréhender le travail de recherche et leur passion quotidienne. Je les remercie pour leur enthousiasme et leur disponibilité et pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me laissant une grande autonomie dans mes recherches. Travailler à vos côtés, a été une vraie source d'inspiration jour après jour.

Je remercie Dr. Chafai Nadjib directeur du Laboratoire (LEMMC), pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir mis à ma disposition les moyens de mener à bien ce travail de recherche.

Je remercie vivement ZOUAOUI Ahmed Professeur à l'UFA Sétif, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur BENYAHIA Azzedine, Professeur à l'UMB M'sila, Madame HAMANI Hanane, M.C.A. à l'USD Blida 1, ainsi qu'à Madame MOUMENI Ouahiba, M.C.A. à l'UFA Sétif 1, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu me porter en acceptant d'être examinateurs de ce travail.

Je remercie infiniment Dr. R.A.Rikouh et Dr. L. Toukal pour leur aide précieuse et leurs encouragements.

Je tiens enfin à remercier ma famille pour m'avoir accompagné tout au long de ce parcours scolaire et avoir guidé l'enfant vers l'homme que je suis devenu : ma chère maman qui a complété mon succès avec sa satisfaction, mes enfants dont la joie n'est complète qu'avec eux, ma chère épouse qui a toujours été compréhensive sans oublier mes chers frères. Le plus grand merci s'adresse à mon cher père à qui je rends hommage (que Dieu ait son âme) qui m'a toujours encouragé sans jamais douter du fait que j'arriverai au bout. Merci de m'avoir soutenu et avoir su trouver les mots pour me rassurer quand les décisions étaient plus difficiles à prendre. Ce manuscrit est comme un témoignage, celui de ma gratitude pour tout l'amour et le soutien que vous m'avez donné pendant toutes ces années.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*À la mémoire de mon défunt père, je ne saurais exprimer
mon grand chagrin en ton absence, j'aurais aimé que tu
sois à mes côtés ce jour*

*À ma très chère mère, la plus belle créature que Dieu a
créée sur terre, à cette source de tendresse, de patience et
de générosité,*

*À ma tendre épouse qui a toujours été à mes côtés
À mes chers enfants : Mohamed Farouk et Fadi dont la joie
n'est complète qu'avec eux,*

À mes frères : Fahmi, Faiz et Fouad

A tous mes collègues et amis.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	4
Chapitre I. Rappel théorique et synthèse bibliographique	
I.1. Généralités sur les aciers	5
I.1.1. Définition	5
I.1.2. Les différents types d'aciers	5
I.1.3. Les applications de l'acier au carbone	5
I.1.4. Stabilité de l'acier en milieu aqueux.....	6
I.2. Généralités sur la corrosion	7
I.2.1. Définition de la corrosion	7
I.2.2. Types de corrosion.....	8
I.2.2.1. Corrosion chimique (sèche)	8
I.2.2.2. Corrosion biologique.....	8
I.2.2.3. Corrosion électrochimique	8
I.2.3. Formes de corrosion.....	9
I.2.3.1. Corrosion uniforme	9
I.2.3.2. Corrosion localisée.....	9
I.2.4. Les facteurs affectant la corrosion	10
I.3. Protection des métaux contre la corrosion.....	10
I.3.1. Définition d'un inhibiteur	11
I.3.2. Domaine d'utilisation des inhibiteurs	11
I.3.3. Classes d'inhibiteurs	12
I.3.3.1. Selon la nature chimique de l'inhibiteur	12
I.3.3.2. Selon la nature électrochimique du processus.....	13
I.3.3.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale	13
I.4. Inhibition de la corrosion en milieu acide	15
I.4.1. Structure moléculaire des inhibiteurs.....	16
I.4.2. Facteurs influençant l'adsorption de l'inhibiteur	16
I.4.2.1. Influence de la densité électronique	17
I.4.2.2. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	17
I.5. Synthèse bibliographique sur les bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide	19

Références bibliographiques.....	27
---	-----------

Chapitre II. Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.1. Techniques d'étude	30
II.1.1. Techniques spectroscopiques	30
II.1.1.1. Chromatographie sur couche mince (CCM).....	30
II.1.1.2. Spectroscopie infrarouge (IR).....	30
II.1.1.3. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis)	30
II.1.1.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	31
II.1.1.5. Spectroscopie de masse (SM)	32
II.1.1.6. Microscopie à balayage électronique (MEB)	32
II.1.1.7. Microscopie à Force Atomique (AFM)	32
II.1.1. 8. Angle de contact	33
II.1.2. Techniques électrochimiques	34
II.1.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	34
II.1.2.2. Les courbes de polarisation.....	38
II.1.3. Gravimétrie	40
II.1.4. Méthodes théoriques.....	40
II.1.4.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	40
II.1.4.2. Simulation de la dynamique moléculaire (SDM)	41
II.2. Conditions expérimentales	41
II.2.1. Synthèse.....	41
II.2.2. Matériau d'étude.....	41
II.2.3. Solution d'étude.....	41
II.2.4. Etude gravimétrique	42
II.2.5. Etude électrochimique	42

Références bibliographiques.....	44
---	-----------

Chapitre III. Synthèse, caractérisation et étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C45 par la base de Schiff DABT et son amine AM en milieu HCl 1M

III.1. Synthèse de la base de Schiff DABT.....	46
III.2. Caractérisation spectroscopique du composé DABT	46
III.2.1. Spectroscopie infrarouge (IR)	46
III.2.2. Spectroscopie RMNH ¹ et C ¹³	47
III.2.3. Spectroscopie de masse.....	49

III.3. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C45 par la base de Schiff DABT en milieu HCl 1 M.....	49
III.3.1. Gravimétrie.....	50
III.3.1.1. Impact de la concentration.....	50
III.3.1.2. Impact du temps	52
III.3.2. Etude électrochimique.....	53
III.3.2.1. Potentiel en circuit ouvert (OCP)	53
III.3.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	54
III.3.2.3. Les courbes de polarisation	59
III.3.2.3.1. Impact de la concentration	59
III.3.2.3.2. Impact de la température.....	63
III.3.3. Isotherme d'adsorption et calculs thermodynamiques	68
III.3.4. Effet synergique	70
III.3.5. Analyse de la surface.....	73
III.3.5.1. Mesure de l'angle de contact	73
III.3.5.2. Analyse par MEB (Microscopie électronique à balayage)	73
III.3.5.3. Analyse par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)	75
III.3.5.4. Analyse par AFM (Microscopie à force atomique)	76
III.3.6. Analyse de la couche protectrice par spectroscopie UV-visible.....	78
III.3.7. Etude théorique	79
III.3.7.1. Calculs de la chimie quantique (DFT).....	79
III.3.7.2. Simulation de la dynamique moléculaire (SDM).....	85
Références bibliographiques.....	89
Conclusion générale et perspectives.....	94

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion désigne la dégradation des métaux causée par l'influence de leur environnement résultant d'un processus spontané à l'interface, soit chimique, soit électrochimique. Ces phénomènes entraînent une détérioration rapide des structures métalliques, ayant des conséquences significatives dans divers secteurs, notamment l'industrie. Celles-ci incluent des arrêts de production, le remplacement de pièces endommagées par la corrosion, ainsi que des risques d'accidents et de pollution, tous ayant des impacts économiques parfois sévères [1].

L'acier est devenu d'une grande importance dans notre vie, en particulier dans les domaines industriels variés, comme l'industrie des matériaux de construction, l'industrie du gaz et du pétrole, la fabrication des automobiles, etc. grâce à ses excellentes caractéristiques mécaniques et thermiques, en plus de son faible coût de fabrication [2]. Cependant, les matériaux faits d'acier démontrent une faible capacité de résistance à la corrosion et, après une courte période, se corrodent facilement. D'autre part, les solutions acides sont couramment utilisées dans divers secteurs industriels, principalement pour des applications telles que le nettoyage ou le décapage par voie acide, la stimulation des puits de pétrole et le détartrage situés tels que la rouille, le tartre irrégulièrement réparti, les dépôts bactériens, etc. [3]. Par ailleurs, de nombreux procédés de synthèse industrielle utilisent des solutions acides; du fait de l'agressivité de ces solutions, il est devenu essentiel d'utiliser des inhibiteurs de corrosion pour minimiser l'impact de l'attaque sur les surfaces métalliques.

Les inhibiteurs de corrosion englobent à la fois les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs inorganiques. L'emploi d'un inhibiteur de corrosion inorganique a été considérablement limité en raison des caractéristiques d'un dosage élevé, d'un effet d'inhibition de la corrosion insatisfaisant et d'une pollution environnementale importante.

Au cours des années récentes, en raison des pertes substantielles engendrées par la corrosion dans le domaine industriel et même domestique, et qui ont été estimées à représenter entre 1 à 5 % du produit national brut d'un pays industrialisé, notamment dans les pays industrialisés tels que l'Italie, la France, les Etats-Unis, le Japon, la suède, la Chine et l'Inde, la recherche a fortement progressé dans le domaine de la protection des installations industrielle (équipements, canalisations, etc.) contre les risques de corrosion, et s'est de plus en plus orientée vers le développement de complexes organiques non-toxiques, écologiques et stables [1].

Les inhibiteurs organiques représentent une approche innovante pour assurer la protection des métaux contre la corrosion dans des environnements agressifs. Les complexes organiques renfermant des hétéroatomes (O, N, S, P), des groupes imines ($-C=N-$), des électrons π des noyaux aromatiques, des liaisons insaturées, de longues chaînes carbonées et des structures avec des surfaces planes contribuent énormément au contrôle de la corrosion par interactions physicochimiques avec la surface métallique [4]. L'adsorption des inhibiteurs à l'interface métal/solution est généralement influencée par la nature et la charge du métal, les facteurs stériques, la nature de l'électrolyte et la structure chimique de l'inhibiteur [5].

Les bases de Schiff se sont révélées être les inhibiteurs organiques de corrosion les plus fréquentes et les plus efficaces en milieu acide. La popularité croissante des bases de Schiff est principalement due à leur simplicité de synthèse à partir de matières premières relativement peu coûteuses, à leur haute pureté, à leur faible toxicité et à leur nature respectueuse de l'environnement [6].

Il a été prouvé que les bases de Schiff présentent des performances d'inhibition plus élevées que les composés dont elles proviennent (aldéhydes et amines), ce qui peut être attribué à la présence du groupe imine dans les molécules [7].

Dans ce travail, une nouvelle base de Schiff, à savoir le 1, 13-bis-[(4-diméthylamino) benzaldéhyde 4, 7, 10-trioxatridecanediimine] (DABT) a été synthétisée, caractérisée par IR, RMN 1H , RMN ^{13}C et spectroscopie de masse et testée comme inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone C45 en environnement agressif ainsi que l'amine (4, 7, 10-trioxatridecanediimine) dont elle provient.

L'originalité de ce composé organique réside dans le fait qu'il contient dans sa structure plusieurs hétéroatomes (il y a trois atomes d'oxygène et deux d'azote), deux groupes imines ayant des paires d'électrons libres en plus des électrons π relatifs aux deux noyaux aromatiques qui conduisent à une plus grande adsorption de l'inhibiteur DABT à la surface de l'acier C45.

L'efficacité inhibitrice de la corrosion de complexe (DABT) et de l'amine correspondante (AM) dans le milieu HCl 1 M a été évaluée en recourant à diverses techniques, à savoir : la gravimétrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la polarisation potentiodynamique et la mesure de l'angle de contact. La morphologie de la surface de l'acier a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de confirmer l'efficacité inhibitrice de la base de Schiff. De plus, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation de la dynamique moléculaire (SDM) ont également été utilisées pour fournir un support théorique aux résultats expérimentaux.

Le manuscrit est structuré en trois sections :

Le premier chapitre propose une introduction aux inhibiteurs de corrosion, suivie d'une revue théorique et d'une synthèse bibliographique sur l'utilisation des complexes bases de Schiff comme anti- corrosion pour l'acier dans des milieux acides.

Le chapitre suivant expose les principales techniques et les conditions expérimentales utilisées dans cette investigation.

Le dernier chapitre traite initialement de la synthèse et de la caractérisation de la base de Schiff étudiée par les méthodes spectroscopiques d'analyse et, dans un deuxième temps, de l'analyse de l'efficacité inhibitrice des complexes DABT et AM sur la corrosion de l'acier C45 dans un environnement agressif. Cette étude comprend :

- L'impact de la concentration et du temps d'immersion sur le taux de corrosion.
- L'impact de la température sur l'efficacité inhibitrice et le procédé d'adsorption afin d'élucider les interactions métal-inhibiteur.
- L'effet synergique de quelques ions halogénures sur l'activité inhibitrice.
- L'analyse de la surface métallique à l'aide du MEB associé à l'analyse EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).
- Afin de vérifier les résultats obtenus, une analyse théorique utilisant la DFT et la SDM a été réalisée.

Cette étude est clôturée par une conclusion générale qui englobera les résultats essentiels obtenus avec en vue certains perspectives.

Références bibliographiques

- [1] B. Tan, Y.Li, Z. Gong, X. Zhang, J. Chen, L. Guo, J. Xiong, J. Liu, R. Marzouki, W. Li, J. Mol. Liq. 397 (2024) 124117.
- [2] R. Khanna, V. Kalia, R. Kumar, R. Kumar, P. Kumar, H. Dahiya, P. Pahuj, G. Jhaa, H. Kumar, J. Mol. Struct. 1279 (2024) 136845.
- [3] E. E. El-Katori, M.I. Nessim, M.A. Deyab, K. Shalabi, J. Mol. Liq. 337 (2021) 116467.
- [4] P.P. Kumari, G. Anusha, J.N. Mishma, R. K. Sinha, A. S. Suvarna, S. L. Gaonkar, Heliyon.9 (2023) e21014.
- [5] E. Ech-chihbi, A. Nahlé, R. Salim, F. Benhiba, A. Moussaif, F. El-Hajjaji, H. Oudda, A. Guenbour, M. Taleb, I. Warad, A. Zarrouk, J. Alloys Compd.844 (2020) 155842.
- [6] S. K. Saha, M. Murmua, N. C. Murmua, P. Banerjee, J. Mol. Struct.1245 (2021) 131098.
- [7] N. M. EL Basiony, A. Elgendy, H. Nady, M. A. Migaheda , E. G. Zaki, RSC Adv. 9 (2019) 10473.

Chapitre I

Rappel théorique

et

synthèse bibliographique

I. Rappel théorique et synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les aciers

I.1.1. Définition

L'acier est un alliage métallique composé essentiellement de fer et de carbone; il se différencie des fontes et des ferroalliages par un taux de carbone variant entre 0,02 % et 2 % de sa masse totale. C'est fondamentalement ce contenu en carbone qui donne à l'acier ses caractéristiques, lesquelles varient significativement selon le taux de carbone ainsi que de la quantité d'éléments d'apport tels que Cr, Mn, Ni, etc. En général, les aciers possèdent d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques.

I.1.2. Les différents types d'aciers

Les aciers se caractérisent par une grande diversité de nuances. Les différents types d'alliages à base de fer peuvent être catégorisés selon leur composition chimique ou de leur domaine d'application. Cette classification nous permet de distinguer trois catégories d'aciers :

- Les aciers alliés
- Les aciers inoxydables [1].
- L'acier au carbone : la quantité de carbone dans l'acier influence largement ses propriétés mécaniques. Un taux de carbone plus élevée rend l'acier plus dur et plus résistant, mais aussi moins ductile. En revanche, un faible taux de carbone rend l'acier plus souple et malléable. Il convient de noter que l'acier au carbone contient généralement de petites quantités d'autres éléments, tels que Mn, Si et P. La fourchette de carbone est comprise entre 0.42 et 0.50%.

I.1.3. Les applications de l'acier au carbone

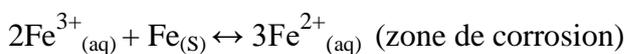
Il est employé pour les composants qui nécessitent de meilleures performances que l'acier à faible contenu en carbone [2]. Les applications typiques sont les conduites d'eau d'irrigation, les industries du pétrole, les engrenages, les arbres, les rouleaux, les vilebrequins, les bagues, les boulons, etc.



Figure I.1 : Produits en acier au carbone.

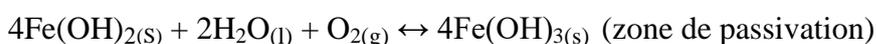
I.1.4. Stabilité de l'acier en milieu aqueux

Étant donné que l'acier est essentiellement constitué d'un alliage métallique contenant du fer, il est nécessaire d'étudier sa stabilité en fonction des différents degrés d'oxydation du fer. Selon la courbe E-pH du fer (Figure I.2), on remarque que le fer (II), réducteur du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et oxydant du couple Fe^{2+}/Fe a un domaine bien défini : il ne se dismute pas. Le fer métallique Fe et l'ion ferrique Fe^{3+} sont divisés en domaines de stabilité distincts : ils ne peuvent pas coexister ensemble. La limaille de fer décolore une solution ferrique orangée selon la réaction (à un $\text{pH} < 2$) :



Dans un milieu désoxygéné, la zone de stabilité de l'eau comprend les zones de majoritaire du fer (II) et du fer (III) : ces espèces sont complètement stables dans l'eau. Il n'en est pas de même pour le fer dont la zone prédominance est séparée de celui de l'eau, en particulier dans milieu acide. Pour cela, nous aurons la réaction de réduction de l'eau par le fer en milieu acide : $\text{Fe}_{(\text{s})} + 2\text{H}^{+}_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})}$ (zone de corrosion)

En milieu basique, la réaction ne se produit pratiquement pas, car les potentiels des couples $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et Fe^{2+}/Fe sont trop proches [3], nous sommes dans une zone de métastabilité (passivation). Avec cela, la dissolution d' O_2 dans l'eau dans un environnement aéré. Étant donné que l'oxygène présente un domaine de prédominance séparé avec ceux du fer (0) et du fer (II), le fer (III) est le seul métal stable dans ces conditions. Toute solution contenant du fer(II) s'oxyde lentement en fer(III) en contact avec l'air (O_2):



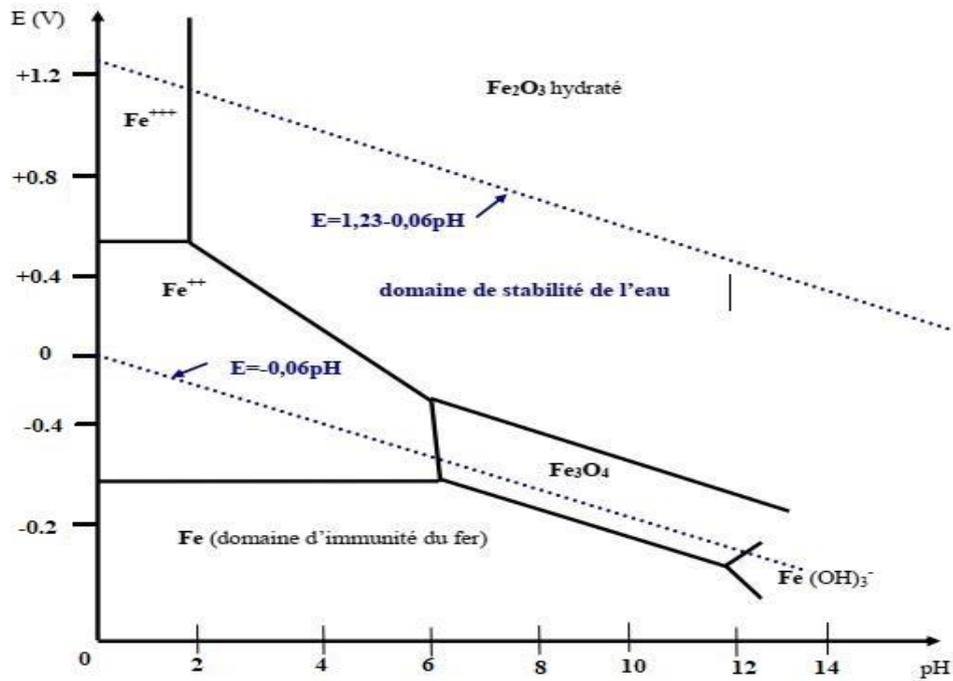


Figure I.2 : Courbe de Pourbaix (E-pH) du système Fe-H₂O à T=25°C

I.2. Généralités sur la corrosion

I.2.1. Définition de la corrosion

La corrosion se définit comme le processus d'altération d'une matière suite à une réaction chimique avec un agent oxydant (principalement l'O₂ et les cations H⁺). Il est nécessaire d'exclure les effets purement mécaniques, tels que la rupture due à des chocs, lorsqu'on considère la corrosion. Cependant, la corrosion peut interagir avec les sollicitations mécaniques pour entraîner la corrosion sous contrainte et la corrosion due à la fatigue. En outre, la corrosion joue un rôle dans certains types d'usure des surfaces qui résultent à la fois de causes physicochimiques et mécaniques.

Les cas les plus célèbres comprennent l'oxydation des métaux exposés à l'air ou à l'eau, tels que la formation de rouille sur le fer et l'acier, ainsi que la création de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages comme le bronze et le laiton. Néanmoins, la corrosion affecte de manière plus étendue divers types de matières comme les métaux, les plastiques, les céramiques, dans des environnements variés tels que l'atmosphère, les milieux aqueux et les hautes températures.

L'analyse approfondie des processus de corrosion des métaux est principalement du ressort de la discipline de l'électrochimie. L'exploration des phénomènes de corrosion est une branche de la science des matières qui intègre des concepts de physicochimie et parfois de biologie [4].

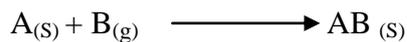
I.2.2. Types de corrosion

I.2.2.1. Corrosion chimique (sèche)

Elle correspond à une réaction hétérogène d'une phase gazeuse avec un matériau métallique. Le mécanisme d'oxydo-réduction de la corrosion chimique se produit dans les atomes avec le milieu ambiant, en l'absence d'électrolyte. Le passage d'un courant électrique n'est pas impliqué dans la corrosion purement chimique. Le flux électronique cesse, en raison de l'échange d'électrons entre les divers réactifs s'effectuant de manière directe. L'air contient de l'O₂, de l'humidité (H₂O) et des vapeurs acides (CO₂, H₂S, SO₂, etc.).

Tous ces agents sont corrosifs, cependant le CO₂ est fréquemment prédominant. Il est généralement accepté que la corrosion est le produit de l'interaction de divers agents. Cependant, la présence d'un acide, même en faible concentration, est nécessaire pour permettre le processus d'attaque.

La réaction qui a lieu se présente sous la forme de:



I.2.2.2. Corrosion biologique

Il s'agit de l'attaque directe ou indirecte des bactéries sur les métaux, notamment dans les canalisations souterraines. Ce type de corrosion peut se manifester à travers différents modes de mécanisme:

- ✓ Par création des milieux corrosifs.
- ✓ En agissant directement sur le teneur de réaction anodique ou cathodique.
- ✓ Par croissance et multiplication des microorganismes, la formation de cellules électrolytiques à la surface est favorisée [5].

I.2.2.3. Corrosion électrochimique

Il s'agit du type de corrosion le plus courant, se manifestant en présence d'une hétérogénéité dans le matériau métallique ou dans l'environnement réactif. Ainsi, une réaction électrochimique se produit, entraînant la génération d'un courant électrique de l'anode vers la cathode dans la solution, au cours de laquelle l'anode (-) est attaquée.

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



Les cations Mn^+ sont mis en solution, où ils subissent la solvataion par un nombre spécifique de molécules d'eau. Lorsque les électrons demeurent dans le métal, celui-ci acquiert une charge négative et génère des forces électrostatiques attractives envers les cations présents dans la solution. Si ces électrons peuvent être utilisés ailleurs sur la surface métallique, par exemple lors d'une réduction cathodique, cette réaction se prolonge dans le temps. À la cathode, il y'a réduction d'un oxydant de valence (z) à la surface du métal selon la demi-équation de réduction suivante:

$Ox + ze^- \rightarrow Red$: **réaction cathodique**, pôle (+) avec l'acquisition des électrons.

Les deux réactions se déroulent de manière concomitante, ce qui conduit à un courant électrique total apparemment nul: il est tout de même présent, on l'appelle courant de corrosion [6,3].

I.2.3. Formes de corrosion

I.2.3.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme, également appelée corrosion généralisée, est la forme la plus répandue de corrosion. Elle se caractérise par une progression homogène sur l'ensemble de la surface du matériau, conduisant une baisse constante de son épaisseur ou un simple changement de couleur.

I.2.3.2. Corrosion localisée

C'est la forme la plus destructive et la plus dangereuse. C'est une attaque localisée qui peut souvent se développer profondément. La corrosion localisée se produit en présence d'une hétérogénéité dans le système étudié (métal/milieu agressif) ou des conditions physico-chimiques existant à la surface. On peut classer cette corrosion en différentes formes:

a. La corrosion galvanique

Il résulte de la création d'une pile électrochimique entre deux métaux reliés qui se distinguent par leur potentiel à se corroder. L'un des métaux subira une oxydation sur les sites anodiques, tandis que l'autre subira une réduction sur le métal le moins noble des deux sera susceptible de se corroder dans les sites cathodiques. Par exemple, dans les systèmes Fe-Zn et Cu-Zn, le zinc se dégrade rapidement.

b. La corrosion par piqûres

Il s'agit de la forme la plus nocive, étant générée sur les métaux qui sont revêtus d'une fine couche d'oxyde par certains anions, tels que le chlorure. En utilisant une petite surface d'ouverture, elle forme des cavités d'un diamètre de quelques dizaines de micromètres à l'intérieur de la matière. Cette forme de corrosion affecte tous les types d'acier, en particulier l'acier inoxydable.

c. Corrosion caverneuse

Cette forme de corrosion apparaît dans les fissures et autres zones difficilement accessibles à l'air (O_2) lorsqu'il y a pénétration de solution entre deux sections différentes d'une structure.

d. Corrosion sélective

L'oxydation d'un composant de l'alliage par rapport à un autre peut entraîner la création d'une structure métallique poreuse. Un exemple célèbre de ce phénomène est la dézincification, qui se traduit par la dissolution sélective du zinc dans un alliage de laiton (70% Cu + 30% Zn).

e. Corrosion intergranulaire

C'est un processus de corrosion qui affecte les joints de grains des métaux, généralement accompagnée d'une précipitation de carbures de métaux oxydables.

f. Corrosion érosion

Elle se produit en raison de l'action combinée entre une réaction électrochimique et l'élimination mécanique du matériau. Elle se manifeste régulièrement sur des métaux soumis à un flux rapide d'un liquide. Cette forme de corrosion impacte les métaux ayant une faible dureté [7, 5] comme : Cu, Pb, etc.

I.2.4. Les facteurs affectant la corrosion

Le comportement d'une matière concernant la corrosion est influencé par divers facteurs:

- ✓ Facteurs associés au matériau : la composition, la cristalline, la taille des grains, le niveau de dégradation, contraintes résiduelles, traitement thermique et mécanique, noblesse du métal, etc.
- ✓ Facteurs associés à la surface : composition superficielle, rugosité, couche superficielle, précipités et impuretés apparaissant à la surface, orientation des grains, séparation intergranulaire, etc.
- ✓ Facteurs associés au milieu : concentration, pH, taux d'oxygène, température, pression, présence de bactéries, complexants, agitation et écoulement, irradiation, etc.
- ✓ Facteurs associés au temps : le vieillissement et les contraintes mécaniques [8].

I.3. Protection des métaux contre la corrosion

La protection des métaux contre la corrosion vaut mieux être en début d'exploitation pour être plus efficace, et pour y parvenir il existe plusieurs manières : protection anodique, protection cathodique, protection par potentiel imposé et l'emploi des inhibiteurs de corrosion.

I.3.1. Définition d'un inhibiteur

Les inhibiteurs de corrosion constituent une méthode originale pour prévenir la corrosion des métaux et des alliages. L'innovation réside dans le fait que le traitement anticorrosion est effectué par un milieu corrosif plutôt que sur le métal lui-même. Selon la norme ISO8044(2020) : un inhibiteur est une «Substance chimique qui, présente à une concentration appropriée dans un système de corrosion, diminue la vitesse de corrosion, sans changer notablement la concentration en agent corrosif ». La définition d'un inhibiteur de corrosion est donnée par National Association of Corrosion Engineers (NACE) : Un inhibiteur de corrosion est généralement efficace à faible concentration.

Sur la base de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit avoir quelques propriétés essentielles :

- Être efficace à faible concentration
- Être stable aux températures utilisées
- Être stable dans l'existence d'autres composants
- Être efficace dans les conditions d'utilisation requises
- Son utilisation est peu coûteuse au regard des économies qu'il permet de réaliser
- Diminuer le taux de corrosion du métal tout en préservant ses propriétés physico-chimiques
- Conforme aux normes écologiques et d'écotoxicité actuelles.

Il faut souligner que l'inconvénient des molécules inhibitrices actuellement en usage est l'écotoxicité. En réalité, un certain nombre d'entre eux pourraient être interdits, et pour cette raison, les recherches tendent à proposer des molécules sans danger pour l'environnement [9-11].

I.3.2. Utilisation des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être appliqués dans divers domaines traditionnels :

- Traitement des eaux (utilisé comme anticorrosion et anticalcaire): pour les applications industrielles, eaux sanitaires, eaux de chaudières, etc.
- L'industrie pétrolière (utilisés comme anticorrosion) : à tous les stades de cette industrie : raffinage, forage, extraction, stockage et transport, l'usage des inhibiteurs de corrosion est nécessaire afin de protéger des aménagements.
- L'industrie de la peinture métallique qui utilise des inhibiteurs comme additifs afin de prévenir la corrosion des métaux.

- La protection provisoire des métaux, lors d'une phase où la pièce ou l'installation est extrêmement exposée à la corrosion (stockage, nettoyage ou décapage) ; la surveillance du système est en principe plus aisée dans ce cas, car il est plus facile de prévoir le comportement de l'inhibiteur dans du temps.
- La protection permanente offerte par l'inhibiteur permet l'emploi des métaux comme le fer non allié avec des conditions adéquates de résistance à la corrosion, ce qui nécessite un contrôle continu de l'installation [12].

I.3.3. Les classes d'inhibiteurs

I.3.3.1. Selon la nature chimique de l'inhibiteur

a. Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont préférées aux inhibiteurs inorganiques en raison de leur faible écotoxicité ; elles contiennent au moins un atome actif capable d'effectuer un échange d'électrons afin de se lier au métal comme l'oxygène, l'azote ou le soufre.

Les inhibiteurs organiques fonctionnent en :

- ✓ Adsorption sur la superficie (exemple de complexes aminés et soufrés)
- ✓ Création d'une couche protectrice à la surface métallique
- ✓ Neutralisation du milieu corrosif
- ✓ Chauffage de la surface métallique par l'eau.

Les types de groupes fonctionnels courants qui facilitent leur adhérence au métal sont les suivants [13,14]:

- ✓ Le radical amino (-NH₂)
- ✓ Le radical hydroxyle (-OH)
- ✓ Le radical mercaptan (-SH)
- ✓ Le radical carboxyle (-COOH)

b. Inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) sont couramment employés dans des milieux neutres ou alcalins, mais sont rarement utilisés dans des milieux acides. Le phénomène d'inhibition est souvent assuré par les produits de dissociation des produits (cations et anions). Les cations inhibiteurs sont principalement Ca²⁺ et Zn²⁺, qui réagissent pour former des sels insolubles avec plusieurs anions comme l'hydroxyle (OH⁻). Les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻, comme les chromates, les silicates, les molybdates et les phosphates sont les principaux anions inhibiteurs.

L'utilisation des inhibiteurs minéraux a diminué en raison de leur toxicité, ce qui restreint leur application à des systèmes particuliers dans des circuits fermé [15, 16].

I.3.3.2. Selon la nature électrochimique du processus

a. Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques réduisent la densité de courant nécessaire pour dissoudre le métal. Il existe de nombreux types, qui sont des composés inorganiques comme les chromates, les ortho-phosphates et les silicates, etc. Ils agissent en augmentant la valeur du potentiel de corrosion du matériau pour qu'il se forme une couche protectrice passive sur l'anode. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé avec prudence [17, 18].

b. Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques sont des isolants électriques peu conducteurs qui empêchent les électrons de passer et évitent ainsi la corrosion continue. Ces inhibiteurs réduisent la vitesse de la réaction cathodique, entraînant un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles (sens négatif). Les inhibiteurs cathodiques sont généralement perçus comme étant plus sécuritaires que les inhibiteurs anodiques, car leur mécanisme d'action ne présente pas de risque de favoriser la corrosion localisée.

c. Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes fonctionnent simultanément sur les surfaces anodiques et cathodiques, réduisant la vitesse des deux réactions partielles tout en modifiant légèrement du potentiel de corrosion [19].

I.3.3.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale

a. Les inhibiteurs d'interphase (passivants)

Les couches de passivations tridimensionnelles entre la surface affectée par la corrosion et les molécules d'inhibiteurs sont formées par ces inhibiteurs. Ils s'intègrent également dans les couches barrières, cela permet de former des réseaux uniformes et compacts, caractérisés par une basse porosité et une grande stabilité.

Les inhibiteurs passivants sont classés en deux catégories :

- Les ions oxydants (tels que le CrO_4^{2-}) ont la capacité de provoquer la passivation de l'acier sans la présence d' O_2 .
- Les ions non oxydants (tels que: MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) nécessitent l'oxygène et induisent le déplacement de la réaction cathodique de réduction de celui-ci, en facilitant son adsorption à la surface métallique.

Lors d'utilisation de tels inhibiteurs, il est essentiel de surveiller régulièrement la concentration des ions dans le circuit, car tous ces ions se consomment progressivement [20].

b. Les inhibiteurs d'adsorption

L'adsorption se produit à la surface du matériau. La création d'une barrière relativement continue, mais d'une épaisseur déterminée, qui prévient la dissolution du métal, est liée à l'action inhibitrice des composés organiques. La substance organique polaire doit être adsorbée sur la surface du métal afin de créer cette couche [21, 22]. On distingue principalement deux catégories d'interactions entre l'espèce adsorbée et la surface du métal: la chimisorption et la physisorption.

➤ **La Chimisorption**

La chimisorption est le principal d'interaction entre l'inhibiteur et le matériau, c'est un processus qui implique la liaison chimique directe d'une espèce atomique ou moléculaire à un matériau à l'état solide. Le concept de chimisorption est au cœur des domaines de la chimie, et de la science des matières. Par exemple, il a été reconnu que les énergies de chimisorption des adsorbats aux interfaces gaz-solide et liquide-solide sont des descripteurs prédictifs de l'activité catalytique et de la sélectivité. Malgré la nature fondamentale et l'importance de la chimisorption, lier la géométrie (la structure et la composition) de différents matériaux à leurs propriétés de chimisorption reste un défi critique non résolu [23]. Ce processus est généralement rapide et très sensible à la température, avec une grande énergie d'activation et aboutissant à une inhibition plus efficace.

➤ **La physisorption**

La physisorption implique des liaisons faibles, telles que les forces de Van der Waals, entre les substances chimiques adsorbées et l'adsorbant. Ces liaisons sont similaires à celles qui se produisent pendant une liquéfaction. Cependant, elle se manifeste à des températures relativement basses et proches du point d'ébullition de la phase adsorbée, bien avant que le gaz ne parvienne à une pression équivalente à sa pression de vapeur maximale. En général, elle est réversible et l'équilibre se produit lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes. La diminution de la température favorise l'adsorption physique [24].

Dans la littérature, les valeurs absolues de l'enthalpie d'adsorption (ΔG_{ads}°) environ $-20 \text{ KJ} \times \text{mol}^{-1}$ ou inférieures indiquent la présence d'interactions électrostatiques entre l'inhibiteur et la surface métallique chargée est la physisorption, alors que celles avoisinant de $-40 \text{ KJ} \times \text{mol}^{-1}$ ou supérieures sont liées à la chimisorption à cause du transfert d'électrons des molécules organiques vers la surface du matière afin de composer une liaison métallique coordonnée [25].

I.4. Inhibition de la corrosion en milieu acide

L'acide chlorhydrique (HCl) est largement employé dans les opérations industrielles et est un agent fortement corrosif pour l'acier. Ainsi, la prévention de la corrosion de l'acier en milieu acide demeure un sujet d'intérêt à la fois théorique et pratique [26]. Les molécules organiques sont les inhibiteurs les plus couramment employés dans des environnements acides. Ces agents inhibiteurs agissent initialement en se fixant à la surface des métaux, avant d'interférer avec les mécanismes de corrosion afin de réduire leur vitesse, comme illustré dans la **Figure I.3** [27, 28].

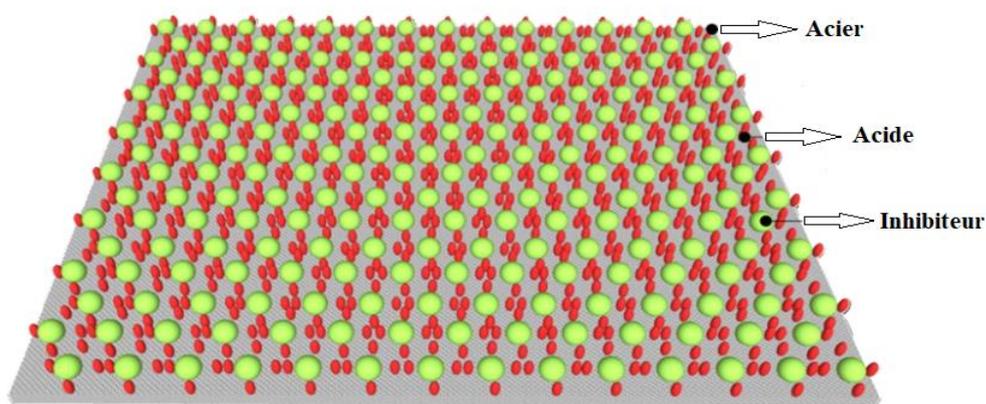
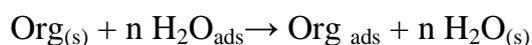


Figure I.3 : Action d'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier.

À cause de leur nature polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface métallique dans les solutions aqueuses. Ainsi, les molécules d'eau adsorbées doivent être déplacées par les inhibiteurs organiques. La réaction ci-dessous peut être employée pour décrire le phénomène d'adsorption d'une substance organique sur une surface métallique, selon Bockris [29]:



Avec : n correspond au nombre de molécules d'eau évacuées de la surface pour chaque molécule organique adsorbée, tout en étant non lié au recouvrement et de la charge du métal.

Généralement, l'adsorption des complexes organiques à la surface du métal entraîne leur inhibition de la corrosion. Ce phénomène peut être démontré par:

- ✓ L'examen des isothermes d'adsorption.
- ✓ L'inspection de la surface à l'aide de méthodes spécifiques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

I.4.1. Structure moléculaire des inhibiteurs

Il existe de nombreuses substances organiques qui agissent en tant qu'anti-corrosion dans des milieux acides, dont les plus importantes sont des composés aromatiques ainsi que les macromolécules à chaînes linéaires ou ramifiées. La structure moléculaire et la concentration déterminent leur efficacité. Ces composés organiques sont constitués d'une partie non polaire, hydrophobe et assez énorme, essentiellement composée d'atomes de carbone et d'hydrogène, ainsi que d'une partie polaire, hydrophile, contenant un ou divers groupes fonctionnels comme -OH, -NH₂, -SH, -COOH, etc.

Comme le montre la [Figure I.4](#), la molécule se fixe à la surface grâce à son groupe fonctionnel, tandis que sa partie apolaire, plus grande, recouvre en partie la surface active [30, 31].

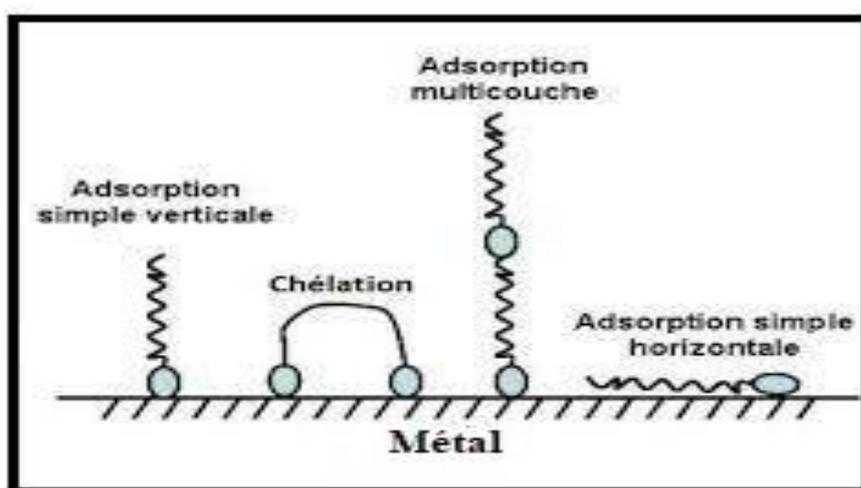


Figure I.4 : Schéma illustrant les différents modes d'adsorption des inhibiteurs organiques à la surface métallique.

I.4.2. Facteurs influençant l'adsorption de l'inhibiteur

Pour bien saisir appréhender le processus d'inhibition de ces matières, il est nécessaire de connaître les facteurs qui affectent le processus d'adsorption des inhibiteurs.

I.4.2.1. Influence de la densité électronique

En milieu acide, l'inhibition est généralement associée à la chimisorption de l'inhibiteur. L'efficacité des inhibiteurs est accrue lorsqu'ils se lient au métal en cédant des électrons de leurs atomes fonctionnels. L'efficacité de l'inhibition d'une variété de composés organiques, distinguées uniquement par leurs groupes fonctionnels, varie de manière inverse par rapport à l'électronégativité de ces atomes fonctionnels. Par conséquent, elle augmente de la manière comme suit : **O < N < S < Se < P**.

Les électrons des complexes organiques insaturés (contenant des liaisons doubles ou triples) ont la capacité de se lier aux atomes métalliques. Il est préférable de réaliser ces liaisons sur la surface du métal qui porte une charge positive. Ainsi, la présence d'une liaison insaturée peut grandement améliorer l'efficacité inhibitrice d'un composé organique dans un milieu acide, car elle favorise l'adsorption de la molécule sur une surface à charge positive (cation) ou à charge négative (anion).

Généralement, divers facteurs, notamment les effets stériques, exercent une influence sur le processus d'adsorption des composés organiques. Il n'y a donc aucune relation directe entre l'efficacité inhibitrice et la densité électronique au niveau de l'atome fonctionnel [32, 33].

I.4.2.2. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les relations entre la quantité adsorbée et la concentration de l'inhibiteur sont souvent décrites à l'aide de l'une des isothermes suivantes: Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich.

a. Isotherme de Langmuir

Selon le modèle de Langmuir, la surface contient un nombre constant de sites. Chaque site n'est capable d'absorber qu'une seule particule. En plus, l'énergie d'adsorption est constante sans tenir compte des interactions entre les particules adsorbées. La vitesse d'adsorption (V_{ads}) est en proportion de la concentration d'inhibiteur (C_{inh}) et à la fraction des sites d'adsorption inoccupés ($1-\theta$) :

$$V_{ads} = k_{ads}(1-\theta) C_{inh} \quad (I.1)$$

L'équation de l'isotherme de Langmuir est présentée comme suit:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (I.2)$$

Avec : θ est la fraction des sites occupés, aussi appelée taux de recouvrement de la surface, k_{ads} représente le coefficient d'adsorption [34].

b. Isotherme de Temkin

Dans cette isotherme, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat varie de manière linéaire avec le taux de recouvrement θ , et les constantes de vitesse chimiques dépendent également de θ . Des interactions attractives ou répulsives peuvent se produire entre les espèces adsorbées sur la surface.

L'équation de l'isotherme de Temkin s'exprime comme suit :

$$bC_{inh} = \frac{e^{(a\theta)} - 1}{1 - e^{-a(1-\theta)}} \quad (I.3)$$

Avec : (a) exprime la constante d'interaction entre les molécules adsorbées, (b) indique le coefficient d'adsorption et C_{inh} désigne la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est souvent complexe de déterminer le comportement d'un inhibiteur dans un système spécifique en termes de type d'isotherme auquel il se conforme. Il convient de noter que l'adsorption sur une surface hétérogène est généralement associée à une isotherme de type Langmuir. Ces observations appellent à une grande précaution lorsqu'il s'agit de manipuler les taux de recouvrement.

c. Isotherme de Frumkin

L'expression suivante représente l'isotherme de Frumkin après réarrangement :

$$\ln\left[\frac{\theta}{C_{inh}(\theta-1)}\right] = \ln K + 2a\theta \quad (I.4)$$

Avec : K est la constante d'équilibre pour la réaction d'adsorption, C_{inh} indique la concentration de l'inhibiteur, (a) représenté le paramètre d'interaction qui associe la variation de l'énergie d'adsorption et le taux de recouvrement :

Lorsque $a > 0$, les interactions entre deux espèces en surface sont de nature attractive; lorsque $a < 0$, elles sont répulsives, lorsque $a \rightarrow 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

d. Isotherme Freundlich

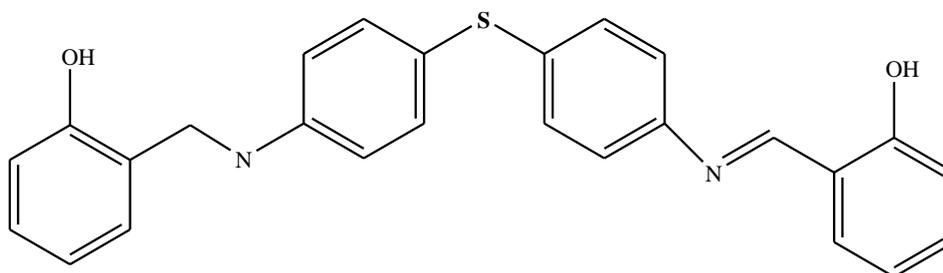
Le modèle empirique de l'équation de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Son utilisation dans les cas où la création de plus d'une monocouche d'adsorption est possible à la surface, et où les sites sont caractérisés par une hétérogénéité en termes d'énergies de fixation.

L'équation suivante représente l'isotherme :

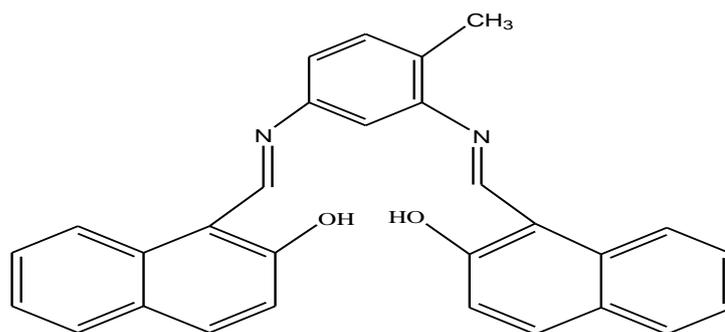
$$\log \theta = \log K_{ads} + \frac{1}{n} \log C_{inh} \quad (I.5)$$

Avec: K_{ads} représente la constante d'adsorption de Freundlich, n est une constante qui varie en fonction de la nature de l'adsorbat et de la température, et C_{inh} indique la concentration de l'inhibiteur [35].

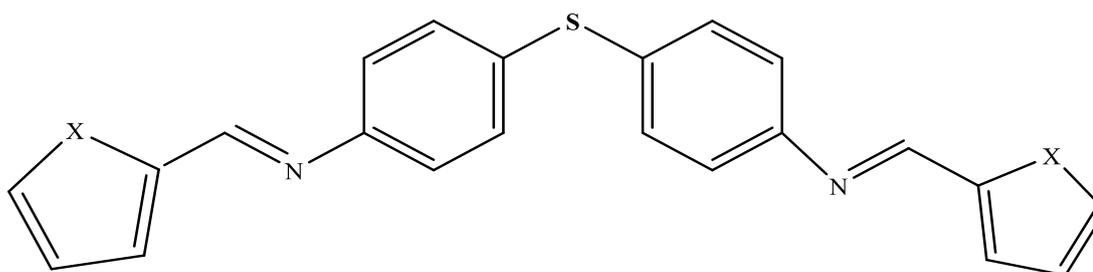
R. Rikouh et coll. [40] ont étudié l'impact inhibiteur d'une nouvelle base de Schiff, à savoir le 4,40-thio bis{N-[(E)-phénol-3-ylméthylidène] aniline}(SB), sur la corrosion de l'acier doux en présence d'une solution de HCl 1M en mode hydrodynamique et stagnant à des concentrations et des températures variées. Pour évaluer l'effet d'inhibition, différentes techniques ont été utilisées, notamment la mesure de la gravimétrie, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Il a été observé que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur, mais diminue avec l'élévation de la température. Les courbes de polarisation attestent que la base de Schiff est un inhibiteur mixte. L'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique obéit à l'isotherme de Langmuir.



Une nouvelle base de Schiff 2,4-Bis (2-hydroxy naphthalaldéhyde) diiminotoluène (L) a été préparée et caractérisée via les techniques d'analyse : FT-IR, UV-Vis, RMN ^1H et ^{13}C , par **S. Boukazoula et coll. [41]**. La diffraction des rayons X (XRD) révèle que L se cristallise sous la forme phénol-imine. L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M de L a été étudiée par des mesures chimiques (gravimétrie) et électrochimiques (courbes de Tafel et EIS); ces mesures montrent que l'efficacité inhibitrice accroît en augmentant la concentration de L. Les études de polarisation démontrent que L agit en tant qu'inhibiteur de type mixte. Cet inhibiteur agit par adsorption suivant l'isotherme de Langmuir. La spectroscopie d'absorption UV-Vis a été utilisée afin d'étudier la formation du complexe entre l'inhibiteur et le fer. La microscopie électronique à balayage (MEB) confirme la formation de la couche adsorbée d'inhibiteur, qui ralentit la vitesse de corrosion dans le milieu corrosif. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation de la dynamique moléculaire (SDM) ont été employées afin d'établir la corrélation entre les paramètres chimiques quantiques et l'efficacité inhibitrice.



I. Benmahammed et coll. [42] ont examiné l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans un milieu agressif par les complexes bases de Schiff nommés [4,4'-Bis(pyrrole-2-carboxaldéhyde) diphenyl diimino sulfure (L1) et 4,4'-Bis(thiophène- 2-carboxaldéhyde) diphenyl diimino sulfure (L2)] qui a été effectuée en recourant des méthodes de gravimétrie, courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, microscope à force atomique (AFM), microscopie électronique à balayage (MEB). L'impact de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur le pouvoir inhibiteur de L1 et L2 a été examiné et le mécanisme d'adsorption de ces inhibiteurs à la surface métallique a été identifié en appliquant l'isotherme adéquate. Les résultats expérimentaux suggèrent que ces complexes sont des inhibiteurs de corrosion efficaces et que leur capacité inhibitrice croît proportionnellement à la concentration d'inhibiteur. L'adsorption de ces composés à la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme de Langmuir.

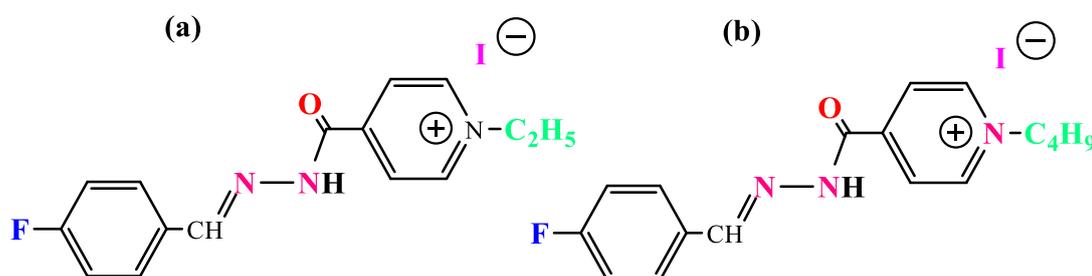


Avec : X=NH → 4,4'-Bis (pyrrole-2-carboxaldéhyde) diphenyldiiminosulfide (L1)

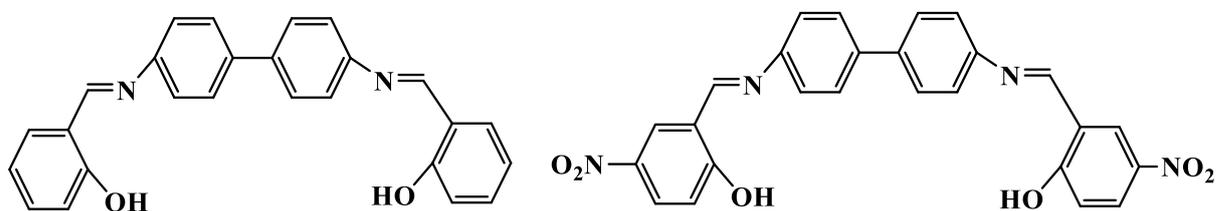
X=S → 4,4'-Bis (thiophène-2-carboxaldéhyde) diphenyldiiminosulfide (L2)

L'étude de l'efficacité inhibitrice de nouveaux liquides ioniques synthétisés dérivés de la pyridine, à savoir : (IPyrC₂H₅) [a] et (IPyr-C₄H₉) [b] contre la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M a été mise en œuvre par **F.E.L. Hajjaji et coll. [43]** en recourant des techniques électrochimiques. Les courbes de Tafel ont révélé que l'IPyr-C₂H₅ et l'IPyr-C₄H₉ se comportent comme des inhibiteurs de type anodique. Les résultats des mesures de

spectroscopie d'impédance électrochimique ont révélé que les deux composés inhibent la corrosion de l'acier doux avec une efficacité plus de 88 % pour l'IPyr-C₂H₅ et 92% pour IPyr-C₄H₉. Ces composés peuvent s'adsorber à la surface de l'acier doux par des liaisons chimiques et physiques, selon l'isotherme de Langmuir. La méthode DFT a été utilisée pour corrélérer la structure moléculaire des liquides ioniques dérivés du pyridinium et leur efficacité d'inhibition expérimentale. Les études de dynamique moléculaire (MD) ont révélé une énergie d'interaction plus élevée pour IPyr-C₄H₉ par rapport à IPyr-C₂H₅. La fonction de distribution radiale (RDF) indique une chimisorption des inhibiteurs sur la surface métallique.



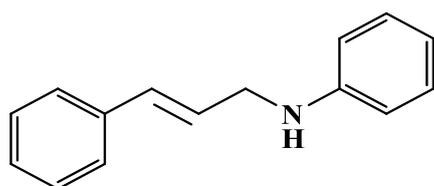
L'inhibition de la corrosion de l'acier à faible taux de carbone en présence d'une solution de HCl 2M par deux bases de Schiff : N,N0-bis(salicylidène) benzidine (A) et N,N'-bis(5-nitrosalicylidène) benzidine (B) a été examinée par **N.Soltani et coll. [44]** à l'aide des techniques de gravimétrie, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la polarisation potentiodynamique. Les courbes de polarisation révèlent que les complexes étudiés sont des inhibiteurs de type mixte. Les résultats indiquent que l'efficacité inhibitrice accroît lorsque la concentration d'inhibiteur augmente et cette efficacité est dans l'ordre : B > A. Les données expérimentales obtenues correspondent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.



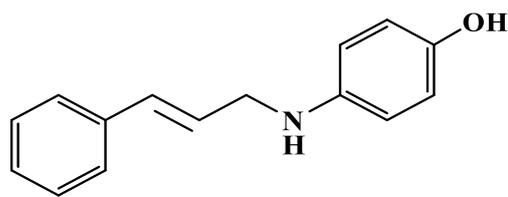
Base de Schiff A: N, N'-bis (salisyldéhyde) benzidine

Base de Schiff B: N, N'-bis (2-hydroxy-6-nitrobenzaldehyde) benzidine

Deux composés organiques ont été synthétisés par **Y. Boughoues et coll. [45]** à savoir : N-[(2E)-3-phénylprop-2-én-1-yl] aniline (PPA-1) et 4-[(2E)-3-phénylprop-2-én-1-yl]amino} phénol (PPAP-2). Leurs structures ont été confirmées par DRIFT, RMN¹H et RMN¹³C. Les deux molécules organiques ont été inspectées comme anti-corrosion pour l'acier doux dans une solution contenant du HCl. Les études expérimentales telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique, la polarisation potentiodynamique et l'analyse de surface ont été menées afin de confirmer la présence d'une couche organique recouvrant la surface de l'acier doux. Par ailleurs, des études théoriques par DFT et par simulation dynamique moléculaire ont été entreprises pour corroborer les résultats expérimentaux et pour établir le mécanisme d'adsorption et l'orientation des deux molécules organiques à l'interface acier doux solution agressive. Les deux composés s'adsorbent à la surface de l'acier conformément le modèle de Langmuir. Les charges de Mulliken, les fonctions de Fukui, l'affinité du proton et la basicité en phase gazeuse indiquent que les hétéroatomes (N,O) sont les sites actifs les plus basiques.

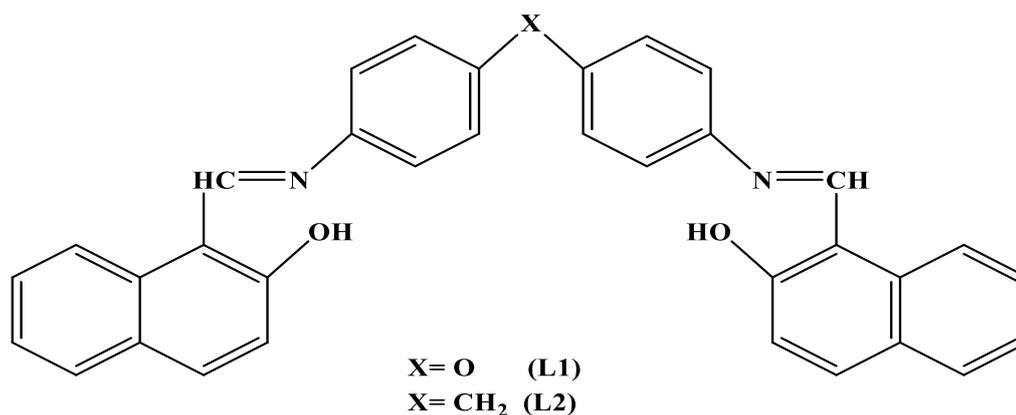


N-[(2E)-3-phenylprop-2-en-1-yl] aniline
PPA-1



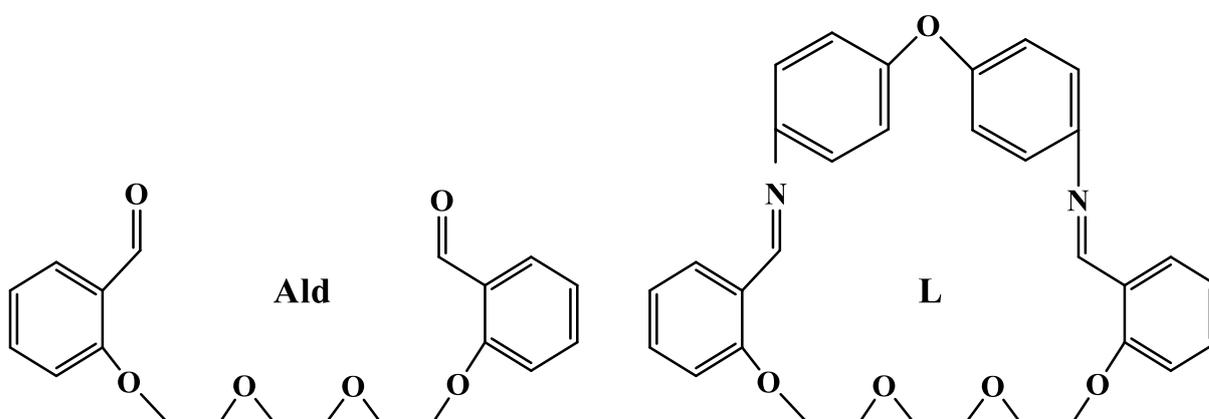
4-[(2E)-3-phenylprop-2-en-1-yl] amino}phenol
PPAP-2

H. Debab et coll. [46] ont synthétisé et examiné l'impact inhibiteur de deux nouvelles bases de Schiff : 4,4'-bis (2-hydroxy-1-naphtaldéhydeimine) diphenyléther (L1) et 4,4'-bis (2-Hydroxy-1-naphtaldéhydeimine) diphenylméthane (L2) sur la corrosion de l'acier au carbone en présence d'une solution HCl 1M par gravimétrie, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et par polarisation potentiodynamique. L'efficacité inhibitrice de ces complexes varie avec la concentration et le temps d'immersion. Les courbes de Tafel montrent que les complexes testés sont de caractère inhibiteur mixte. L'analyse par EIS a révélé un accroissement de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et une baisse de la capacité de la double couche (C_{dl}) en fonction de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur ; et l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. L'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique obéit à l'isotherme de Langmuir.



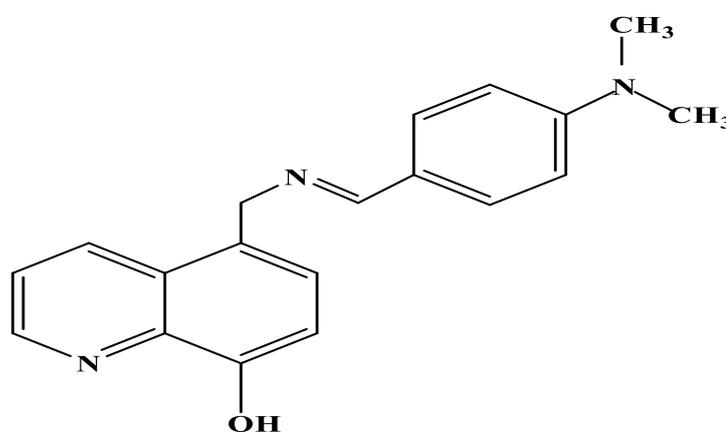
L'impact inhibiteur de l'aldéhyde (Ald) et de la base de Schiff (L) correspondante sur la corrosion de l'acier au carbone XC48 dans une solution HCl 1M a été examiné par **L. Boucherit et coll.** [47] en recourant aux mesures gravimétriques et des procédés électrochimiques.

Ces composés sont des inhibiteurs de corrosion efficaces et leur efficacité inhibitrice accroît avec la concentration de l'inhibiteur, atteignant jusqu'à 91% et 95% à 5×10^{-3} M pour (Ald) et (L) respectivement. (L) est plus stable et efficace que (Ald). L'adsorption de ces complexes à la surface de l'acier au carbone obéit à l'isotherme de Langmuir.

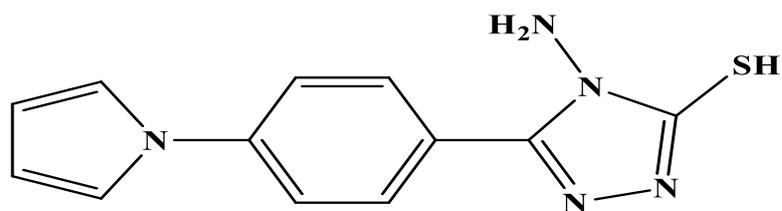


H. Fakhry et coll. [48] ont étudié l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux en présence d'une solution de HCl 1 M, sans et avec d'un dérivé de quinoléine: 5-[[4-Dimethylamino- benzylidène)-amino]-méthyl}-quinolin-8-ol (MABQ). La polarisation potentiodynamique (PPD), la spectroscopie d'impédance électrochimique et la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) avec spectroscopie à dispersion d'énergie (SDE) ont été combinées pour étudier les performances d'inhibition correspondantes. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation de la dynamique moléculaire (SDM) ont été

utilisées pour étudier les propriétés électroniques et la nature de la réaction entre la molécule inhibitrice et la surface métallique. Les résultats de la SIE ont montré que l'addition progressive de l'inhibiteur MABQ est à l'origine de l'augmentation de la résistance de polarisation et de la diminution de la capacité de la double couche en raison de la création d'une couche protectrice à la surface métallique. L'efficacité inhibitrice atteint 95,8 % à 10^{-3} M. Les résultats de la PPD révèlent que MABQ fonctionne comme un inhibiteur mixte. MABQ est adsorbé à la surface du métal conformément à l'isotherme de Langmuir. Les résultats obtenus par DFT et la simulation de SMD concordent avec les résultats expérimentaux.

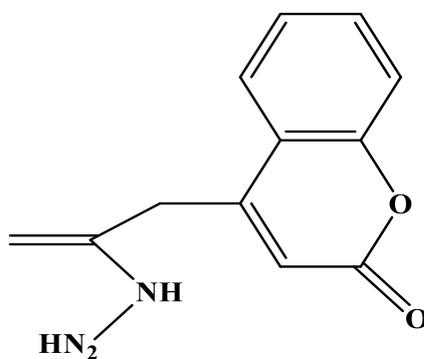
**MABQ**

Un triazole, à savoir 1-Amino-2-mercapto-5-(4-(pyrrol-1-yl) phényl)-1,3,4-triazole (AMPPT), a été synthétisé et caractérisé par **A.M. Mustafa et coll.[49]** à l'aide de RMN¹H, RMN¹³C et IR en plus de l'analyse micro-élémentaire (CHN). L'activité inhibitrice d'AMPPT sur l'acier doux en solution de HCl 1 M a été appréciée par spectroscopie d'impédance électrochimique et par polarisation potentiodynamique. L'examen de la surface a été effectué en utilisant de la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats expérimentaux obtenus indiquent que l'efficacité inhibitrice de la corrosion augmente, que la concentration d'inhibiteur augmente pour atteindre 96,3 % à 500 ppm. L'adsorption des molécules d'AMPPT sur la surface du métal se fait conformément à l'isotherme de Langmuir. Les mesures de polarisation montrent que l'inhibiteur étudié est de type mixte. Les mesures SIE ont révélé un accroissement de la résistance de transfert de charge selon de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. La valeur de l'énergie libre d'adsorption ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) indique que les molécules de l'inhibiteur AMPPT s'adsorbent de manière physique et chimique à la surface de l'acier.



AMPPT

F.G. Hashim et coll. [50] ont synthétisé, caractérisé et testé de nouvelles coumarines économiques dérivées de l'hydrazine, le 4-(6-méthylcoumarine) acétohydrazide (MCA), comme inhibiteurs de corrosion de la surface de l'acier doux en présence d'une solution de HCl 1M par gravimétrie et par MEB. L'efficacité inhibitrice de la corrosion de MCA augmente avec la concentration mais diminue avec une température élevée. L'analyse de la surface par MEB a montré que MCA inhibe la corrosion de l'acier par la création d'une couche de protection. L'adsorption des molécules de MCA à la surface de l'acier se conforme à l'isotherme de Langmuir. Les calculs de la DFT ont été entrepris afin d'établir un lien entre la structure moléculaire et l'activité inhibitrice.



MCA

Références bibliographiques

- [1] J. E. Bringas, Handbook of Comparative World Steel Standards, 3ème édition (2004).
- [2] R. A., Rikouh. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1 (2021).
- [3] I. Benmahammed, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1 (2019).
- [4] J. A. Gretchen, NACE international's impact study breaks new ground in corrosion management research and practice, the Bridge 46 (2016).
- [5] A. A. Madi Abdallah, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1 (2021).
- [6] S.Marmi, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2017).
- [7] B. Grosogeat, P. Colon, La corrosion, Société francophone de biomatériaux dentaires (2009).
- [8] G. Béranger, H. Mazille, Les facteurs de la corrosion, prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique 19 (2004).
- [9] M. H. Gonzalez, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2011).
- [10] E. H. Norman, NACE glossary of corrosion terms, Mat. Protec. 4 (1965) 79.
- [11] S. About, Green inhibitors to reduce the corrosion damage, Corrosion. London: Intech Open (2020).
- [12] E. Heitz, Corros. Eng. 26 (1977) 91-96.
- [13] R. R. Annand, R. M. Hurd, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 138.
- [14] S.M. Basheer, S.L.A. Kumar, N.Sarathi, P.Rasin, M.S. Kumar, M. Muralisankar, A. Sreekanth, J. Solid State Electrochem, 27 (2023) 2323-2335.
- [15] S. Mohamed Elhadi, Université Frères Mentouri-Constantine-1 (2018).
- [16] A. A. Al-Amiery, W. N.R. Wan Isahak, W. K. Al-Azzawi, lubricants. 11 (2023) 174.
- [17] C. G. Dariva, A. F. Galio, Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications, Dev. in corr.Prot. 16 (2014) 365-378.
- [18] P. Bommersbach, Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005).

- [19] C. Fiaud, Inhibiteurs de Corrosion, Technique de l'Ingénieur (2000).
- [20] F.Constantin, Thèse de doctorat en cotutelle Franco-Roumaine, université de Pitești-Roumanie Institut national des sciences appliquées de Lyon-FRANCE (2011).
- [21] H. Debab, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1 (2018).
- [22] I. Chakib, N. K. Sebbar, H. Elmsellem, E. Essassi, Z. Abdelfettah, J. Mar. Chim. Heterocycl.1 15: 135-144 (2016).
- [23] J. A. Esterhuizen, B. R. Goldsmith, S. Linic, Chem 6 (2020) 3100-3117.
- [24] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G.Maurin, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press (2013).
- [25] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, Corros. Sci. 53 (2011) 1484-1488.
- [26] A. Benchadli, T. Attar, E. Choukchou-Braham, JARST 5 (2018) 834-844.
- [27] M. Lebrini, Thèse de Doctorat, Université de Lille 1 (2005).
- [28] H.M. Yang, Molecules 26 (2021) 3473.
- [29] JO'M. Bockris, B. Yang, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2237.
- [30] M. Benarioua, Tèse de Doctorat, Université de Batna 2 (2019).
- [31] S. Messikh, Tèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine-1 (2022).
- [32] F. Bentiss, Thèse de Doctorat, Université de Lille-1 (1999).
- [33] H. Bohni, Localized Corrosion, in Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld, Editor, Marcel DekkerInc.: New York 285-327 (1987).
- [34] W. Boukhedena, Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine-1 (2018).
- [35] N.Hadj Salah, Thèse de Doctorat, Cotutelle entre l'Université de Grenoble et l'Université Mentouri de Constantine (2012).
- [36] A. Ziouani, S. Atia, H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, N. Ghuerraf, J. Indian Chem. Soc.100 (2023) 100832.
- [37] A.A. Altalhi, Int. J. Electrochem. Sci. 19.1 (2024) 100449.

- [38] M.A. Bedair, S.A. Soliman, M.F. Bakr, E.S. Gad, H. Lgaz, I. Chung, M. Salama, F.Z.Alquahtany, *J. Mol. Liq.* 317 (2020) 114015.
- [39] S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, C. Penverne, S. Chafaa, *Measurement* 99 (2017)53-63.
- [40] R. A. Rikouh, T. Douadi, H. Hamani, M. Al-Noaimi,S. Chafaa. *J. Adhes. Sci. Technol.* 34 (2020) 1454-1479.
- [41] S. Boukazoula, D. Haffar, R. Bourzami, L. Toukal, V. Dorcet, *J. Mol. Struct.* 1261 (2022) 132852.
- [42] I.Benmahammed, T. Douadi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, *Surf. Rev. Lett.* 27 (2020) 1950165.
- [43] F. El-Hajjaji, E. Ech-chihbi, N. Rezki, F. Benhiba, M. Taleb, D. S. Chauhan, M.A. Quraishi, *J. Mol. Liq.* 314 (2020) 113737.
- [44] N. Soltani, H. Salavati, N. Rasouli, M.Pazires, A. Moghadasi, *Chem. Eng. Commun.* 203 (2016) 840-854.
- [45] Y. Boughoues. M. Benamira, L. Messaadia, N. Ribouh, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 593 (2020) 124610.
- [46] H.Debab, T. Douadi, D. Daoud, S. Issaadi, S. Chafaa, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 6958-6977.
- [47] L.Boucherit, T. Douadi, N. Chafai, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, *Int. J. Electrochem. Sci.*13 (2018) 3997-4025.
- [48] H. Fakhry, M. El Faydi, F. Benhiba, T. Laabaissi, M. Bouassiria, M. Allali, B. Lakhri, H. Oudda, A. Guenbour, I. Warad, A. Zarrouk, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 610 (2021) 125746.
- [49] A. M. Mustafa, F.F. Sayyid, N. Betti, L.M. shaker, M.M. Hanoon, A.A. Alamiery, A.A. H. Kadhum, M.S. Takriff, *S. Afr. J. Chem. Eng.* 39 (2022) 42-51.
- [50] F. G. Hashim, T. A. Salman, S.B. Al-Baghdadi,T. Gaaz,A. Al-Amiery, *Tribologia: Finnish J. of Trib.* 37 (2020) 45-53.

Chapitre II

Techniques d'étude

et

conditions expérimentales

II. Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.1. Techniques d'étude

II.1.1. Techniques spectroscopiques

II.1.1.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

Il s'agit d'une technique d'analyse employée afin de tester la pureté des composés organiques ou pour suivre l'évolution d'un milieu réactionnel. Cette méthode repose principalement sur la séparation par entraînement au moyen d'un solvant (appelé éluant ou phase mobile) sur un support (appelé phase fixe ou stationnaire) fixé sur une feuille d'aluminium semi-rigide, une plaque en verre ou en plastique recouverte de gel de silice [1].

Une plaque en gel de silice a été utilisée comme phase stationnaire, l'éluant étant le dichlorométhane avec une révélation du produit par une lampe UV.

II.1.1.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Il s'agit d'une technique d'analyse rapide employée en laboratoire pour déterminer les groupes fonctionnels des molécules organiques composant les matériaux examinés (solides, liquides ou très rarement gazeux) [2]. Cette technique fonctionne en absorbant l'échantillon aux rayonnements électromagnétiques infrarouges de longueur d'onde $\lambda = 0.8$ à 1000 nm ($\nu = 4000$ à 10 cm^{-1}). Cette gamme spectrale est segmentée en IR-proche (entre 0.8 à 2.5 μm) et en IR-moyen (de 2.5 à 25 μm et $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}) et IR-lointain ($\lambda = 25$ à 1000 nm). Le moyen infrarouge est utilisé pour identifier des molécules organiques dans notre étude. Les spectres IR ont été obtenus par un spectrophotomètre FT/IR-4200 JASCO, et les bandes d'absorption sont mesurées en cm^{-1} .

Le spectre d'absorption IR du composé étudié a été enregistré dans un domaine variant de 4000 à 600 cm^{-1} .

II.1.1.3. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis)

La spectroscopie UV-Vis est une technique d'analyse à la fois quantitative et qualitative basée sur l'utilisation de photons dont les longueurs d'onde se trouvent dans la région de l'ultraviolet (100 à 400 nm) et du visible (400 à 800 nm) [3]. Elle est principalement basée sur l'étude des interactions entre l'onde électromagnétique et la substance. La relation suivante permet de définir le rayonnement UV-Vis comme une onde électromagnétique transportant une énergie E associée à sa fréquence ν :

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où : h représente la constante de Planck ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s), c : la vitesse de propagation de la lumière dans le milieu traversé par l'onde ($c = 3 \times 10^8$ m/s dans le vide), λ : longueur d'onde du rayonnement, généralement mesurée en (nm) [4].

Une partie de l'énergie d'un rayonnement monochromatique peut être absorbée par le milieu (une solution) qu'il traverse. On peut trouver à cet effet la loi de Beer Lambert exprimée comme suit :

$$A = \log I/I_0 = \epsilon LC \quad (\text{II.2})$$

Avec : I_0 et I représentent respectivement l'intensité du rayonnement avant et après son passage à travers le milieu absorbant.

A : Absorbance de la solution,

ϵ : Coefficient d'extinction molaire

L: Longueur de la cuve

C : Concentration de l'entité chimique absorbante.

Les spectres UV-visible ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre UV-680 JASCO connecté à un microordinateur. La cellule d'étude est en quartz de 1cm d'épaisseur. Le solvant choisi est le diméthylsulfoxyde (DMSO). Les spectres électroniques ont été dessinés dans la plage de longueur d'onde entre 200 et 900 nm.

II.1.1.4. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie RMN est une technique d'analyse utilisée essentiellement pour élucider la structure des molécules. Elle repose sur le comportement de certains noyaux dans un champ magnétique externe. Un noyau peut être détecté par RMN s'il possède un spin nucléaire non nul. Par conséquent, les noyaux les plus souvent analysés en RMN sont les protons ^1H , le carbone ^{13}C , fluor ^{19}F et le sodium ^{23}Na [5].

Le spectre RMN d'une molécule nous informe sur sa structure et l'intensité des signaux renseigne sur sa concentration. Lorsqu'on effectue l'analyse la plus courante de RMN ^1H et RMN ^{13}C , le spectre obtenu est la somme de tous les spectres des composés présents dans le mélange, pondérés par leurs concentrations. Il est difficile, sur la base de ce seul spectre, de déterminer de quelle molécule provient quel signal [6].

Les spectres RMN ont été réalisés sur un spectro Avance 300 de la société Bruker en utilisant le chloroforme (CDCl_3) comme solvant.

II.1.1.5. Spectroscopie de masse (SM)

C'est une méthode d'analyse qui permet de déterminer les masses moléculaires des composés, ainsi que de les étudier et de les quantifier. Elle repose sur la séparation et la détection des ions générés dans une source d'ionisation ou une chambre de collision, ces ions étant issus de la molécule à analyser. Dans le cas de techniques d'ionisation dites « douces », l'ion moléculaire ou pseudo-moléculaire formé peut résulter de l'ajout d'une espèce chimique (comme H^+) ou de la perte d'un électron par la molécule [7]. Les spectres de masse ont été faits sur un LTQ Orbitrap XL fabriqué par Thermo Fisher Scientific. Les molécules sont ionisées dans un spray liquide, il s'agit de la nanoelectrospray (Nano ESI).

II.1.1.6. Microscopie à balayage électronique (MEB)

Le MEB est une technique employant le principe des interactions électrons-substance afin de créer des images en haute résolution de la surface d'un échantillon ; c'est également le moyen le plus couramment utilisé afin d'analyser la topographie d'une surface. Le principe du balayage se compose d'utiliser un faisceau très fin pour examiner la surface de l'échantillon par frontières successives et de transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est parfaitement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Le MEB permet de caractériser qualitativement la composition chimique de substances corrosives situées à la surface du métal lorsqu'elle est couplée à l'EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) qui repose sur l'étude des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-substance.

Les expériences ont été menées par un instrument JOEL-JSM-7001F-Japan.

II.1.1.7. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le principe de l'AFM traduit une topographie de surface en la balayant à une distance de quelques Angströms, par une pointe extrêmement fine et sensible aux caractéristiques de la surface (magnétisme, température, forces électrostatiques, etc.). La rugosité peut être décrite en fonction de la hauteur moyenne des imperfections sur une surface plane et de la longueur de corrélation entre ces imperfections à l'aide d'un critère statistique appelé RMS [8].

L'analyse de la surface de l'acier avant et après 24h de son immersion dans un milieu agressif sans et avec la concentration optimale de l'inhibiteur a été réalisée en utilisant un appareil de type (Oxford Instruments Company microscope).

II.1.1. 8. Angle de contact

Il s'agit d'une méthode permettant d'évaluer la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface. La forme adoptée par une goutte sur cette surface dépend de la tension superficielle du liquide ainsi que des propriétés de la surface. À l'interface entre la goutte et l'air, la tension superficielle engendre un contour courbé. Au niveau du bord de la goutte, où le contour rejoint la surface de support, se forme un angle de contact entre l'interface liquide/solide et la tangente à l'interface liquide/gaz [9].

Si l'angle est compris entre 0° et 90° , la surface est mouillable et hydrophile (Fig. II.1a), si l'angle entre 90° et 180° signifie que la surface non mouillable, elle est hydrophobe (Fig. II.1b).



Figure II.1 : Angle de contact: surface hydrophile, (b) : surface hydrophobe

Les mesures de l'angle de contact ont été effectuées sur un goniomètre type Ramé-Hart modèle 250 (Fig. II.2). On dépose une goutte d'eau minutieusement dosée, est appliquée sur la surface à analyser en l'absence et en présence de 5×10^{-5} M de l'inhibiteur après une immersion de 24 h dans une solution corrosive de HCl 1M. La caméra intégrée enregistre une séquence vidéo de la goutte, et les résultats sont exprimés sous forme d'angles de contact statiques.

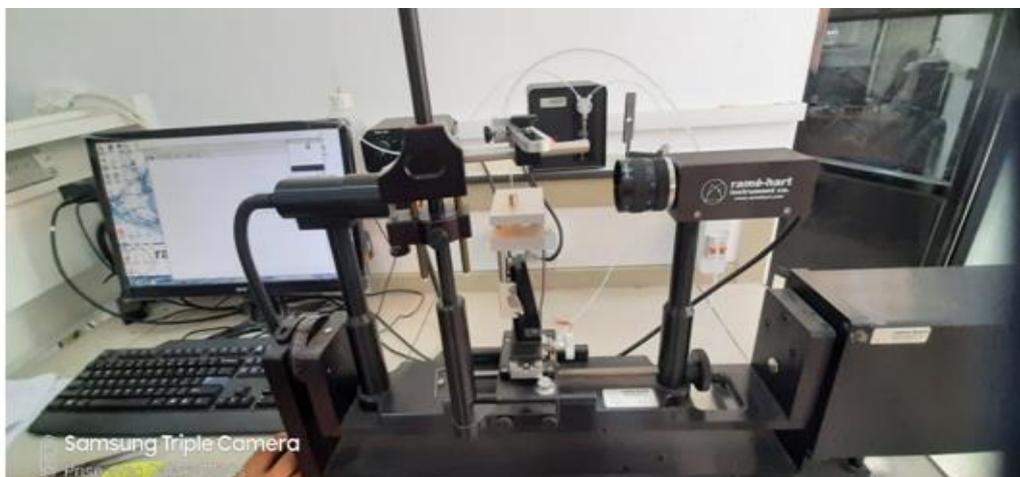


Figure II.2: Appareil de détermination de l'angle de contact

II.1.2. Techniques électrochimiques

II.1.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

C'est une méthode couramment utilisée pour analyser et caractériser les phénomènes se produisant aux interfaces d'un système électrochimique. Elle permet de suivre la réponse du système en fonction de la fréquence. En sélectionnant une gamme de fréquences suffisamment large, la réponse obtenue contient l'ensemble des paramètres décrivant les phénomènes physicochimiques en jeu [10].

a. principe

La technique implique à introduire une perturbation à l'aide d'un signal alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelques mV), puis l'analyse de la réplique du système électrochimique à cette perturbation de son état stationnaire. Le signal d'entrée est défini comme suit :

$$e = E \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{II.3})$$

Le résultat est un signal de réponse représentant un courant totalement sinusoïdal, exprimé comme suit :

$$i = I \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.4})$$

Où: φ : représente l'angle de phase, ω : indique la pulsation en Hz, ($\omega = 2\pi f$)

La relation entre le signal de sortie et celui d'entrée caractérise la fonction de transfert et l'impédance du système est illustrée par la formule suivante :

$$Z = e / i \quad (\text{II.5})$$

La SIE présente de nombreux avantages : elle permet une évaluation précise de la vitesse de corrosion, même en présence d'une couche protectrice sur le métal. De plus, elle facilite l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (tels que la dissolution, la passivation, la piqûration, etc.) [11] ainsi que l'analyse des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique. (Fig. II.3).

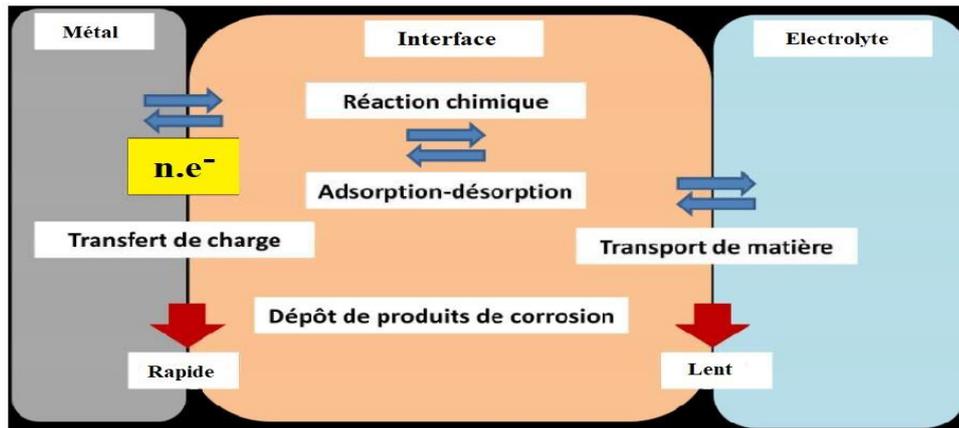


Figure II.3 : Divers mécanismes électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

b. Formes de diagramme d'impédance (Nyquist)

La SIE est utilisée pour analyser la réaction d'une électrode à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Concrètement, cela consiste à appliquer une perturbation sinusoïdale de quelques millivolts autour du potentiel d'équilibre du système, conformément à la relation :

$$\text{Signal d'entrée : } E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.6})$$

Après une période de relaxation, la réponse en courant prend la forme d'une onde sinusoïdale superposée au courant continu de polarisation I_0 qui caractérise l'état stationnaire examiné. Cette réponse est accompagnée d'un déphasage φ entre le courant et la tension, la relation suivante illustre cela :

$$\text{Signal de sortie : } I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.7})$$

Lorsqu'une électrode entre en contact avec un électrolyte, divers phénomènes physiques et physico-chimiques se déclenchent, chacun suivant sa propre cinétique, pour conduire le système vers un état d'équilibre thermodynamique. Ces processus sont partiellement influencés par le potentiel de surface de l'électrode et par celui de la solution.

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ du système à chaque fréquence d'excitation près du point de fonctionnement I_0 , E_0 est définie comme le rapport entre le signal de perturbation et la réponse correspondante :

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = |Z_0| (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (\text{II.8})$$

L'impédance $Z(\omega)$ est représentée par un nombre complexe qui est défini par son module $|Z|$ et sa phase φ . On peut l'exprimer de la manière suivante :

$$Z(\omega) = |Z_0| \cos \varphi + j |Z_0| \sin \varphi \quad (\text{II.9})$$

$$Z(\omega) = Z_r + Z_{im} \quad (\text{II.10})$$

$$\text{Avec : } j = \sqrt{-1}$$

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z_r^2 - Z_{im}^2} \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Tan } \varphi = Z_{im} / Z_r \quad (\text{II.12})$$

Où : Z_{im} : impédance imaginaire, Z_r : impédance réelle.

L'impédance peut être exprimée de deux manières différentes : soit en coordonnées cartésiennes en utilisant sa part réelle et imaginaire, ce qu'on appelle l'illustration de Nyquist, soit en coordonnées polaires en utilisant son module $|Z|$, ce qu'on appelle l'illustration de Bode. Ces deux représentations permettent toutes deux de visualiser comment Z varie en fonction de la fréquence (f) [12].

c. Formes du diagramme de Bode

Ce diagramme est utilisé afin de comprendre le comportement des systèmes dynamiques, car il permet une représentation graphique du comportement de la fréquence d'un système linéaire constant dans le temps. Il comprend la représentation des deux composantes polaires ($\log|Z|$) et l'angle de phase (φ), en fonction de la fréquence ω (Fig. II.4).

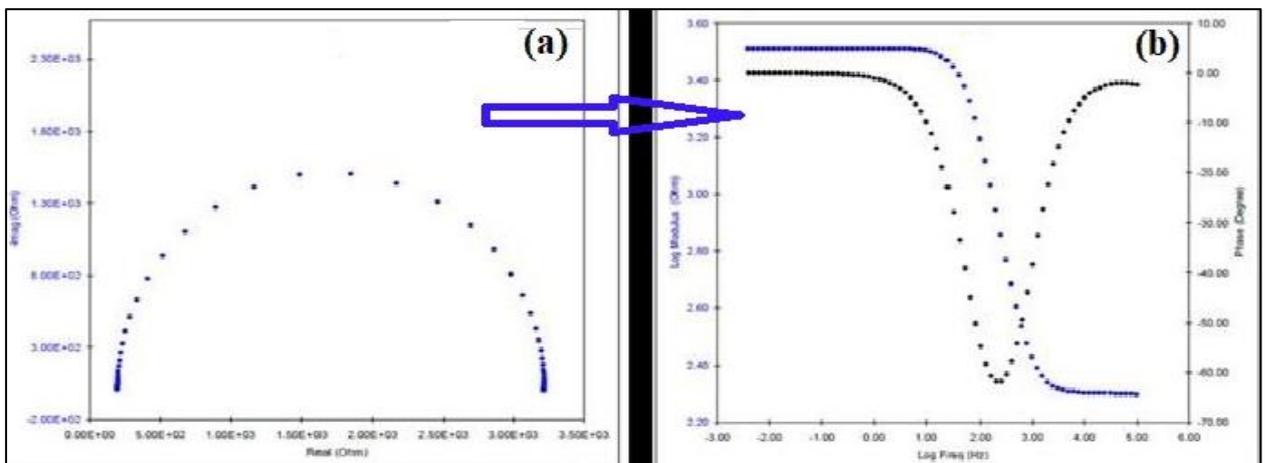


Figure II.4 : Illustration d'impédance électrochimique, (a) : Nyquist, et (b) : Bode

d. Circuit électrique équivalent (CEE)

On peut modéliser les divers processus se produisant à l'interface électrode/électrolyte en construisant un circuit électrique équivalent, Cela se fait en simulant les diagrammes d'impédance par du logiciel Gamry Echem Analyst. Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide du circuit équivalent illustré par la [Fig.II.5](#) ci dessous:

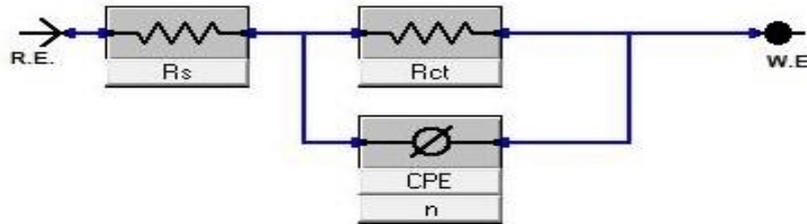


Figure II.5 : Circuit électrique équivalent afin d'adapter les données EIS.

Quelques éléments du CEE les plus couramment utilisés :

- **Résistance d'électrolyte (Rs)**

Lors de dessin du CEE, il est essentiel de considérer la résistance de l'électrolyte (solution ionique). Elle varie en fonction du type d'ions en solution, de leurs concentrations, de la température et de la configuration de l'espace où se produit la conduction ionique.

- **Résistance de transfert de charge (R_{tc})**

Il est important de prendre en compte le cas d'une électrode métallique immergée dans un électrolyte renfermant les espèces Ox et Red. On peut observer qu'en appliquant une tension E à l'électrode, il existe une réaction de transfert de charge entre ces espèces.

La valeur de R_{tc} est utilisée pour calculer l'efficacité d'inhibition (EI_{SIE}(%)) de la corrosion, en se basant sur la relation ci-dessous :

$$EI_{SIE}(\%) = \left(\frac{R_{tc(inh)} - R_{tc(0)}}{R_{tc(inh)}} \right) \times 100 \quad (II.13)$$

Où :R_{tc(0)} et R_{tc(inh)} représentent respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier au carbone sans et avec diverses concentrations d'inhibiteur [13].

- **Élément de phase constante (CPE)**

Le CPE est caractérisé par une dispersion de l'aptitude conformément à la fréquence, son impédance est exprimée par l'expression mathématique ci-dessous [14] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (II.14)$$

Où : Q représente l'amplitude du CPE, j est le nombre imaginaire ($j^2 = -1$) et ω désigne la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f_{\max}$ et f_{\max} est la valeur de fréquence maximale dans la section imaginaire de l'impédance en Hz) et n désigne le déphasage, qui est associé à la morphologie de la surface ($-1 \leq n \leq +1$) ; Pour les électrodes idéales, le CPE est assimilé à un condensateur idéal lorsque $n = 1$ [15].

▪ **Capacité de la double couche (C_{dl})**

La capacité de la double couche (C_{dl}) représente l'impact capacitif résultant de la double couche électrochimique se formant à l'interface électrode-électrolyte. Lorsqu'une perturbation sinusoïdale est appliquée pendant la mesure d'impédance, cela provoque la charge et la décharge de cette couche, laquelle se comporte alors telle qu'un condensateur électrique. L'impédance C_{dl} [16] est exprimée selon la formule suivante :

$$C_{dl} = (2\pi f_{\max} R_{tc})^{-1} \quad (\text{II.15})$$

II.1.2.2. Les courbes de polarisation

Pour explorer les caractéristiques d'un système redox ou le comportement électrochimique d'une particule chargée, notamment dans un milieu aqueux, l'expérimentation est indispensable. On construit des graphiques représentant la relation entre le potentiel et le courant, connus sous le nom de courbes de polarisation $I = f(E)$. À partir de ces courbes, il devient plus simple de prédire les phénomènes qui pourraient se manifester dans des conditions spécifiques.

Le diagramme de polarisation de l'interface métal-solution est un élément essentiel de la cinétique électrochimique; cependant, elle ne reflète que l'étape la plus lente du procédé total à l'interface électrochimique [17].

Cette technique offre une précision dans la détermination des paramètres électrochimiques d'un métal en contact avec un électrolyte (Fig. II.6), incluant la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel (β_c et β_a), ainsi que la résistance de polarisation (R_p).

La méthode de Tafel, qui est relativement expliquée dans la dérivation de l'équation de Butler-Volmer, permet d'acquérir ces paramètres électrochimiques de manière expérimentale. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode η (où $\eta = E - E_{\text{corr}}$) est décrite par une relation de l'équation de base de Butler-Volmer [18] :

$$I = I_a + I_c = \left(\exp\left(\frac{2.3}{\beta_a}\eta\right) - \left(\frac{2.3}{\beta_c}\eta\right) \right) \quad (\text{II.16})$$

Où: I_a et I_c représentent respectivement les densités des courants partiels anodique et cathodique, I_{corr} correspond au courant de corrosion, β_a et β_c désignent les pentes de Tafel pour les réactions anodique et cathodique respectivement

$$\text{Avec : } \beta_a = \frac{2.3 \times RT}{\alpha n F} \quad (\text{II.17})$$

$$\text{Et : } \beta_c = \frac{2.3 \times RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{II.18})$$

Où : R représente la constante universelle des gaz parfaits, T est la température absolue, α est le coefficient de transfert de charge, n désigne le nombre d'électrons transférés et F est la constante de Faraday ($F=96485 \text{ C.mol}^{-1}$).

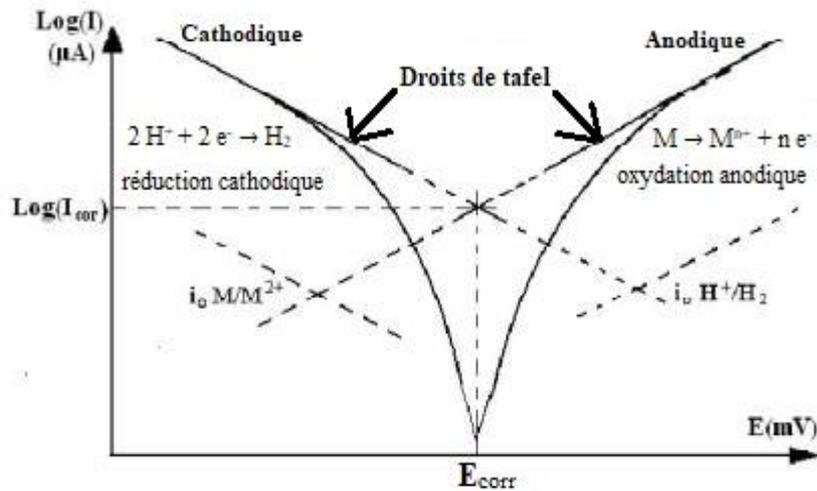


Figure II.6 : Représentation schématique des paramètres électrochimiques basée sur les droites de Tafel.

Les courbes de la polarisation potentiodynamique ont été enregistrées à diverses concentrations et températures. Les branches anodiques et cathodiques ont été acquises séquentiellement dans la plage de -800 à -250 mV/ECS [19], en utilisant une vitesse de balayage de 0,5 mV/s.

L'efficacité inhibitrice $IE_p(\%)$ et le taux de recouvrement (θ) ont été calculés à partir des formules suivantes [20]:

$$IE_p(\%) = \left(\frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (\text{II.19})$$

$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \quad (\text{II.20})$$

i_{corr} et $i_{corr(inh)}$ représentent le courant de corrosion après avoir immergé le métal dans le milieu agressif, avec et sans ajout de l'inhibiteur, respectivement.

II.1.3. Gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important (**Fig. II.7**), mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids (Δm) subie par un échantillon de surface S , pendant une durée d'immersion t dans une solution corrosive maintenue à température stable.



Figure II.7: Tests d'échantillons traités par gravimétrie

En utilisant l'équation suivante, on peut calculer la vitesse de corrosion :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} = \frac{m_1 - m_2}{S.t} \quad (\text{II.21})$$

Avec : m_1 et m_2 sont les masses de l'échantillon avant et après immersion dans la solution corrosive

S : la surface exposée au milieu agressif en cm^2 ,

t : temps d'immersion dans la solution en heure.

L'efficacité d'inhibition ($EI_w\%$) d'un complexe organique [21, 22] est comptée par la relation ci-dessous :

$$EI_w\% = \frac{W_0 - W_{inh}}{W_0} \times 100 \quad (\text{II.22})$$

Avec : W_{inh} et W_0 sont les vitesses de corrosion après immersion dans un milieu aggressive en présence et en absence de l'inhibiteur respectivement.

II.1.4. Méthodes théoriques

II.1.4.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les calculs de la chimie quantique se sont révélés être une méthode très efficace afin d'examiner le mécanisme d'inhibition de la corrosion. DFT a été utilisée pour illustrer le mécanisme d'inhibition de la base de Schiff synthétisée. Les interactions entre les électrons π

de la molécule inhibitrice et les orbitales « d » inoccupées des atomes métalliques conduisent à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique. La théorie fonctionnelle de la densité est utilisée pour confirmer et accorder une interprétation plus approfondie des résultats expérimentaux obtenus. Les calculs quantiques par DFT ont été exécutés à l'aide du logiciel Gaussian 09 niveau DFT-B3LYP et la base 6-311G* (d, p) par (logiciel Gauss View 5.0.8) [23].

II.1.4.2. Simulation de la dynamique moléculaire (SDM)

La simulation de la dynamique moléculaire a été réalisée à l'aide du logiciel Biovia Materials Studio 8.0 commercialisé par Accelrys Inc. USA [24, 25]. La simulation des systèmes (Inh/Fe(110)) et (Inh/ H₂O/ Fe(110)) a été réalisée par du champ de force COMPASS dans une boîte de simulation (17.38Å° × 17.38Å° × 27.16Å°)

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1. Synthèse

Les produits chimiques de départ qui ont été nécessaires à la synthèse sont le 4, 7, 10-trioxa-1, 13-tri-decanediamine (97% Sigma-Aldrich) et le (4-diméthylamino) benzaldéhyde (99% Sigma-Aldrich).

Le Méthanol CH₃OH (98% Prolabo) et le dichlorométhane (CH₂Cl₂) qui sont les solvants de synthèse ont été utilisés sans aucun traitement préalable.

II.2.2. Matériau d'étude

L'acier au carbone C45, employé pour les études gravimétriques et électrochimiques, a sa composition chimique présentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1: Composition chimique de l'acier C45 en pourcentage massique.

Eléments	C	Mn	Cu	Cr	Ni	Si	Zn	S
%	0,46	0.78	0.35	0.31	0.25	0.21	0.08	0.05

II.2.3. Solution d'étude

La solution corrosive est composée d'acide chlorhydrique HCl 1M, préparée à partir de la solution commerciale d'HCl (37%) diluée en utilisant de l'eau distillée.

La plage de concentrations utilisée pour l'inhibiteur étudié est variée de 5×10^{-6} M à 5×10^{-5} M.

II.2.4. Etude gravimétrique

Les expériences de gravimétrie ont été réalisées sur des tôles d'acier au carbone C45 de forme cylindrique de 3 cm de diamètre et 0,4 cm d'épaisseur.

L'appareillage essentiel pour les mesures de gravimétrie se compose d'une polisseuse (**Fig. II.8**) et d'une balance.



Figure II.8: polisseuse

Les échantillons d'acier au carbone sont d'abord traités par polissage à l'aide de papier abrasif de diverses granulométries (de 60 à 2000), puis par rinçage avec de l'eau déminéralisée et de l'acétone, puis séchés. On mesure le diamètre et l'épaisseur de chaque pièce. Les pièces sont ensuite pesées par une balance électronique précise avec une sensibilité de 10^{-3} g (m_1), puis immergées dans 20 ml de solutions de HCl 1 M en position inclinée, sans et avec de diverses concentrations de l'inhibiteur examiné. Finalement, après 24 h d'immersion, on enlève les échantillons, rincés à l'eau déminéralisée, séchés et repesés avec précision (m_2).

II.2.5. Etude électrochimique

L'appareil employé pour les mesures électrochimiques est un potentiostat-galvanostat/ZRA Gamry Instrument (référence 3000) intégré à Gamry Echem Analyst (version 7.02) pour le traçage et l'ajustement des données (**Fig. II.9**).

Les tests électrochimiques ont été effectués dans une cellule en pyrex à double paroi à trois électrodes. L'électrode de travail est constituée d'un disque en acier C45 dont la composition est présentée dans le **Tableau II.1**, sa surface active est de $0,196 \text{ cm}^2$.

Pour minimiser la chute ohmique, une électrode au calomel saturé (ECS/KCl), prise comme électrode de référence, est placée près possible de l'électrode de travail. Une électrode en graphite est utilisée comme électrode auxiliaire (contre électrode) d'une surface de $5,024 \text{ cm}^2$.

Les mesures des diagrammes d'impédance électrochimique ont été réalisées dans une gamme de fréquences comprise entre 10^5 Hz à 10^{-2} Hz, en utilisant une amplitude de perturbation de 10 mV.



Figure II.9 : Cellule électrochimique

Le potentiel de l'électrode de travail atteint sa stabilité après avoir attendu 30 minutes pour obtenir un potentiel de circuit ouvert (OCP) stable. Les tracés de polarisation potentiodynamique ont été enregistrés à différentes concentrations et températures. La réalisation des branches anodiques et cathodiques a été aboutie dans la plage de potentiel allant de -800 à -250 mV/ECS [26, 27], en utilisant une vitesse de balayage de 0,5 mV/s.

L'impact de température dans le comportement de l'inhibiteur a été contrôlé à l'aide d'un bain thermostat.

L'effet synergique des halogénures de potassium sur l'efficacité d'inhibition de la base de Schiff synthétisée a été étudié à l'aide de KI, KCl et KBr.

Références bibliographiques

- [1] M. A. Jazy, M. Haïdara, R. Sanogo, *Eur. Sci. J.* 14 (2018) 140-155.
- [2] F. Farcas, P. Touze, La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). *Bull. Lab. Ponts Chaussées* 230 (2001)77-88.
- [3] F.S.Rocha, A.J Gomes, C.N. Lunardi, S. Kaliaguine, G.S. Patience, *Can. J. Chem. Eng.* 96 (2018) 2512-2517.
- [4] P. Bouchareine, *Spectrométrie optique, Techniques de l'Ingénieur* (1994).
- [5] T. Roussel, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I (2012).
- [6] J-N. Dumez, La RMN diffusionnelle ultrarapide analyse un mélange en moins d'une seconde, *L'Actualité Chimique* (2022).
- [7] M. C. Menet, *Principes de la spectrométrie de masse, Revue francophone des laboratoires*, 437 (2011) 41-53.
- [8] A. Kheniche, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf - M'sila (2019).
- [9] S. Krainer, U. Hirn, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 619 (2021) 126503.
- [10] D. Gruet, Thèse de doctorat, Université de la Sorbonne (2018).
- [11] L. Boucherit, Université Ferhat Abbas Sétif 1 (2018).
- [12] I. Benmahammed, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1 (2019).
- [13] H. J. Habeeb, H.M. Luaibi, R.M. Dakhil, A. A.H. Kadhum, A.A. Al-Amiery, T.S. Gaaz, *Results phys.* 8 (2018)1260-1267.
- [14] M. Abdallah, A. Fawzy, A. Al Bahir, *Int. J. Electrochem. Sci.* 15 (2020) 4739–4753.
- [15] A. Moradi, Z. Ranjbar, L. Guob, S. Javadpour, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 129 (2021) 273-288.
- [16] S. Ravi, S. Peters, E. Varathan, M. Ravi, A. Selvi J, *Colloids Surf. A Physicochem.Eng. Asp.* 661 (2023) 130919.
- [17] Y. Liu, Y. Hu, H. Hao, X. Zheng, *Int. J. Electrochem. Sci.* 17 (2022) 220343.
- [18] K.E. Akoda, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux (2023).
- [19] B. Tan, Z. Gong, W. He, J. Xiong, L. Guo, R. Marzouki, *Sustain. Chem. Pharm.* 38(2024)101449.

- [20] L. Chen, D. Lu, Y. Zhang, *Materials* 15 (2022) 2023.
- [21] A. Mishra, C. Verma, H. Lgaz, V. Srivastava, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* 251 (2018) 317-332.
- [22] R. Khanna, V. Kalia, R. Kumar, R. Kumar , P. Kumar, H.Dahiya , P. Pahuja, G. Jhaa, H. Kumar, *J.Mol.struct.*1297 (2024) 136845.
- [23] R. Hsissou, S. About, Z. Safi, F. Benhiba, N. Wazzan, L. Guo, K. Nouneh, S. Briche, H.Erramli, M. Ebn Touhami, M. Assouag, A. Elharfi, *Constr. Build Mater.* 270 (2021) 121454.
- [24] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087–1092.
- [25] S. Attabi, M. Mokhtari, Y. Taibi, I. Abdel-Rahman, B. Hafez, H. Elmsellem, *J. Bio Tribo Corrosion* 5 (2019) 1–11.
- [26] E. Berdimurodov, A. Kholikov, K. Akbarov, L. Guo, *J. Mol. Liq.* 327 (2021) 114813.
- [27] A. Moradi, Z. Ranjbar, L. Guo, S. Javadpour, J. Chang, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.*129 (2021) 273-288.

Chapitre III

Synthèse, caractérisation
et étude de l'inhibition de
la corrosion de l'acier C45
par la base de Schiff
DABT et son amine AM
en milieu HCl 1M

III. Synthèse, caractérisation et étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C45 par la base de Schiff DABT et son amine AM en milieu HCl 1 M

III.1. Synthèse de la base de Schiff DABT

La base de Schiff 1,13-bis-[(4-diméthylamino) benzaldéhyde 4, 7, 10-trioxatridecane-diimine] (DABT) a été synthétisée selon la méthode générale rapportée pour la préparation des bases de Schiff [1, 2]. À une solution chaude de (4-diméthylamino) benzaldéhyde (4 mmol, 0,298 g) dissoute dans du méthanol (10 ml), a été ajoutée goutte à goutte une solution de 4, 7, 10-trioxa1, 13-tri-décanediamine (2 mmol, 0,218 ml) dissoute dans 4 ml de méthanol. Le mélange a été agité pendant 25h à 60°C (Schéma III.1). Un produit jaune visqueux est alors récupéré par extraction ; il est lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée et du dichlorométhane. Le mélange est filtré, passé sous un évaporateur rotatif et laissé à sécher à température ambiante. Le produit fini a été récupéré sous forme de gel avec un rendement égal à 53%.

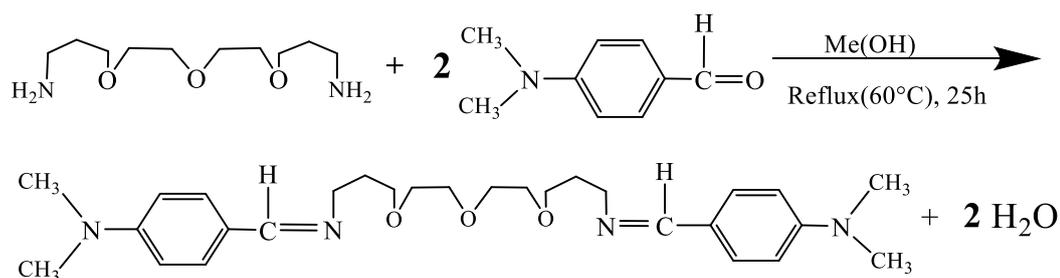


Schéma III.1 : Réaction de préparation de la base de Schiff DABT

III.2. Caractérisation spectroscopique du composé DABT

III.2.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

Le spectre IR de la base de Schiff DABT a été enregistré dans un domaine compris entre 4000 à 600 cm^{-1} . On observe l'apparition d'une bande d'absorption caractéristique du groupement imine (C=N) à 1606 cm^{-1} et on note les pics de la liaison (C=C) apparaissant à 1443 cm^{-1} [3, 4]. La présence d'une bande d'absorption à 2858 cm^{-1} est caractéristique du groupement C-H aliphatique, et la bande d'absorption détectée à 1100 cm^{-1} est attribuée à la liaison (C-O) (Figure III.1).

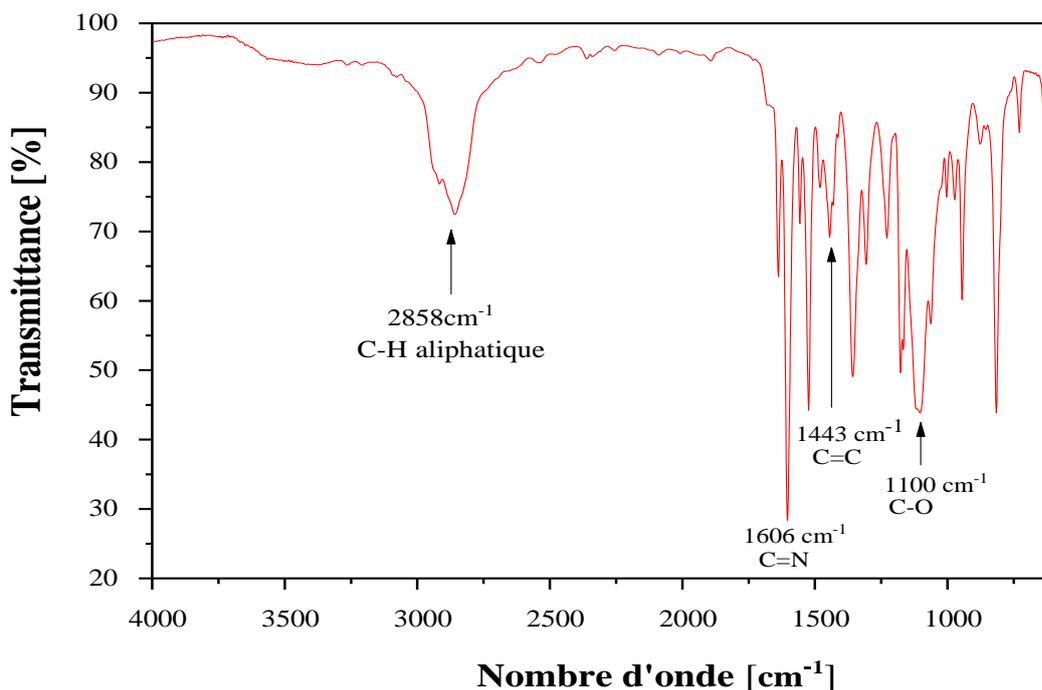


Figure III.1 : Spectre IR de la base de Schiff DABT.

III.2.2. Spectroscopie RMN¹H et ¹³C

Le spectre RMN¹H du composé DABT (Figure III.2) a été réalisé dans CDCl₃ à 300MHz. Les protons du groupe imine (CH=N) se manifestent sous forme de singulet à 8.18 ppm, Les protons aromatiques (Ar-CH) résonnent en tant que multiplets entre 6.70–7.63 ppm. Les multiplets distingués dans l'intervalle 3,55-3,67 ppm sont attribués aux liaisons C-H (N-C₁H₂-C₂H₂-C₃H₂-O). Les triplets observés entre 1.97–2.02 ppm sont assignés aux liaisons C-H (O-C₄H₂-C₅H₂-O). Enfin les singulets à 3.03 ppm correspondent aux liaisons C-H du groupe diméthylamino (NMe₂).

Le spectre RMN¹³C de DABT (CDCl₃, 100MHz) révèle un pic à 161.29 ppm attribué au carbone du groupement imine (C₆), tandis que les carbones aromatiques (C-Ar) se situent entre 111.02-152.02 ppm. Les carbones C₁, C₂, C₃, C₄, C₅ et C₇ résonnent à 70.64, 31.03, 70.18, 69.06 ; 58.02 et 40.23 ppm, respectivement (Figure III.3).

III.2.3. Spectroscopie de masse

La masse de DABT, dont la formule moléculaire est $[C_{28}H_{42}N_4O_3+H]^+$ a été déterminée à $m/z = 483,3316$ (cal. 483,3251) en tant que fragment stable (**Figure III.4**).

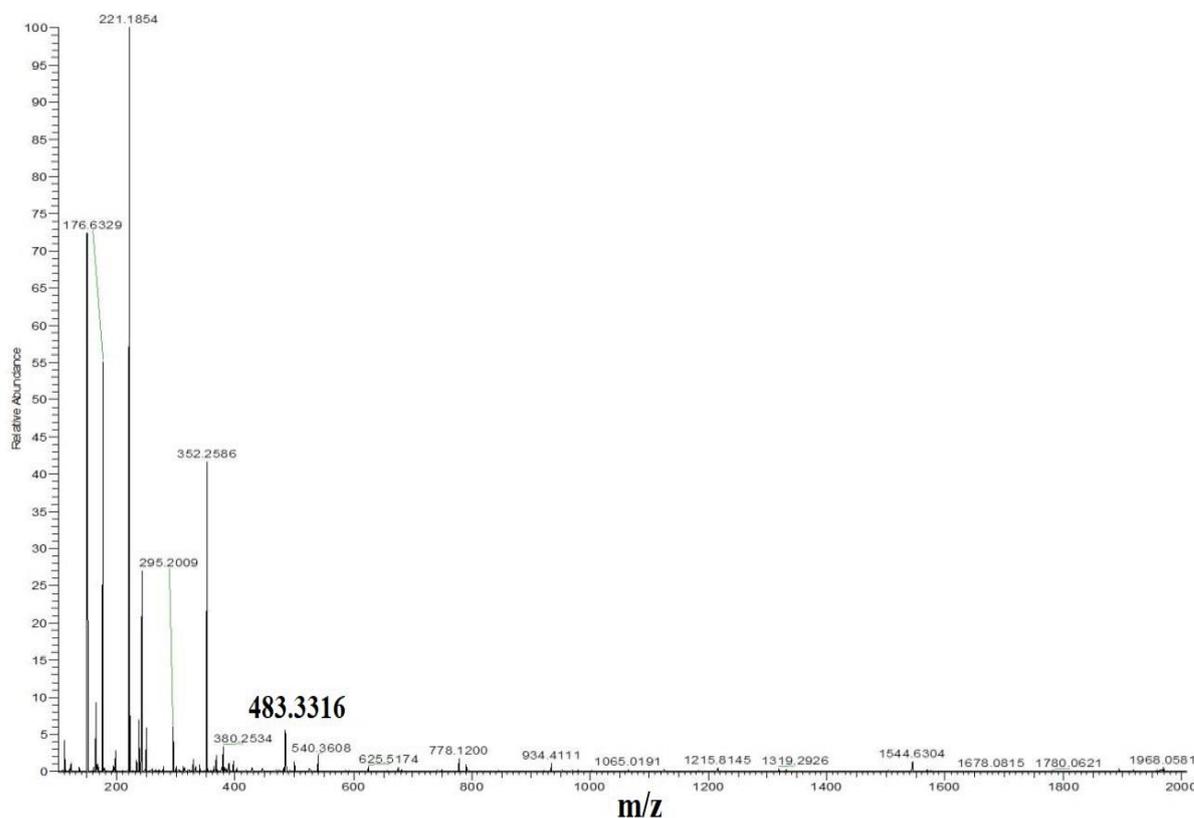


Figure III.4 : Spectre de masse de la base de Schiff DABT

Ces données spectrales confirment la structure proposée pour la base de Schiff DABT.

III.3. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C45 par la base de Schiff DABT en milieu HCl 1 M

Dans cette partie, nous avons examiné l'impact des différents paramètres (concentration, temps, température) de la base de Schiff : 1,13-bis-[(4-diméthylamino) benzaldéhyde 4, 7, 10-trioxatridecanediimine] (DABT) et de son amine correspondante : 4, 7, 10-trioxa1, 13-tri-decanediamine (AM) en environnement HCl 1M sur la corrosion de l'acier au carbone C45, par gravimétrie et les techniques électrochimiques.

III.3.1. Gravimétrie

III.3.1.1. Impact de la concentration

L'impact de l'ajout des composés DABT et AM à différentes concentrations sur la corrosion de l'acier au carbone C45 en milieu HCl 1M a été étudié en utilisant des mesures gravimétriques à température ambiante.

Les valeurs des vitesses de corrosion (W_{corr}) et des efficacités inhibitrices (EI_W) après 24 h d'immersion de l'acier au carbone dans une solution HCl 1 M sans et avec diverses concentrations de l'inhibiteur et de l'amine correspondante sont résumées dans le **Tableau III.1** et calculées à l'aide des formules suivantes :

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} = \frac{m_1 - m_2}{S.t} \quad (\text{III.1})$$

$$EI_W \% = \frac{W_0 - W_{inh}}{W_0} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

Où: m_1 et m_2 représentent respectivement la masse moyenne des échantillons avant et après immersion (mg), t représente la durée d'immersion (h), S est la surface de l'acier au carbone (cm^2), et W_0 et W_{inh} sont respectivement les vitesses de corrosion sans et avec inhibiteur ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$).

La variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur DABT et de l'amine correspondante à 25°C est présentée sur les **Figure III.5** et **III.6** respectivement.

Tableau III.1 : Résultats gravimétriques de la corrosion de l'acier au carbone C45 sans et avec différentes concentrations des composés DABT et AM après 24h d'immersion dans HCl 1M à 25°C .

	C(M)	W_{corr} ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	EI_W (%)
HCl	1	0.5107 ± 0.08	-
DABT	5×10^{-6}	0.1264 ± 0.05	75.24
	1×10^{-5}	0.1028 ± 0.03	79.87
	2.5×10^{-5}	0.0816 ± 0.04	84.02
	5×10^{-5}	0.0486 ± 0.03	90.48
AM	5×10^{-6}	0.1425 ± 0.04	72.09
	1×10^{-5}	0.1238 ± 0.02	75.75
	2.5×10^{-5}	0.1003 ± 0.03	80.36
	5×10^{-5}	0.0685 ± 0.03	86.58

D'après le **Tableau III.1** et les **Figures III.5** et **III.6**, il est évident qu'avec l'augmentation de la concentration des composés DABT et AM, la vitesse de corrosion de l'acier au carbone diminue, tandis que l'efficacité inhibitrice augmente, atteignant une valeur maximale de 90,48 % à une concentration optimale de 5×10^{-5} M pour DABT et 86,58 % pour AM.

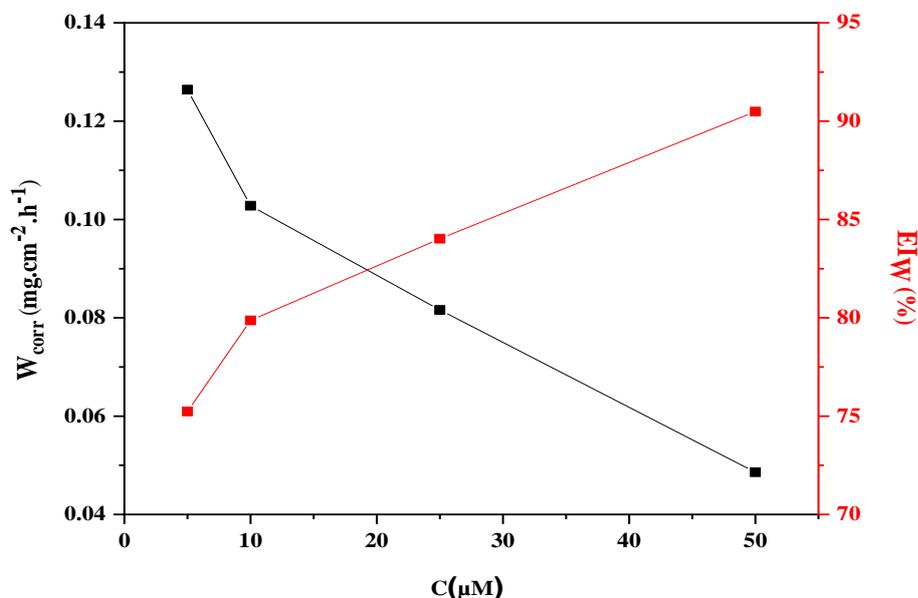


Figure III.5: Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice calculée par gravimétrie en fonction de la concentration de DABT dans HCl 1M à 25°C.

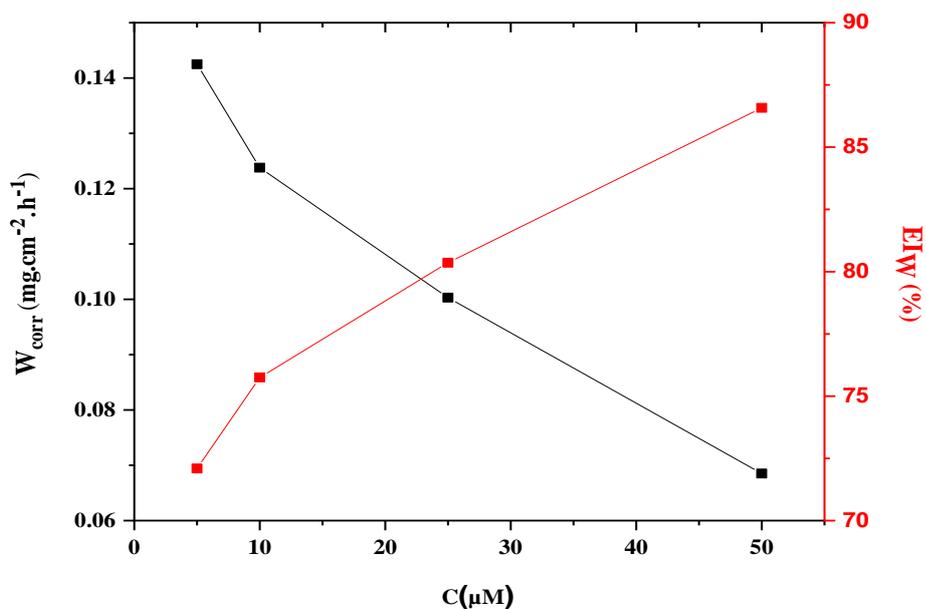


Figure III.6: Variation de la vitesse de corrosion et de l'efficacité inhibitrice calculée par gravimétrie en fonction de la concentration d'AM dans HCl 1 M à 25°C.

La réduction de la vitesse de corrosion est probablement due au fait que les molécules d'inhibiteur se lient à la surface du métal par des interactions impliquant les doublets libres des hétéroatomes (N, O) de l'inhibiteur et les orbitales d inoccupées du fer, grâce à la présence du groupe imine et des cycles aromatiques [5, 6].

III.3.1.2. Impact du temps

Pour mieux comprendre la stabilité de la couche protectrice générée à la surface du métal, nous avons suivi l'évolution de la vitesse de corrosion et du taux d'inhibition de l'acier au carbone pendant différentes périodes d'immersion en milieu HCl 1 M à température ambiante. Le choix de la concentration 5×10^{-5} M est justifié par le fait qu'à cette concentration, le taux d'inhibition est optimal.

Le **Tableau III.2** regroupe les valeurs des vitesses de corrosion (W_{corr}) et des efficacités inhibitrices (EI_W) pour l'acier C45 dans HCl 1 M à différents temps d'immersion en présence de 5×10^{-5} M de DABT.

Tableau III.2 : Taux de corrosion et efficacité de l'inhibition pour l'acier au carbone C45 sans et avec 5×10^{-5} M de DABT pour différents temps d'immersion dans HCl 1 M.

	t(h)	$W_{corr}(\text{mg cm}^{-2}\text{h}^{-1})$	$EI_W(\%)$
HCl	6	0.3315 ± 0.09	-
	16	0.4089 ± 0.06	-
	24	0.5107 ± 0.08	-
	48	0.5928 ± 0.04	-
	72	0.6179 ± 0.07	-
DABT	6	0.0567 ± 0.03	82.89
	16	0.0521 ± 0.04	87.58
	24	0.0486 ± 0.03	90.48
	48	0.0691 ± 0.04	88.34
	72	0.0795 ± 0.05	87.13

Il est évident que W_{corr} diminue tandis que EI_W augmente avec la prolongation du temps d'immersion atteignant un pic à 24 h. Ce comportement peut être lié à la forte adsorption de DABT sur la surface du métal [7]. La prolongation du temps d'immersion au-delà de 24 h entraîne une augmentation de W_{corr} et par conséquent une diminution de EI_W de DABT. Cela peut s'expliquer par le fait que DABT devient moins stable [8].

III.3.2. Etude électrochimique

Dans le but de confirmer les résultats obtenus par gravimétrie, et pour approfondir notre compréhension des mécanismes de corrosion, nous avons examiné le comportement des composés DABT et AM vis à vis de la résistance à la corrosion de l'acier au carbone C45 en milieu HCl 1M, en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique et les courbes de polarisation de Tafel.

III.3.2.1. Potentiel de circuit ouvert (OCP)

Avant chaque mesure, atteindre un état stable sur la surface de l'électrode d'acier est essentiel. La variation du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps d'immersion en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs DABT et AM dans une solution HCl 1M à 25°C est représentée sur la **Figure III.7**. L'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur caractérise la corrosion de l'échantillon avec formation de produits de corrosion. Il ressort clairement d'après la **Figure III.7** que l'ajout des inhibiteurs à la solution HCl 1M déplace l'OCP vers des valeurs plus positives et ce pour toutes les concentrations étudiées, indiquant que DABT et AM peuvent inhiber la corrosion de l'acier en contrôlant principalement la réaction anodique [9]. Le potentiel de l'électrode de travail atteint sa stabilité après une attente de 30 min, les tests peuvent alors être lancés.

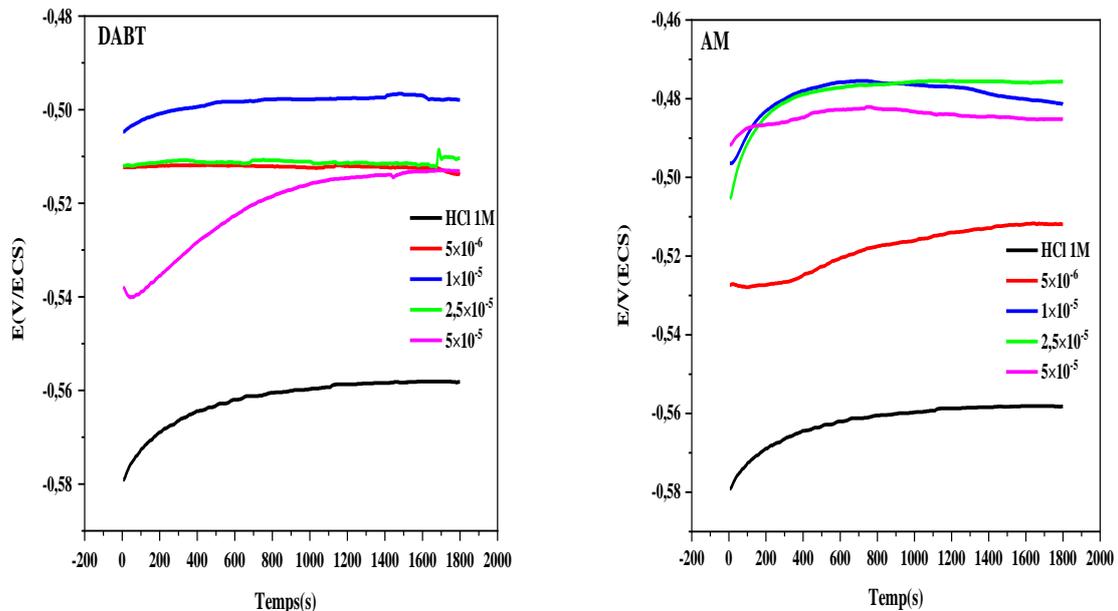


Figure III.7 : Variation du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps de l'acier au carbone C45 dans une solution HCl 1 M en absence et en présence de diverses concentrations des composés DABT et AM à 25 °C.

III.3.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures SIE ont été réalisées dans un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz en utilisant un signal de courant alternatif avec perturbation de l'amplitude égale 10 mV. L'efficacité inhibitrice EI_{SIE} (%) a été calculée selon la mesure d'impédance en utilisant la formule ci-dessous [10] :

$$EI_{SIE}(\%) = \left(\frac{R_{tc(inh)} - R_{tc(0)}}{R_{tc(inh)}} \right) \times 100 \quad (III.3)$$

Où : $R_{tc(0)}$ et $R_{tc(inh)}$ représentent respectivement les valeurs des résistances de transfert de charge de l'acier au carbone sans et avec diverses concentrations d'inhibiteur.

La **Figure III.8** montre les diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone C45 en milieu HCl 1 M sans et avec différentes concentrations des composés DABT et AM.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone reflètent l'influence de l'ajout progressif d'inhibiteurs sur le processus de corrosion. Comme le montre la **Figure III.8**, tous les diagrammes de Nyquist affichent une boucle capacitive unique en l'absence et en présence de ces inhibiteurs, ce qui signifie que la dissolution du métal dans HCl 1 M est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [11]. La forme des diagrammes de Nyquist, qui reste inchangée, démontre que l'ajout de l'inhibiteur au milieu acide chlorhydrique n'affecte pas le mécanisme de corrosion de l'acier au carbone [12].

En outre, comme l'illustre la **Figure III.8**, le diamètre du diagramme de Nyquist en présence de DABT et AM augmente de manière significative avec l'ajout croissant de différentes concentrations des inhibiteurs, ce qui suggère une augmentation du taux d'inhibition par adsorption sur l'interface de l'acier au carbone [13]. Bien que ces graphiques ne soient pas parfaitement circulaires, l'écart par rapport à une forme circulaire typique est fréquemment attribué à la dispersion de fréquence de l'impédance interfaciale. La raison principale est l'inhomogénéité de la surface de l'électrode de travail et les impuretés dans la solution, ce qui est courant avec les électrodes métalliques solides [14, 15].

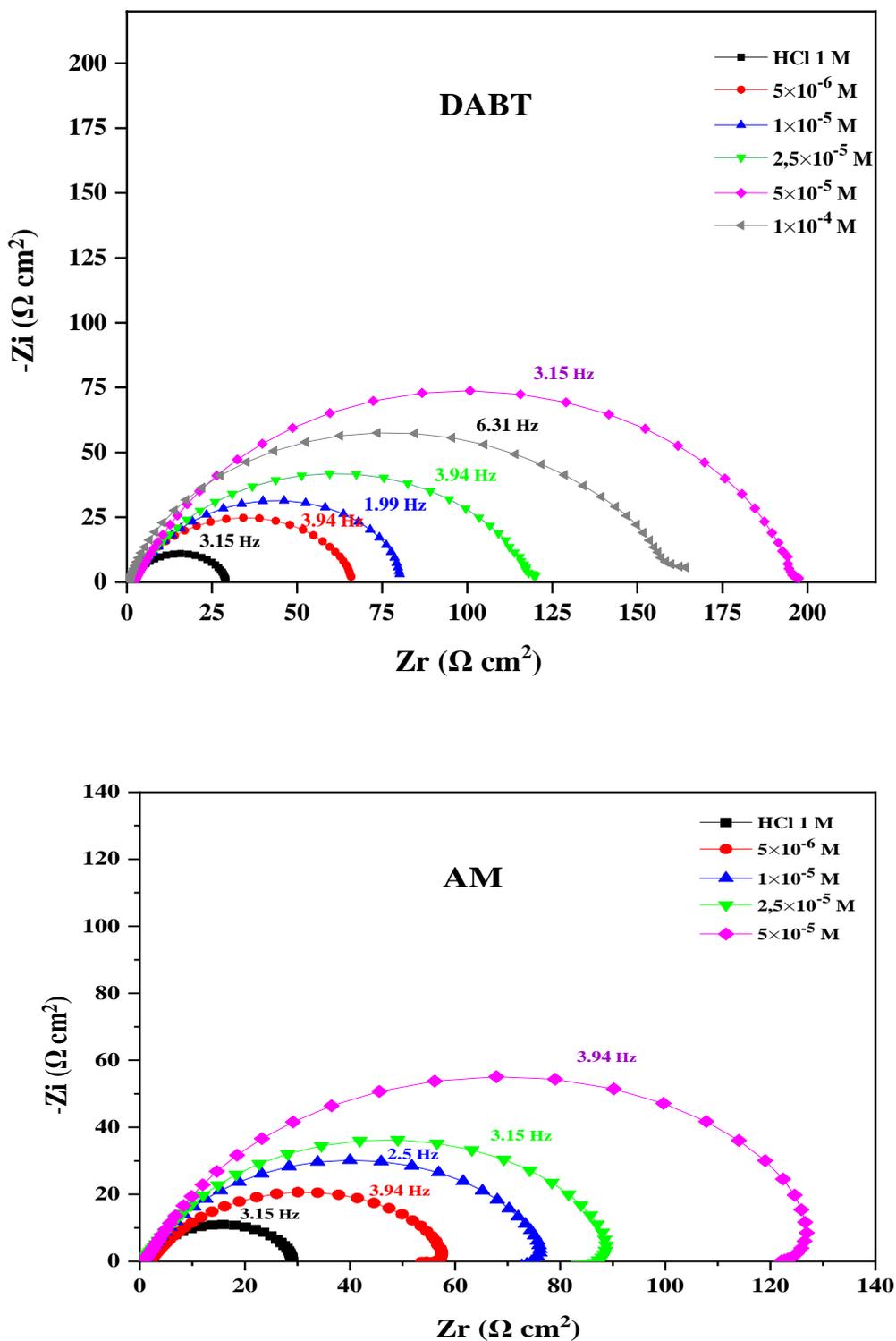


Figure III.8 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C45 dans HCl 1M à différentes concentrations de DABT et AM à 25°C.

Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide du circuit équivalent illustré à la **Figure III.9**, qui se compose de la résistance de la solution électrolytique (R_s), de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et de l'élément de phase constant (CPE), qui peut être exprimé dans la formule (III.4) [16] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (III.4)$$

Où : Q représente l'amplitude du CPE, j désigne le nombre imaginaire ($j^2 = -1$), ω la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f_{max}$ et f_{max} est la valeur de fréquence la plus élevée dans la section imaginaire de l'impédance) et n est le déphasage, qui est associé à la morphologie de la surface ($-1 \leq n \leq +1$) pour les électrodes idéales, le CPE équivaut à un condensateur idéal lorsque $n = 1$ [17].

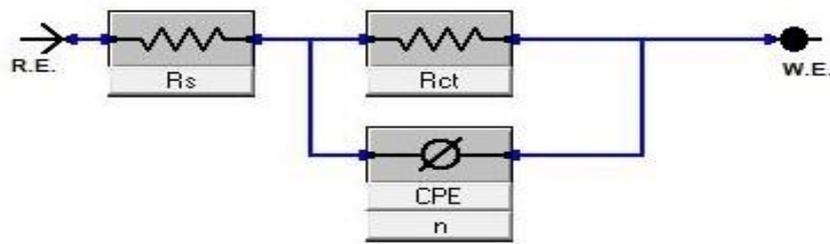


Figure. III.9 : Circuit électrique équivalent à l'interface électrochimique acier C45 /HCl 1M + inhibiteur.

La capacité de double couche C_{dl} a été calculée en appliquant l'équation ci-dessous [18]:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{tc}} \quad (III.5)$$

Afin de donner un ajustement plus précis aux résultats expérimentaux, le paramètre CPE a été utilisé à la place de C_{dl} car le système testé n'est pas un condensateur idéal [19].

Les résultats des paramètres SIE en utilisant les schémas de Nyquist sont présentés dans le **Tableau III.3**. L'ajout de DABT et de AM est clairement associé à une augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). En outre, avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs, l'efficacité inhibitrice (IE_{EIS}) augmente pour atteindre un maximum de 84.83% à 5×10^{-5} M. La cause principale de cette augmentation est la formation d'une couche protectrice sur la surface du métal. De plus, la diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}) peut être attribuée au remplacement progressif des molécules d'eau par des molécules d'inhibiteur adsorbées sur la surface de l'acier [20, 21].

Tableau III.3 : Paramètres SIE pour l'acier au carbone C45 dans une solution HCl 1M en absence et en présence de diverses concentrations de DABT et AM à 25 °C.

	C (M)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE		C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	EI_{EIS} (%)
				n	Q ($\mu \text{ Sn } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)		
HCl	1	30.34±0.5	0.545	0.743±0.06	3718±0.16	1666	-
DABT	5×10^{-6}	70.88 ±0.1	0.624	0.736±0.03	1543±0.18	570.19	57.19
	1×10^{-5}	93.79 ±0.3	0.497	0.683±0.05	2281±0.12	853.16	67.65
	$2,5 \times 10^{-5}$	125.41 ±0.6	0.636	0.706±0.04	967.9±0.15	322.28	75.80
	5×10^{-5}	200.10 ±0.2	2.108	0.783±0.05	509.9±0.08	252.62	84.83
	1×10^{-4}	162.52 ±0.8	0.670	0.828±0.08	335.3±0.11	155.27	81.33
AM	5×10^{-6}	57.17 ±0.2	1.821	0.739±0.08	1693±0.15	706.92	46.93
	1×10^{-5}	79.43 ±0.5	0.510	0.773±0.02	1594±0.12	801.89	61.80
	$2,5 \times 10^{-5}$	93.22 ±0.1	0.628	0.764±0.06	1150±0.08	542.27	67.45
	5×10^{-5}	136.7 ±0.3	0.668	0.770±0.04	0707±0.09	295.64	77.80

Les **Figures III.10** et **III.11** représentent les diagrammes de Bode pour l'acier au carbone C45 dans HCl 1M à 25° C sans et avec addition de diverses concentrations de DABT et AM, respectivement; l'augmentation de l'impédance absolue à des fréquences plus basses dans les diagrammes de Bode (**Figures III.10a** et **III.11a**) affirme une meilleure protection au fur et à mesure que la concentration des inhibiteurs augmente en raison de leur adsorption sur la surface du métal dans HCl 1 M [22]. La constante de temps unique dans les diagrammes de Bode indique que le processus de transfert de charge est le seul à contrôler le mécanisme de corrosion de l'acier. Sur la base des diagrammes de l'angle de phase (**Figures III.10b** et **III.11b**), il est possible de conclure que plus la concentration des inhibiteurs DABT et AM est élevée, plus l'inhibition est forte en raison de l'adsorption accrue des molécules d'inhibiteur sur la surface de l'acier.

En outre, l'angle de phase diminue dans la fréquence de relaxation à mesure que la concentration d'inhibiteur diminue. Le fait que l'activité de corrosion augmente à de faibles concentrations d'inhibiteurs peut contribuer à expliquer ce phénomène [23].

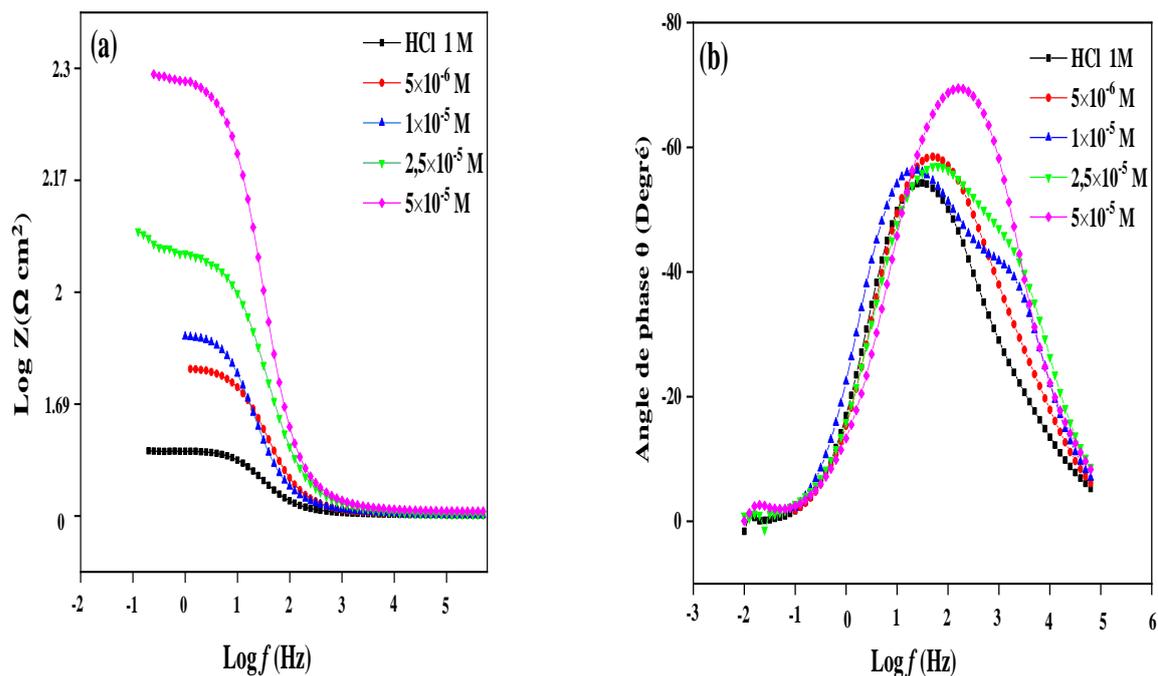


Figure III.10 : Diagrammes de Bode (a) et angle de phase (b) pour l'acier au carbone C45 dans une solution HCl 1 M sans et avec différentes concentrations de DABT à 25°C. θ

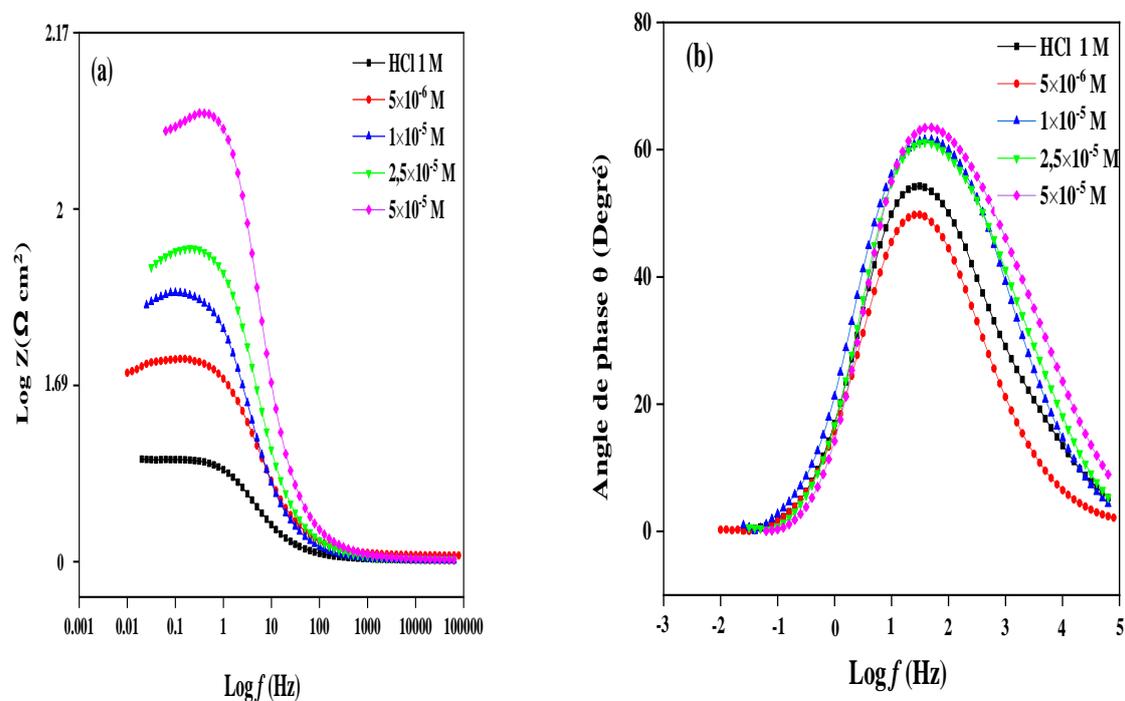


Figure III.11 : Diagrammes de Bode (a) et angle de phase (b) pour l'acier au carbone C45 dans une solution de HCl 1 M sans et avec différentes concentrations de AM à 25°C.

III.3.2.3. Les courbes de polarisation

Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et les densités de courant de corrosion (i_{corr}) ont été déterminées en extrapolant le diagramme de Tafel. L'efficacité inhibitrice $EI_p(\%)$ et le taux de recouvrement (θ) ont été calculés à partir des formules suivantes [24, 25]:

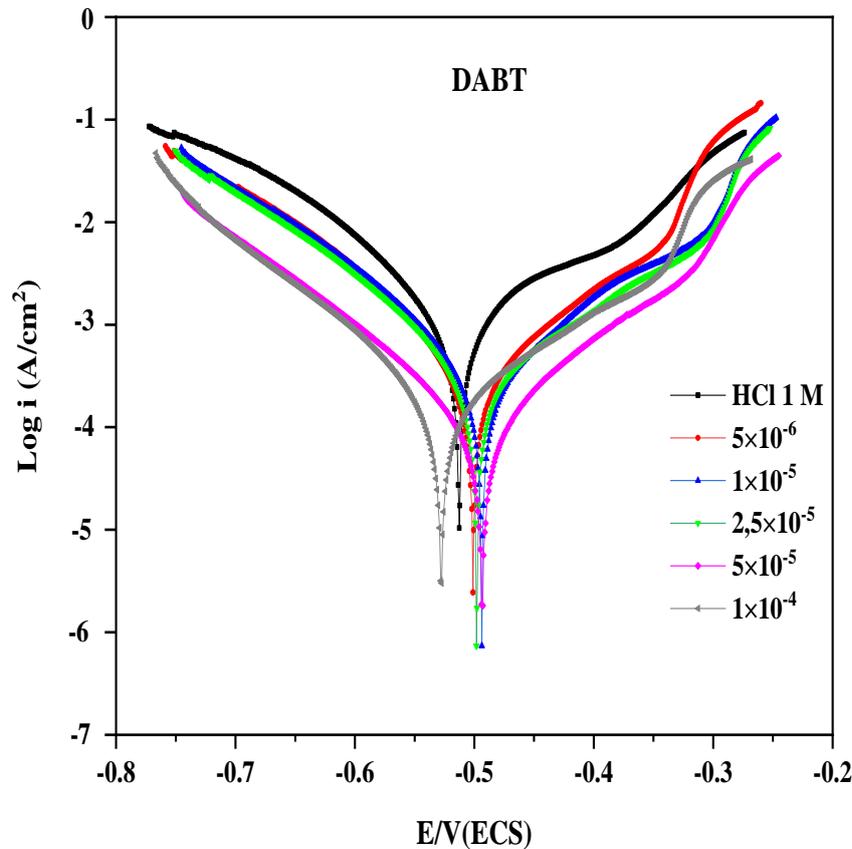
$$\theta = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \quad (III.6)$$

$$EI_p(\%) = \left(\frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \right) \times 100 \quad (III.7)$$

i_{corr} et $i_{corr(inh)}$ représentent respectivement le courant de corrosion après immersion du métal dans le milieu agressif sans et avec présence d'inhibiteur.

III.3.2.3.1. Impact de la concentration

Les diagrammes de Tafel sans et avec diverses concentrations d'inhibiteurs DABT et AM, dans une solution HCl 1M à 25°C sont illustrés sur la [Figure III.12](#).



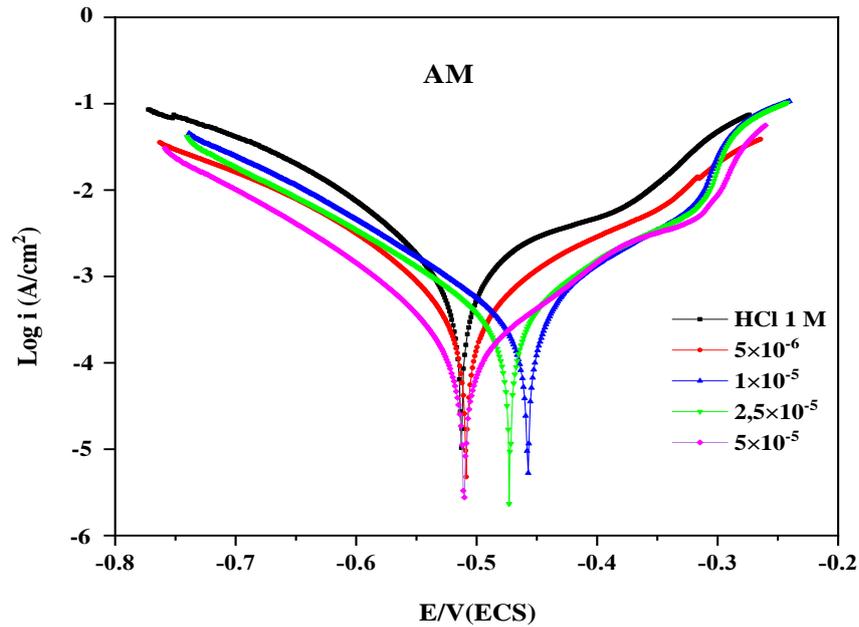


Figure III.12 : Courbes de polarisation de l’acier au carbone C45 dans la solution HCl 1M sans et avec de différentes concentrations de DABT et AM à 25°C.

La densité de courant (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel anodiques et cathodiques (β_a, β_c) et l'efficacité inhibitrice $EI_P(\%)$ à diverses concentrations de DABT et AM sont regroupés dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4 : Paramètres de polarisation de la corrosion de l’acier C45 dans une solution HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de DABT et AM à 25°C.

	C (M)	i_{corr} (mA/cm ²)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI_P (%)	θ
HCl	1	1.030±0.7	513±0.8	132	100	-	-
DABT	5×10 ⁻⁶	0.375±0.8	501 ±0.5	133	104	63.59	0.63
	1×10 ⁻⁵	0.341±0.4	494 ±0.3	131	104	66.89	0.66
	2,5×10 ⁻⁵	0.247±0.9	498 ±0.5	121	085	76.01	0.76
	5×10 ⁻⁵	0.117±0.6	493 ±0.4	120	113	88.64	0.88
	1×10 ⁻⁴	0.199±0.6	528 ±0.2	164	107	80.67	0.80
AM	5×10 ⁻⁶	0.467 ±0.5	509 ±0.7	133	110	54.66	0.54
	1×10 ⁻⁵	0.405 ±0.6	458 ±0.3	111	141	60.67	0.60
	2,5×10 ⁻⁵	0.339 ±0.4	473 ±0.8	95	127	67.08	0.67
	5×10 ⁻⁵	0.176 ±0.2	511 ±0.5	126	103	82.91	0.82

L'analyse des résultats montre que l'ajout de l'inhibiteur à la solution corrosive (HCl 1M) entraîne une diminution significative de i_{corr} . Cet effet est plus prononcé lorsque la concentration des inhibiteurs ajoutés augmente. La densité du courant de corrosion est réduite de 1,030 mA/cm² en l'absence d'inhibiteur à 0,117 mA/cm² en sa présence, ce qui indique que les molécules d'inhibiteur entravent efficacement les réactions cathodiques et anodiques comme prévu. Avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, l'efficacité augmente et atteint son maximum à 5×10^{-5} M pour DABT avec une valeur de 88,64% et pour AM avec une valeur de 82,91%, ce qui constitue une bonne efficacité comparée aux travaux antérieurs avec une efficacité plus faible et une concentration plus élevée [26, 27]. Cette augmentation de E_{I_p} est attribuée à l'adsorption de l'inhibiteur grâce au groupe fonctionnel (-C=N-), aux hétéroatomes ainsi qu'aux électrons π des inhibiteurs DABT et AM [28]. D'après le **Tableau III.4**, on remarque que les valeurs de E_{corr} ne changent pas significativement en présence de DABT et AM. Un inhibiteur peut être classé comme anodique ou cathodique lorsque le changement de valeur de E_{corr} par rapport au potentiel de corrosion de HCl est supérieur à 85 mV [29], mais dans la présente étude, le déplacement le plus important présenté est de 55 mV, à partir duquel on peut conclure que DABT et AM agissent comme inhibiteurs mixtes à efficacité anodique prédominante puisqu'il y a un léger déplacement des valeurs E_{corr} vers la région anodique.

Les valeurs des pentes de Tafel anodique et cathodique (β_a et β_c) changent partiellement avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs, ce qui suggère que l'ajout de l'inhibiteur diminue la dissolution anodique de l'acier au carbone ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$), et ralentit en outre le processus de formation d'hydrogène cathodique ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) sans influencer le mécanisme des réactions.

On observe également deux segments linéaires : le premier β_a apparaît dans la plage des potentiels anodiques faibles, tandis que le second β_c se manifeste après un potentiel de désorption, entraînant une augmentation rapide de la densité de courant anodique dans la plage des surtensions élevées [30]. Cette augmentation est constatée dans la plage de -300 mV/ECS pour toutes les concentrations, ce potentiel pouvant être considéré comme le potentiel de désorption des molécules inhibitrices adsorbées à la surface métallique.

La **Figure III.13** illustre la variation de l'efficacité inhibitrice, évaluée par les méthodes de la gravimétrie, des courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration des composés DABT et AM en milieu HCl 1M. Les résultats

montrent un accord entre les valeurs obtenues par gravimétrie et celles mesurées électrochimiquement.

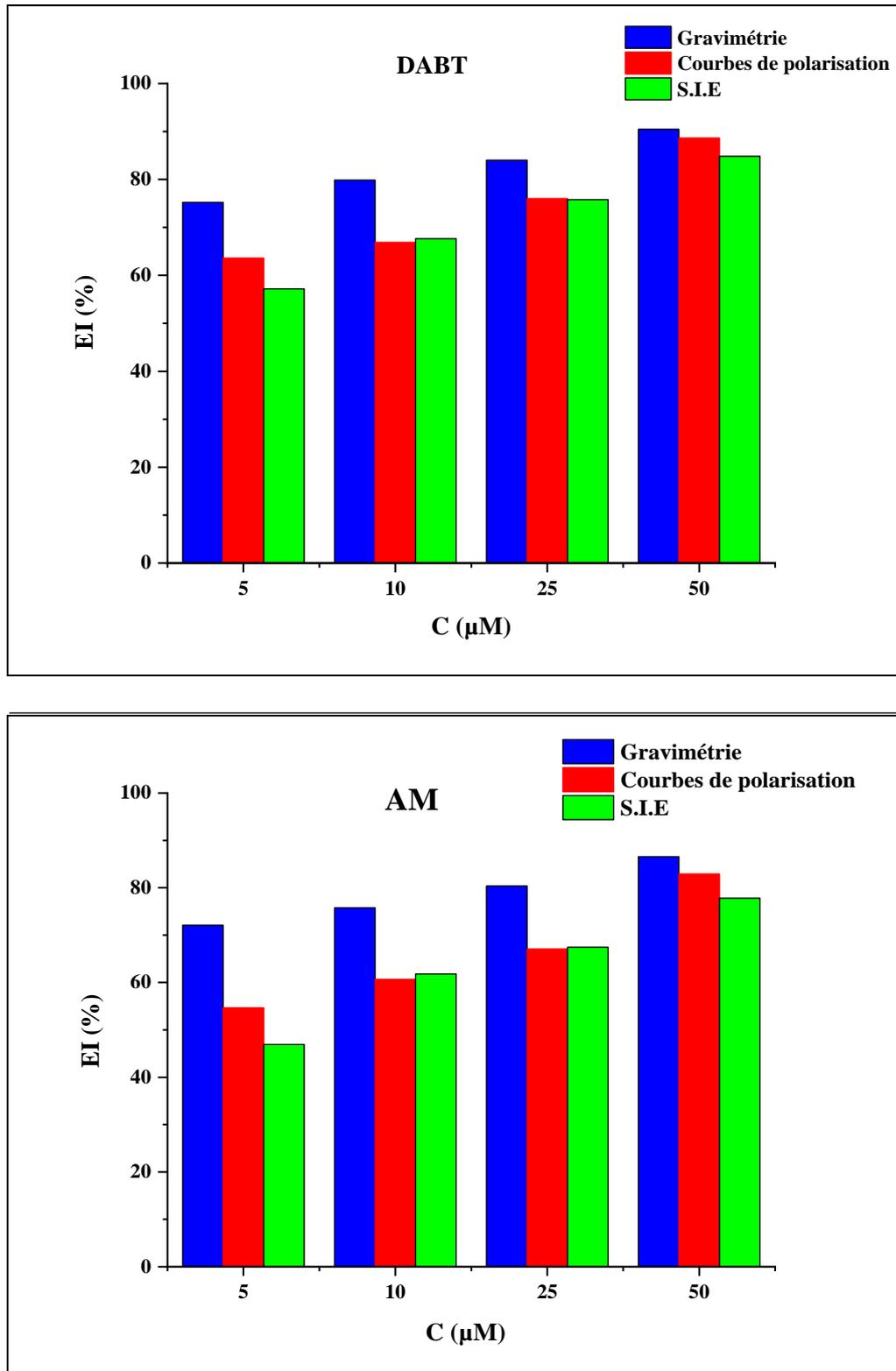


Figure III.13 : Variation de l'efficacité inhibitrice des composés DABT et AM en fonction de leur concentration dans HCl 1M obtenue par les trois techniques d'étude.

III.3.2.3.2. Impact de la température

L'étude de l'influence de la température sur la cinétique de la corrosion de l'acier peut donner un aperçu sur le fonctionnement des inhibiteurs et des processus sous-jacents impliqués dans la corrosion. La **Figure III.14** montre l'impact de la température (25–55 °C) sur la corrosion de l'acier en absence et en présence de la concentration optimale 5×10^{-5} M d'inhibiteurs DABT et AM après 30 minutes d'immersion dans HCl 1 M, les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau III.5**.

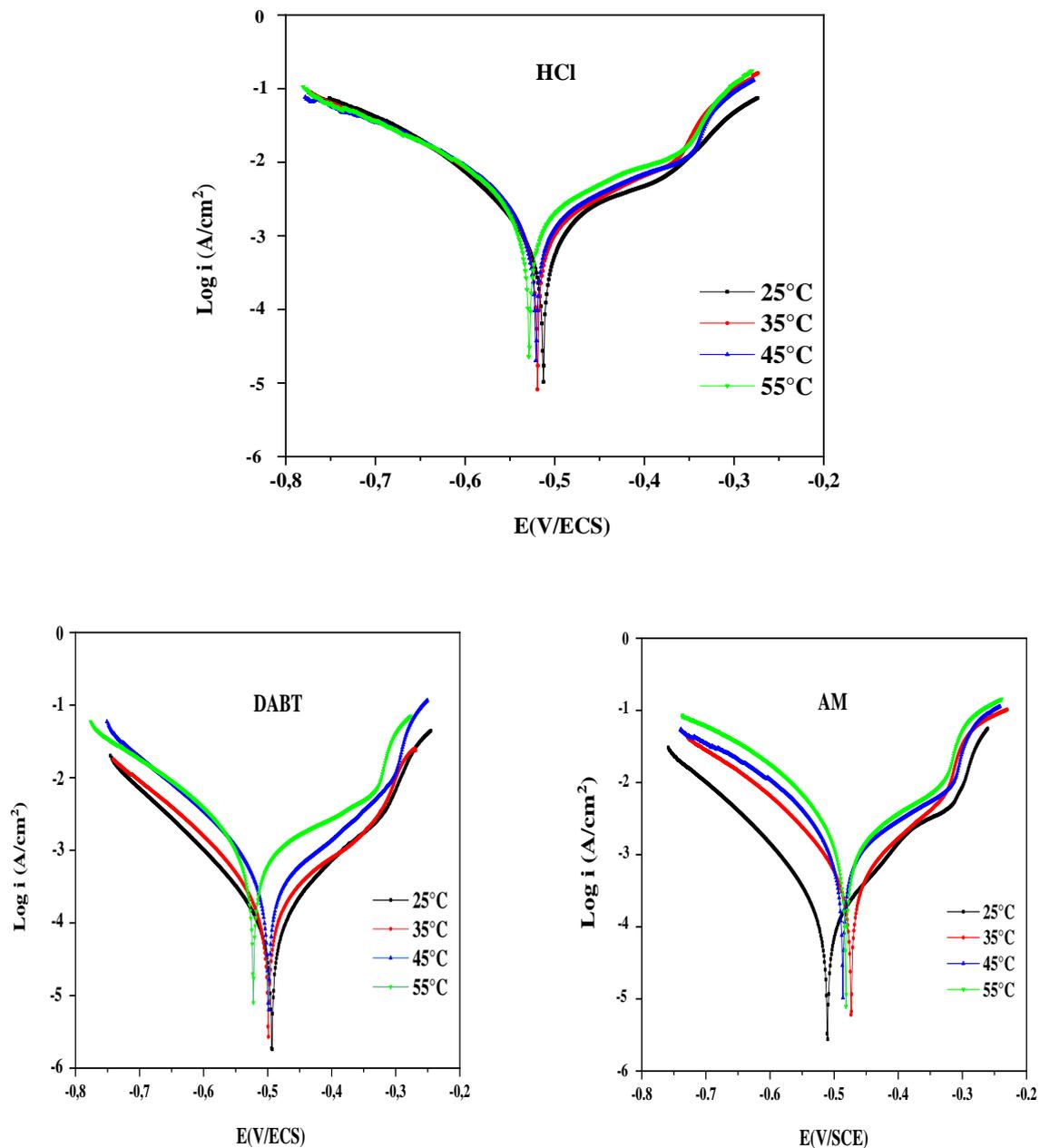


Figure III.14 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec addition de 5×10^{-5} M de DABT et AM à différentes températures.

Tableau III.5 : Impact de la température sur les paramètres de polarisation de l'acier C45 dans une solution HCl 1 M sans et avec addition de 5×10^{-5} M de DABT et AM.

T (K)	C (M)	i_{corr} (mA/cm ²)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI_p (%)	θ
298	HCl	1.030±0.7	351±0.8	321	100	-	-
	DABT	0.117±0.6	493±0.4	120	113	88.64	0.88
	AM	0.176±0.3	511±0.4	126	103	82.91	0.82
308	HCl	1.480±0.8	951±0.2	173	93	-	-
	DABT	0.224±0.5	499±0.5	177	119	84.86	0.84
	AM	0.532±0.6	473±0.1	137	112	64.05	0.64
318	HCl	2.481±0.5	521±0.7	280	123	-	-
	DABT	0.540±0.6	499±0.8	264	118	23.78	0.78
	AM	1.370±0.4	487±0.4	238	110	44.78	0.44
328	HCl	3.770±0.9	528±0.7	350	160	-	-
	DABT	1.130±0.7	523±0.9	303	125	70.02	0.70
	AM	2.150±0.5	482±0.6	277	126	42.97	0.42

Généralement, à mesure que la température augmente, les valeurs de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) augmentent, qu'il y ait ou non un inhibiteur dans la solution agressive. En outre, l'efficacité inhibitrice (EI_p) diminue avec l'augmentation de la température. Ceci est dû à la diminution de la quantité d'inhibiteurs adsorbés sur la surface métallique; La diminution de l'efficacité de l'inhibition peut être due à la désorption des molécules inhibitrices de la surface de l'acier. En augmentant la température, le nombre de sites actifs sur la surface de l'acier et l'attaque par le milieu acide augmentent [31].

- **Détermination des paramètres d'activation**

Les paramètres d'activation sont essentiels pour appréhender les mécanismes d'inhibition des inhibiteurs. Ces paramètres en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes températures ont été calculés à l'aide de l'équation d'Arrhenius (III.8)

$$i_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (III.8)$$

Où : i_{corr} représente la densité de courant de corrosion, A est la constante d'Arrhenius, E_a désigne l'énergie d'activation, R est la constante universelle des gaz (8,314 J/mol.K) et T représente la température de la solution.

L'enthalpie et l'entropie d'activation ont été calculées par l'équation alternative suivante [32]:

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (\text{III.9})$$

Où : N : constante d'Avogadro ($6,02252 \times 10^{23}$), h : constante de Planck ($6,626176 \times 10^{-34}$ J.s), ΔS_a° et ΔH_a° représentent respectivement l'entropie d'activation et l'enthalpie d'activation.

Les courbes d'Arrhenius $\text{Ln } i_{corr} = f(1/T)$ sont représentées sur la **Figure III.15**. Dans la phase initiale du mécanisme d'inhibition, il a été observé que l'énergie d'activation augmente ($E_a = 35,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour HCl, $61,73 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour DABT et $68.00 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour AM), l'élévation de l'énergie d'activation observée avec l'inhibiteur peut s'expliquer par l'apparition de phénomènes de physisorption, impliquant des interactions électrostatiques entre l'inhibiteur et la surface de l'acier au carbone. Cela implique que l'inhibiteur augmente la barrière énergétique de la réaction de corrosion sans modifier le processus de dissolution [33, 34].

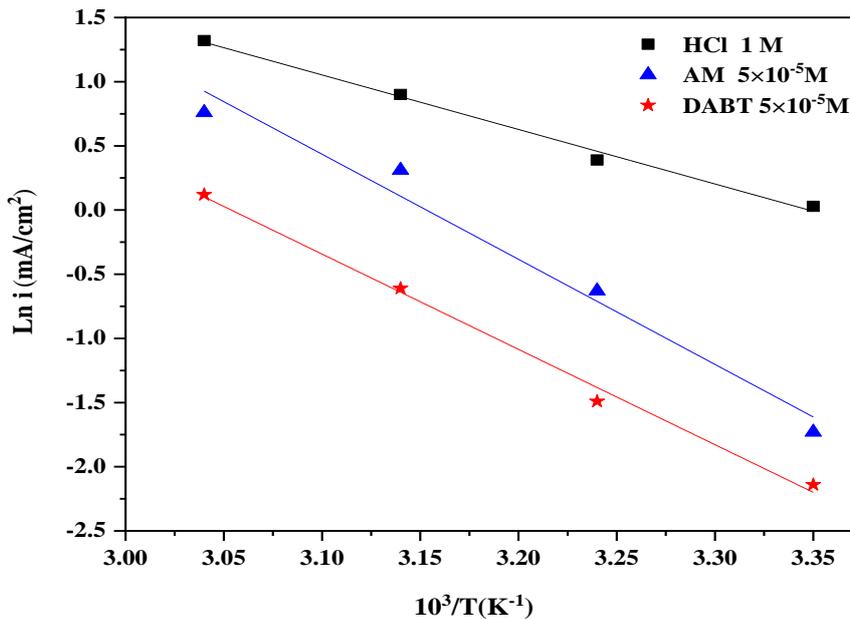


Figure III.15 : Diagramme d'Arrhenius pour la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1 M en absence et en présence de 5×10^{-5} M de DABT et AM.

La variation de $\text{Ln } (i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) sans et avec addition des inhibiteurs dans une plage de température de 298 à 328 K, est une droite (**Figure III.16**), avec une pente égale à $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $[\text{Ln } (R/Nh) + (\frac{\Delta S_a^\circ}{R})]$.

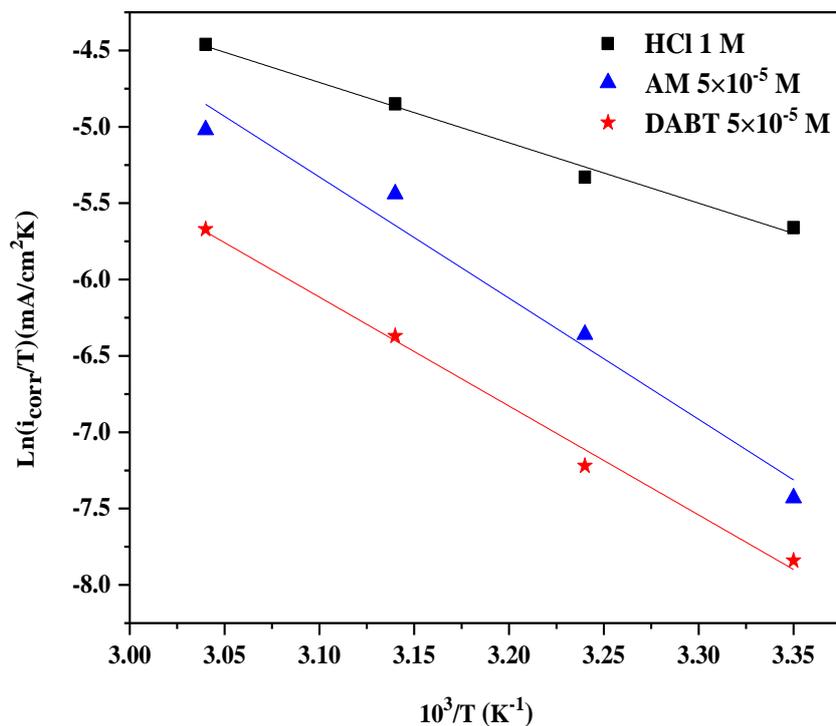


Figure III.16 : Courbes alternatives d'Arrhenius pour l'acier au carbone C45 dans une solution HCl 1 M sans et avec addition de 5×10^{-5} M de DABT et AM.

Les valeurs des enthalpies (ΔH_a°) et des entropies (ΔS_a°) sont données dans le [Tableau III.6](#). Ces valeurs augmentent en présence de DABT et AM par rapport au blanc, suggérant une augmentation de la barrière énergétique pour la réaction de corrosion lorsque l'inhibiteur est présent.

Tableau III.6 : Paramètres d'activation de l'acier au carbone dans HCl 1 M sans et avec 5×10^{-5} M de DABT et AM.

	E_a (kJmol ⁻¹)	ΔH_a° (Kjmol ⁻¹)	ΔS_a° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
HCl	35.30	32.86	-134.78
HCl +DABT	61.73	59.31	-64.49
HCl + AM	68.00	65.93	-37.33

Les signes positifs des enthalpies indiquent la nature endothermique du mécanisme de dissolution de l'acier au carbone C45 [35]. Les valeurs négatives de l'entropie d'activation ΔS_a° , que ce soit avec ou sans inhibiteur, signifient que la réduction du désordre se produit lorsque les réactifs se transforment en un complexe activé. L'augmentation de la valeur (ΔS_a°) explique que la diminution du désordre est provoquée par le fait que les molécules inhibitrices orientées vers la surface s'organisent davantage au fur et à mesure de la progression du processus d'adsorption [36].

III.3.3. Isotherme d'adsorption et calculs thermodynamiques

Les inhibiteurs organiques préviennent la corrosion des métaux grâce à leur adsorption à la surface métallique. Les isothermes d'adsorption constituent un complément essentiel à la détermination du mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces substances organiques sur la surface métallique. Pour identifier le type d'adsorption correspondant à la présente étude, différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (Figures III.17, III.18 et III.19). Selon ces isothermes, le taux de recouvrement (θ) est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes [37, 38]:

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

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads}C_{inh} \quad (\text{III.11}) \quad \text{Isotherme d'adsorption de Temkin}$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(2a\theta) = K_{ads}C_{inh} \quad (\text{III.12}) \quad \text{Isotherme d'adsorption de Frumkin}$$

Où : C_{inh} représente la concentration de l'inhibiteur, K_{ads} désigne la constante d'équilibre d'adsorption, a est une constante d'interaction entre particules adsorbées et θ est le taux de recouvrement de la surface acquis par les courbes de polarisation comme indiqué dans le [Tableau III.4](#).

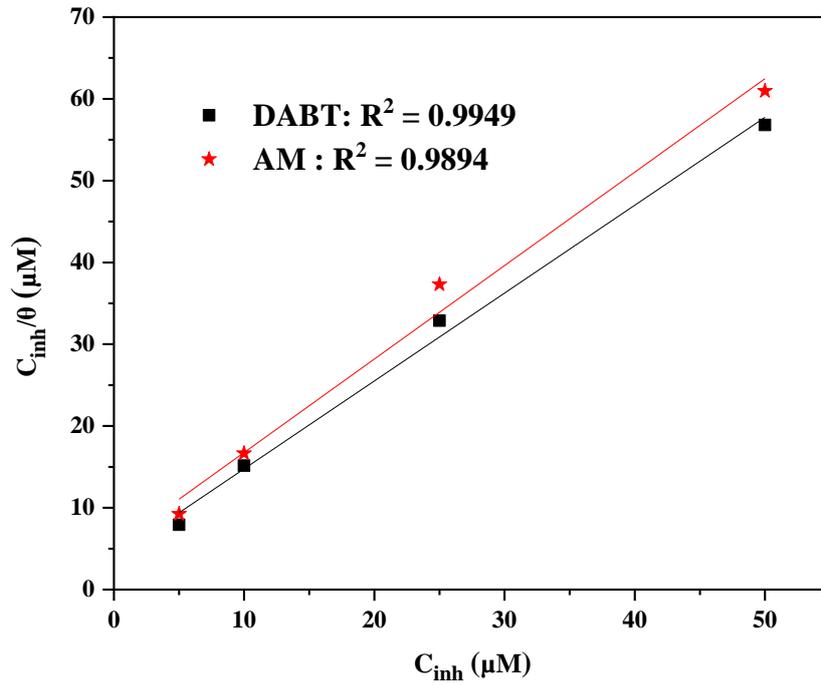


Figure III.17 : Isotherme de Langmuir pour l'acier au carbone C45 dans une solution HCl 1M en présence de DABT et AM à 25°C.

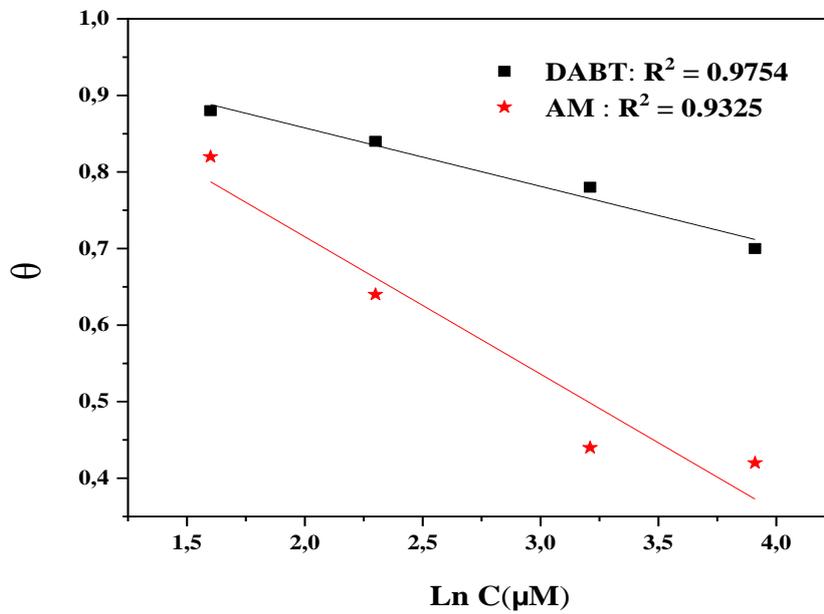


Figure III.18 : Isotherme de Temkin pour l'acier au carbone C45 dans une solution HCl 1M en présence de DABT et AM à 25°C.

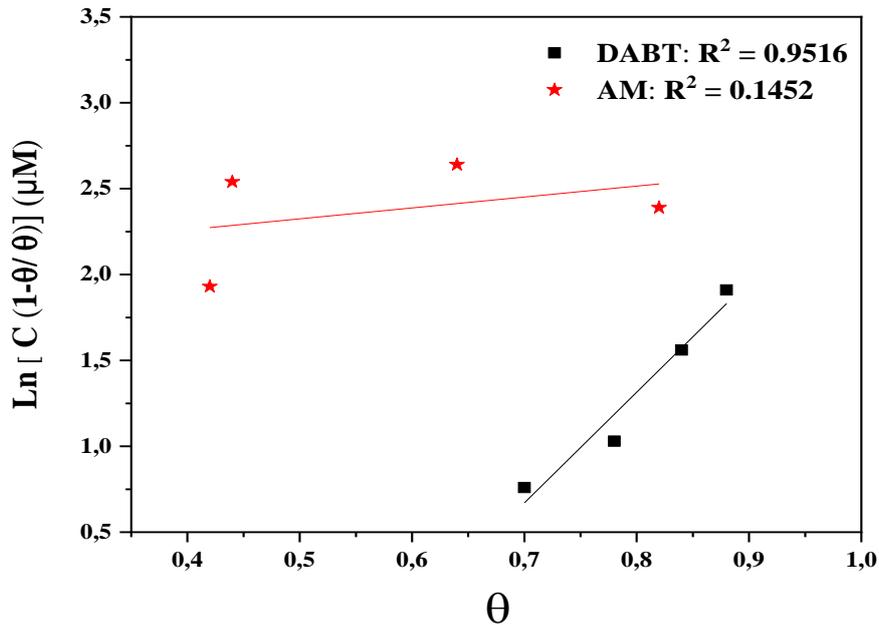


Figure III.19 : Isotherme de Frumkin pour l'acier au carbone C45 dans une solution HCl 1M en présence de DABT et AM à 25°C.

L'isotherme d'adsorption a été identifiée à partir des tracés de polarisation après 30 min d'immersion. Le tracé de $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$ à 25° C est une droite comme indiqué sur la **Figure III.17** qui s'accorde bien avec l'isotherme de Langmuir et la forte corrélation ($R^2 = 0,9943$ pour DABT et $R^2 = 0.9894$ pour AM) indique que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone C45 correspond à cette isotherme.

La constante d'adsorption (K_{ads}) et l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}^0) ont été calculées en utilisant l'équation ci-dessous:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln (55.5 \times K_{ads}) \quad (\text{III.13})$$

Où : 55,5 représente la concentration de l'eau en solution, exprimée en (mol/L) [39, 40].

Dans la littérature, les valeurs absolues de ΔG_{ads}^0 approximativement inférieures ou égales à -20 KJ/mol sont compatibles avec les interactions électrostatiques entre l'inhibiteur et la surface métallique chargée (physisorption), tandis que les composés proches ou supérieurs à -40 KJ/mol sont liés à la chimisorption due au transfert d'électrons du composé organique vers la surface de l'acier au carbone, pour former des liaisons de coordination métalliques (chimisorption).

Les paramètres thermodynamiques (K_{ads} , ΔG_{ads}^0) dérivés de l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour les inhibiteurs DABT et AM obtenus à partir des tracés des courbes de polarisation sont présentés dans le **Tableau III.7**. On peut remarquer d'après ce tableau que les valeurs ΔG_{ads}^0 sont environ égales à - 40 KJ/mol, cela implique que l'adsorption des inhibiteurs DABT et AM sur la surface de l'acier C45 se produit par adsorption chimique (chimisorption) [41, 42].

Tableau III.7 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de DABT et AM sur l'acier dans HCl 1M à 298 K.

Inhibiteur	T (K)	K_{ads} (M^{-1})	ΔG_{ads}^0 ($kJ.mol^{-1}$)
DABT	298	2.48×10^5	- 40.72
AM	298	1.87×10^5	- 40.02

III.3.4. Effet synergique

La synergie est l'activité collective de deux composés chimiques dont l'impact combiné est supérieur à la somme de leurs impacts séparés. L'impact synergique des inhibiteurs est devenu un facteur crucial dans l'inhibition de la corrosion. D'après la majorité des études expérimentales précédentes, la séquence synergique des ions halogénures est $I^- > Br^- > Cl^-$, car l'électronégativité ($I^- = 2,5$, $Br^- = 2,8$, $Cl^- = 3,0$) entraîne une répulsion plus faible entre les ions, ce qui rend les ions I^- plus aptes à l'adsorption que les ions Br^- ou Cl^- [43-45], Cette étude a été faite par rapport à la concentration la plus faible de l'inhibiteur DABT (5×10^{-6} M) en utilisant diverses concentrations de KI. Les diagrammes de polarisation de l'acier au carbone dans une solution HCl 1M contenant la plus faible concentration de DABT (5×10^{-6} M) en plus de diverses concentrations de KI à 25 °C sont illustrés sur la **Figure III.20**.

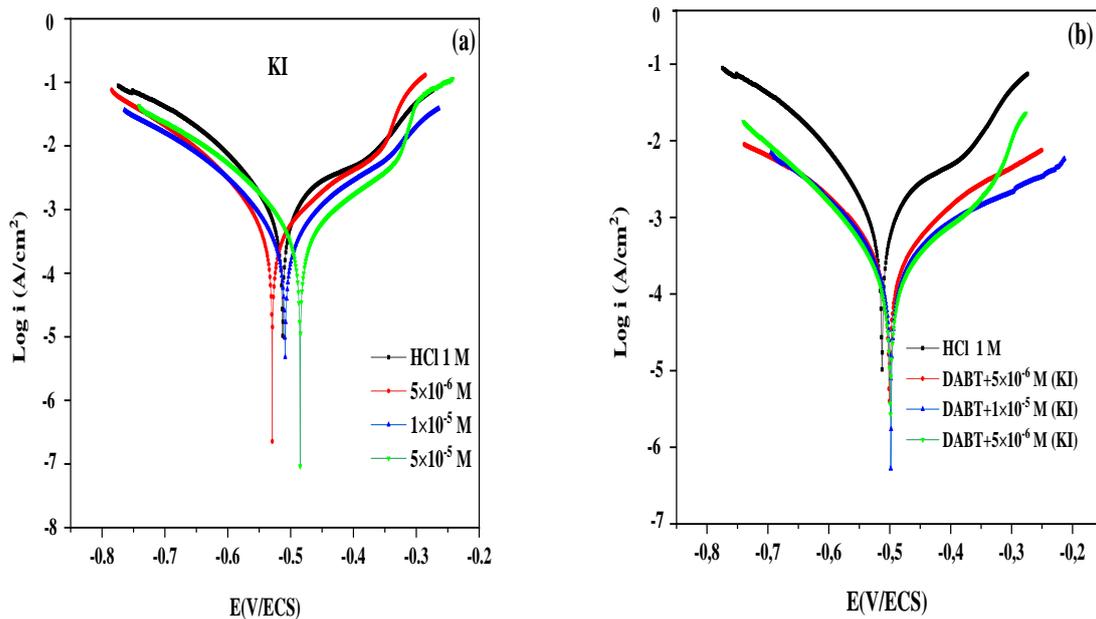


Figure III.20 : Courbes de polarisation de l'acier au carbone C45 : (a) pour diverses concentrations de KI uniquement, (b) pour le mélange (5×10^{-6} M DABT + KI) dans HCl 1 M à 25°C.

La forme des courbes de polarisation en présence du mélange (DABT + KI) par rapport à l'inhibiteur seul n'est manifestement pas très différente ; seules les valeurs de densité de courant diminuent sans influencer le comportement de polarisation ; par conséquent, l'ajout de KI n'a pas d'influence sur les processus électrochimiques qui provoquent la corrosion du métal dans HCl 1 M. Les résultats des facteurs de corrosion : densité de courant (i_{corr}), potentiel de corrosion (E_{corr}), pentes de Tafel anodiques et cathodiques (β_a) et (β_c), $EI_p\%$ et les valeurs de synergie S calculées à partir des courbes de polarisation sont regroupés dans le **Tableau III.8**.

Le mélange (KI + DABT) provoque une diminution des valeurs de i_{corr} . Cela démontre que KI a un effet inhibiteur synergique sur l'acier au carbone C45 en milieu agressif. Par conséquent, l'augmentation de la concentration de KI renforce l'efficacité inhibitrice ; le mélange (5×10^{-6} M DABT + 5×10^{-5} M KI) est doté d'une efficacité inhibitrice plus élevée que celle de l'inhibiteur seul.

Tableau III.8 : Polarisation et paramètres synergiques de l'acier C45 dans une solution HCl 1 M sans et avec différentes concentrations de KI et du mélange (5×10^{-6} M DABT + KI) à 25°C.

	C (M)	i_{corr} (mA/cm ²)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	θ	EL_p (%)	S
HCl	1	1.030	513	132	100	-	-	-
DABT	5×10^{-6}	0.375	501	133	104	63.59	0.63	-
KI	5×10^{-6}	0.571	429	150	94	44.56	0.44	-
	1×10^{-5}	0.543	509	150	122	47.28	0.47	-
	5×10^{-5}	0.511	485	155	110	50.38	0.50	-
Mélange	DABT + 5×10^{-6} KI	0.347	501	166	131	66.31	0.66	0.60
	DABT + 1×10^{-5} KI	0.309	498	212	134	70.00	0.70	0.65
	DABT + 5×10^{-5} KI	0.219	499	174	117	78.73	0.78	0.84

En outre, une légère variation des valeurs de E_{corr} en présence du mélange (KI + DABT) par rapport à l'inhibiteur seul peut être observée. L'équation suivante [46] a été utilisée pour calculer les paramètres de synergie S :

$$S = \frac{1 - (\theta_1 + \theta_2) + (\theta_1 \cdot \theta_2)}{1 - \theta_{1+2}} \quad (\text{III.14})$$

Où : θ_1 et θ_2 représentent respectivement le taux de recouvrement de KI et DABT (5×10^{-6} M) et θ_{1+2} représente le taux de recouvrement du mélange (KI + DABT).

Généralement, lorsque $S = 1$ aucune réaction ne se produit entre l'inhibiteur et les ions I, $S > 1$ un effet synergique se produit à la suite d'une adsorption coopérative, et si $S < 1$ un comportement antagoniste se produit en raison d'une adsorption compétitive. Les ions halogénures renforcent la stabilité de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone par adsorption coopérative ou compétitive entre les complexes chimiques. Le composé est adsorbé à plusieurs endroits de la surface du métal pour une adsorption compétitive. Les anions sont chimiquement adsorbés sur la surface de l'acier au carbone lors de l'adsorption

coopérative, et les cations sont physiquement adsorbés sur un film d'anions [47, 48]. Le **Tableau III.8** montre que toutes les valeurs de S sont inférieures à 1, ce qui implique que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice résultant de l'ajout d'ions I⁻ au DABT est la conséquence d'une adsorption compétitive.

III.3.5. Analyse de la surface

III.3.5.1. Mesure de l'angle de contact

Les mesures de l'angle de contact peuvent fournir des informations importantes sur l'état et la propriété hydrophobe de la surface [49]. Les résultats des mesures de l'angle de contact après 24 h d'exposition de l'acier C45 dans une solution HCl 1 M en absence et en présence de 5×10^{-5} M de DABT à température sont présentées sur la **Figure III.21**. Dans la solution vierge (**Figure III.21a**), la valeur moyenne de l'angle de contact de la surface de l'acier au carbone C45 est de $36,3^\circ$, cette faible valeur peut être attribuée à la surface corrodée et rugueuse de l'acier avec des produits de corrosion irréguliers. Après ajout de 5×10^{-5} M de l'inhibiteur (**Figure III.21b**), la valeur moyenne de l'angle de contact augmente jusqu'à $56,4^\circ$, ce qui montre que l'absorption de l'inhibiteur rend la surface de l'acier C45 plus hydrophobe.

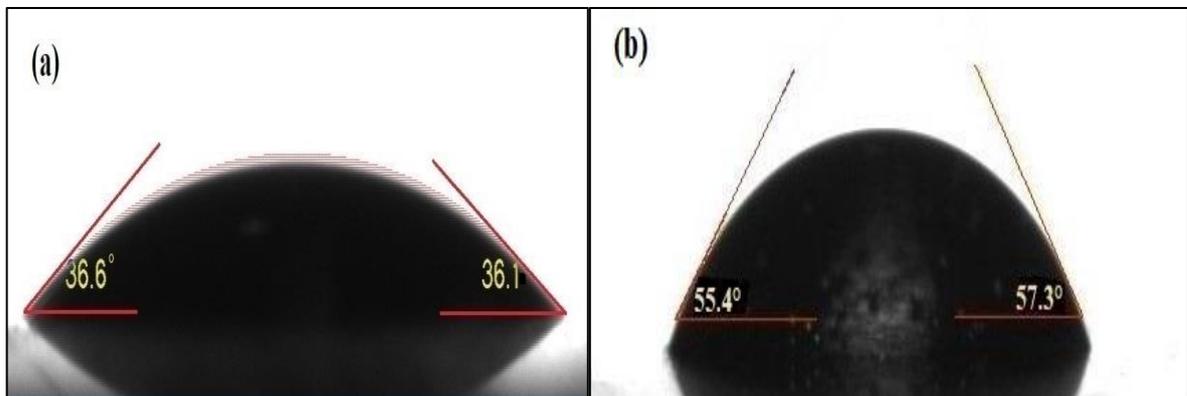
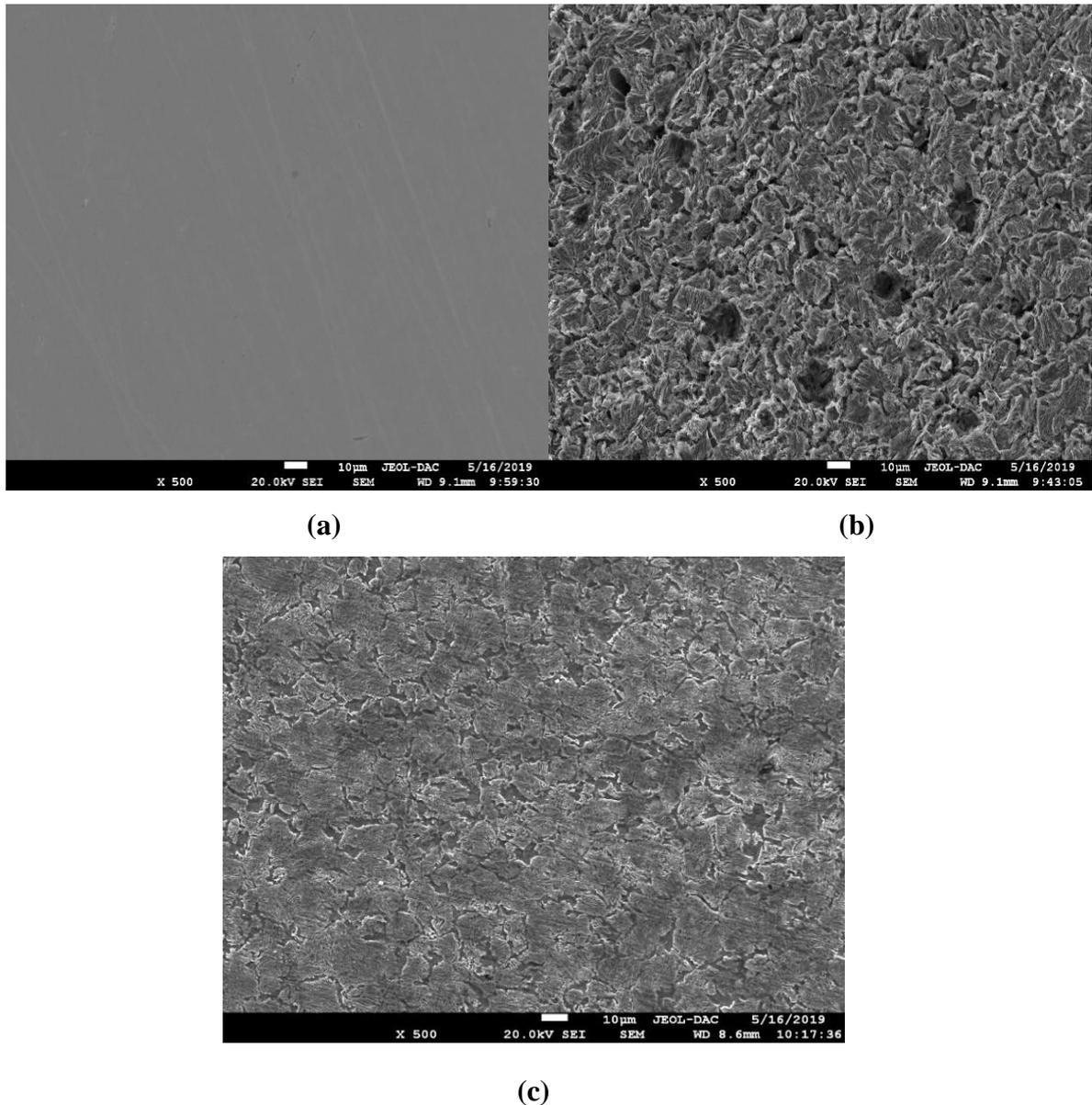


Figure III.21 : Micrographies de l'angle de contact de l'acier au carbone C45 après 24 h d'immersion dans une solution HCl 1 M : (a) en absence de DABT, (b) en présence de DABT 5×10^{-5} M.

III.3.5.2. Analyse par MEB (Microscopie électronique à balayage)

Pour étudier l'état de surface de l'acier au carbone C45 exposé à la solution HCl 1 M, une analyse par MEB a été réalisée. La surface C45 a été examinée avant et après 24 h d'immersion dans la solution corrosive sans et avec addition de 5×10^{-5} M de l'inhibiteur DABT.

Avant d'être exposée au milieu agressif, la surface métallique apparaît lisse (**Figure III. 22a**). Après 24 h d'immersion dans la solution aggressive HCl 1 M (**Figure III. 22b**), la surface apparaît fortement endommagée du fait de la dissolution du métal suite à son attaque par l'acide, mais lorsqu'on ajoute 5×10^{-5} M de DABT (**Figure III. 22c**), la surface s'améliore considérablement et apparaît plus uniforme grâce à la formation d'une couche organique protectrice plus compacte.



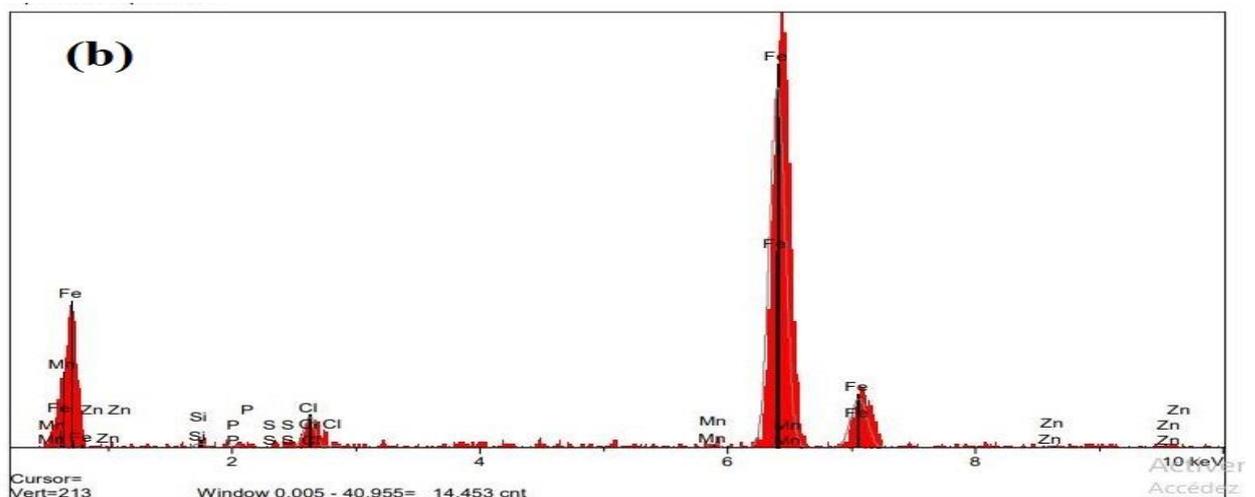
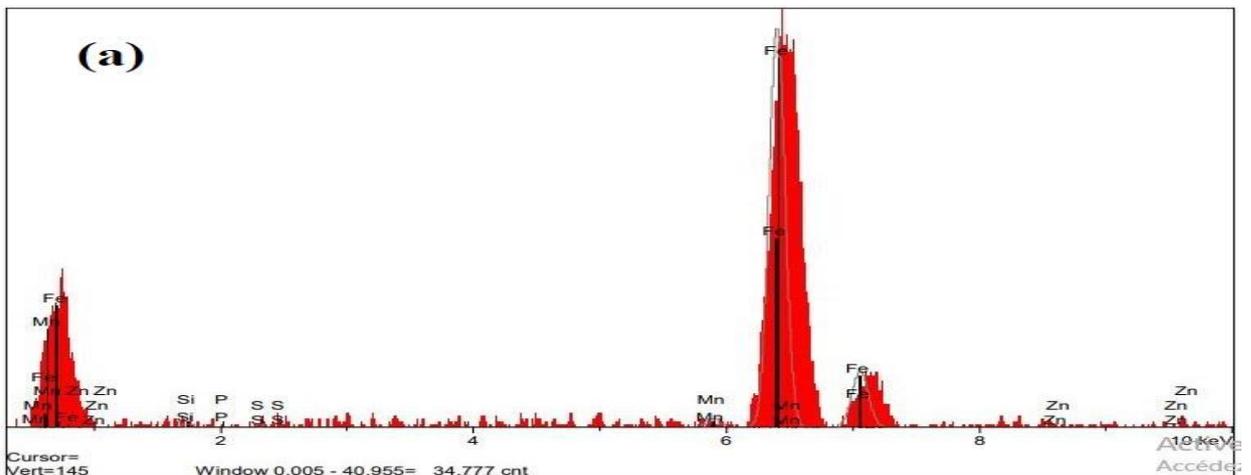
Figures III.22 : Micrographies MEB: (a) surface de l'acier poli, (b) après 24 h d'immersion dans HCl 1M sans inhibiteur, (c) après 24 h d'immersion dans HCl 1M avec addition de 5×10^{-5} M de l'inhibiteur DABT.

III.3.5.3. Analyse par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Pour mieux confirmer l'adsorption de l'inhibiteur DABT sur la surface de l'acier, les résultats obtenus par analyse EDS ont été utilisés et présentés sur la **Figure III.23**. Les **Figures III.23a, b** et **c** montrent le spectre EDS de la surface métallique seule, les spectres EDS après 24 h d'immersion dans HCl 1M sans et avec DABT 5×10^{-5} M respectivement.

Le spectre EDS de l'acier au carbone C45 seul (**Figure III.23a**) montre la présence des éléments essentiels qui le composent, à savoir le carbone (C), le soufre (S), le manganèse (Mn), le phosphore (P), le silicium (Si), du zinc (Zn) et en grande partie du fer (Fe). L'apparition du pic de chlore sur le spectre EDS du métal dans HCl 1M (**Figure III.23b**) indique l'existence du chlore sur sa surface.

Sur le spectre EDS de l'inhibiteur DABT (**Figure III.23c**), on note également la présence de pics d'azote et d'oxygène (hétéroatomes) qui constituent ses principaux centres actifs. Ces observations confirment l'adsorption des molécules inhibitrices sur l'acier C45, qui freine sa corrosion en formant un film qui diminue la pénétration de l'électrolyte sur la surface métallique.



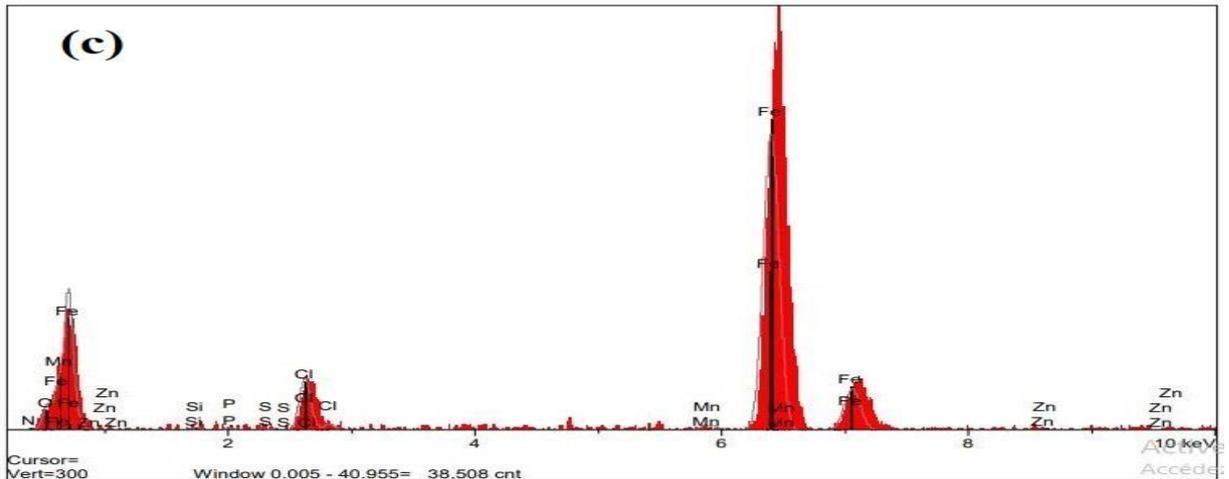


Figure III.23 : Spectres EDS de la surface de l'acier C45 : (a) acier seul ; (b) après 24 h d'immersion dans HCl 1M, (c) après 24 h d'immersion dans HCl 1M en présence de 5×10^{-5} M de DABT.

III.3.5.4. Analyse par AFM (Microscopie à force atomique)

La microscopie à force atomique est la technique la plus courante pour l'évaluation des microstructures de la surface de l'acier au carbone. Cette technique a été utilisée pour obtenir plus d'informations sur l'effet de la présence des inhibiteurs DABT et AM sur le processus de corrosion en étudiant la morphologie de la surface et en mesurant la rugosité de la surface de l'échantillon d'acier au carbone avant et après 24h d'immersion dans la solution agressive HCl 1M.

La **Figure III.24** montre des images bi et tridimensionnelles de l'acier au carbone dans différentes conditions. Sur la **Figure III.24a** la surface de l'acier fraîchement poli en absence de DABT est lisse, et la valeur moyenne de rugosité (R_a) est de 55.75 nm. Dans la **Figure III.24b**, la surface de l'acier au carbone C45, après 24h de son immersion dans HCl 1M, présente une microstructure rugueuse et sévèrement endommagée ce qui implique une forte attaque par la solution acide suite à la formation de produits de corrosion à la surface, la valeur moyenne de rugosité est alors de 341.88 nm. Néanmoins en présence de l'inhibiteur AM (5×10^{-5} M), la surface paraît beaucoup plus améliorée par rapport à la précédente, le coefficient de rugosité baisse pour atteindre 311.10 nm (**Figure III.24c**). La valeur moyenne de rugosité en présence de 5×10^{-5} M de DABT se trouve considérablement réduite et atteint 120.92 nm, la surface est alors nettement plus lisse ce qui suggère qu'il y a eu adsorption de molécules inhibitrices sur la surface de l'acier par formation d'un film protecteur (**Figure III.24d**).

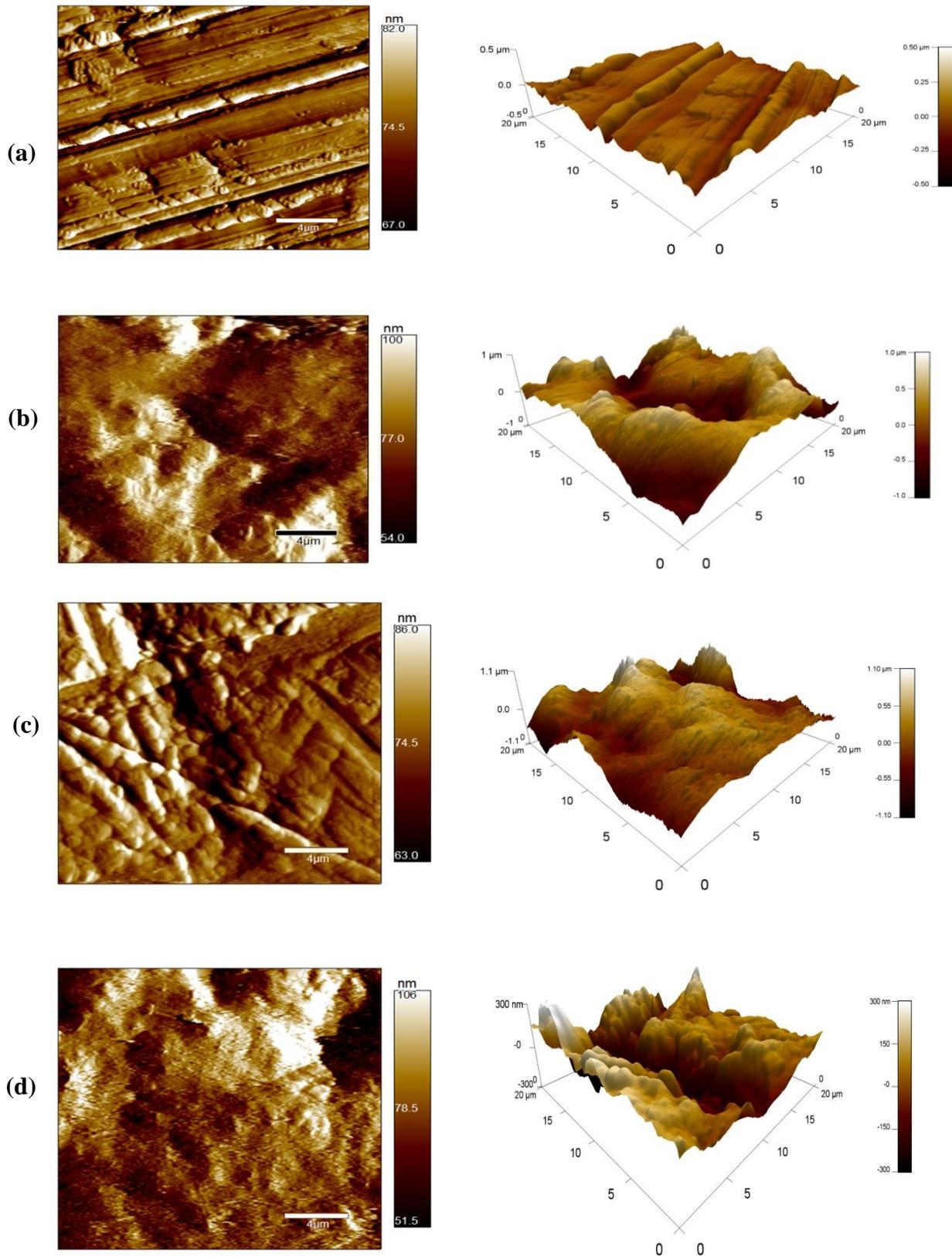


Figure III.24 : Images AFM en 2 et 3D de la surface de l'acier C45 : (a) surface de l'acier fraîchement poli, (b) après 24h d'immersion dans HCl 1M,(c) en présence de 5×10^{-5} M de DABT (d) en présence de 5×10^{-5} M de AM.

III.3.6. Analyse de la couche protectrice par spectroscopie UV-visible

Les interactions entre l'inhibiteur et l'acier ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-vis. A cet effet, des spectres UV-vis ont été réalisés à partir d'une solution HCl 1 M contenant 5×10^{-5} M d'inhibiteur avant et après 24 h d'immersion de l'acier au carbone.

Comme le montre la **Figure III.25**, Le spectre d'absorption du composé DABT 5×10^{-5} M avant l'immersion de l'acier montre trois bandes à 267, 345, 391 nm et un épaulement à 310 nm. La première bande peut être assignée aux transitions $\pi-\pi^*$ du noyau aromatique ($C=C_{ar}$) alors que la deuxième et la troisième bande peuvent être attribuées à la transition électronique $n \rightarrow \pi^*$ du groupe imine [50].

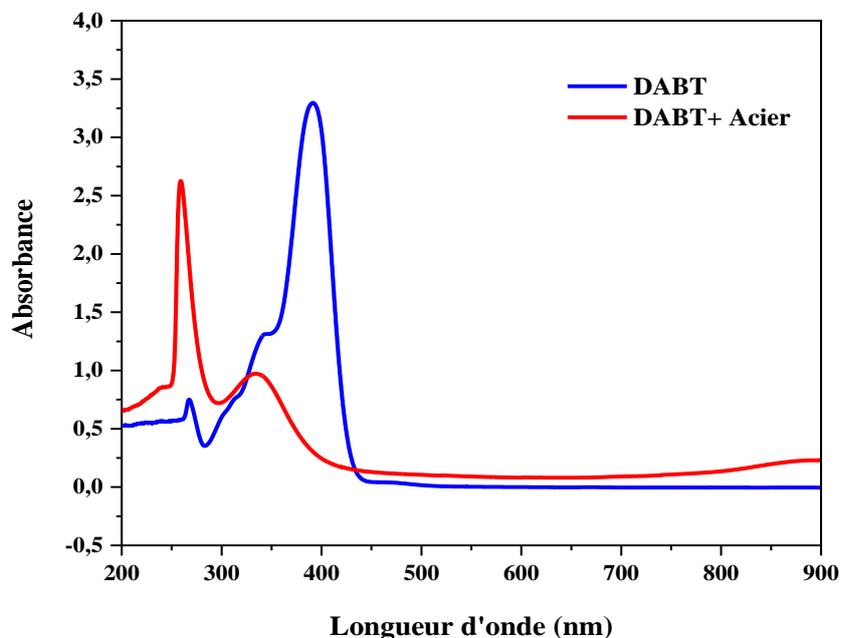


Figure III.25 : Spectre UV-visible de la solution contenant 5×10^{-5} M d'inhibiteur DABT avant et après 24 h d'immersion de l'échantillon d'acier C45.

Cependant, après 24h d'immersion de l'acier, on observe la disparition totale de la bande à 391 nm et son déplacement vers la courte longueur d'onde (344 nm) avec diminution de l'absorbance, et la bande à 267 nm est déplacé avec un effet hypsochrome (avec augmentation de l'absorbance), et enfin une apparition d'une nouvelle bande vers 895 nm.

Ces résultats confirment les interactions effectives entre la base de Schiff et le substrat via la formation d'un complexe Fe-inhibiteur et le développement d'une couche de protection sur la surface du métal [51].

III.3.7. Etude théorique

III.3.7.1. Calculs de la chimie quantique par DFT (Density functional theory)

Les calculs théoriques par DFT sont mis en œuvre pour étudier la corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la réactivité moléculaire de l'inhibiteur, ainsi que pour étudier la nature de l'interaction entre les centres d'adsorption de la molécule DABT avec la surface métallique.

Les paramètres quantiques tels que l'énergie du plus haut occupé orbitale moléculaire (E_{HOMO}) (Orbitale moléculaire la plus occupée), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (E_{LUMO}) (La plus basse Orbitale moléculaire inoccupée), le gap énergétique (ΔE_{gap}), l'électronégativité absolue (χ), la dureté absolue (η), la mollesse (σ), l'indice d'électrophile (ω) et le nombre d'électrons transférés (ΔN) ont été déterminés en utilisant les équations ci-dessous [52] :

$$I = - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{III.15})$$

$$A = - E_{\text{LUMO}} \quad (\text{III.16})$$

$$\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{III.17})$$

$$\chi = (I + A)/2 \quad (\text{III.18})$$

$$\eta = (I - A)/2 \quad (\text{III.19})$$

$$\sigma = 1/\eta \quad (\text{III.20})$$

$$\omega = \chi^2/2\eta \quad (\text{III.21})$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})} \quad (\text{III.22})$$

Où : χ_{Fe} et χ_{inh} indiquent l'électronégativité absolue du fer et de l'inhibiteur, tandis que η_{Fe} et η_{inh} indiquent la dureté absolue du fer et de l'inhibiteur respectivement.

D'après la littérature, les valeurs théoriques de l'électronégativité du fer ($\chi_{\text{Fe}} = 7,0 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$) et celle de sa dureté ($\eta_{\text{Fe}} = 0 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1}$) ont été utilisées [53].

Ces paramètres renseignent sur le mode d'action de l'inhibiteur sur la surface métallique dans un environnement acide. La réactivité d'une molécule dépend de la distribution des orbitales moléculaires, E_{HOMO} est souvent associé à la capacité de la molécule à donner ses électrons à des orbitales vacantes appropriées [54]; par conséquent, les valeurs E_{HOMO} élevées de l'inhibiteur suggèrent sa tendance à fournir des électrons à un récepteur possédant des

orbitales moléculaires vacantes, l'augmentation de E_{HOMO} favorise ainsi l'adsorption et par conséquent l'inhibition de DABT en affectant le processus de transfert au sein du film formé.

De plus, E_{LUMO} indique la capacité de l'inhibiteur à recevoir des électrons. Une faible valeur de E_{LUMO} suggère une plus grande probabilité que la molécule reçoive des électrons de la surface métallique [55], plus E_{LUMO} est faible, plus l'efficacité inhibitrice est grande.

L'écart énergétique ΔE_{gap} est l'énergie minimale requise pour l'excitation de l'électron au sein d'une molécule. Une faible valeur de ΔE signifie une plus grande capacité de la molécule à s'adsorber sur la surface métallique, augmentant ainsi son efficacité inhibitrice, cela est attribué au fait que la molécule peut facilement transférer un ou plusieurs électrons du niveau HOMO vers les orbitales "d" inoccupées du fer, favorisant ainsi le partage d'électrons avec la surface métallique [56]. Les bons inhibiteurs sont ceux qui non seulement offrent des électrons aux orbitales vacantes du métal, mais qui ont également une bonne tendance à accepter les électrons dans leurs orbitales inoccupées.

La structure moléculaire optimisée avec les charges Mulliken et la densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique (MEP) de l'inhibiteur DABT est représentée sur les **Figure 26 (a)** et **(b)** respectivement.

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP), lié à la densité électronique, est un descripteur utile pour déterminer les sites des réactions électrophiles et nucléophiles. Les régions rouges négatives du potentiel électrostatique moléculaire sont liées à la réactivité nucléophile et les régions bleues positives sont liées à la réactivité électrophile. Il ressort clairement de la **Figure 26 (a)** et **(b)**, que les atomes les plus chargés négativement sont principalement situés autour des atomes d'oxygène de la chaîne aliphatique (O (21) -0,385 ; O (18) -0,374 ; O (15) - 0,375), les atomes d'azote du groupe imine (N(25) -0,315 ; N(11) -0,311) et les groupes diméthylamino (N(31) -0,464 ; N(7) -0,468) et certains atomes de carbone des cycles aromatiques à travers lesquels les espèces électrophiles peuvent attaquer [57]. Ces atomes peuvent ainsi former des liaisons de coordination avec les orbitales vacantes du fer.

Les atomes les plus négatifs sont donc les centres d'adsorption et jouent un rôle crucial dans le processus d'adsorption. Cela concorde bien avec la littérature [58].

D'un autre côté, certains atomes de carbone ayant des charges positives sont des sites à travers lesquels les nucléophiles peuvent attaquer, de sorte que le DABT peut accepter les électrons du fer à travers ces atomes.

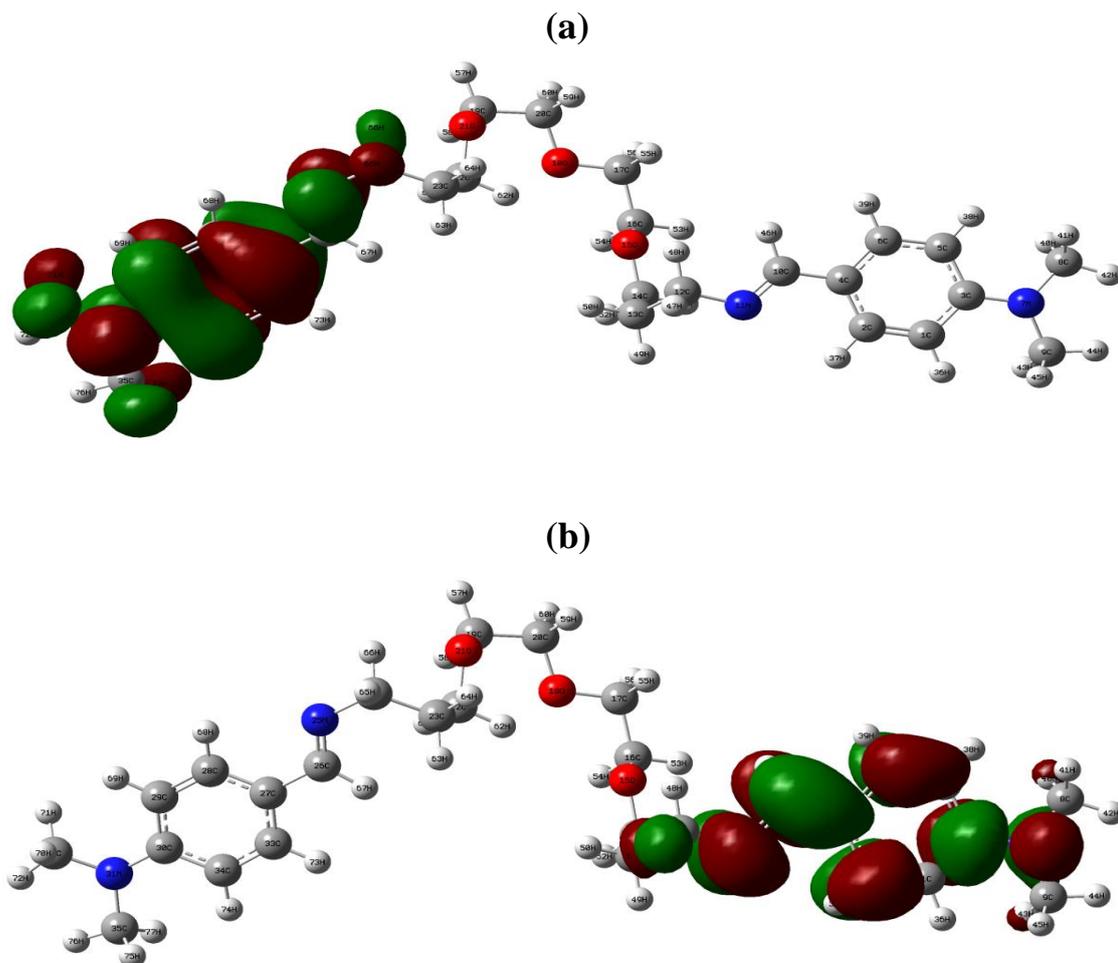


Figure III.27 : Distribution des densités électroniques des orbitales moléculaires frontières, (a) HOMO, (b) LUMO de l'inhibiteur DABT.

Comme représenté sur la **Figure 27 (a)**, la distribution de l'énergie HOMO est principalement localisée sur le groupe imine, le cycle aromatique et le groupe amino sur le côté gauche du squelette de la molécule indiquant les sites privilégiés pour l'attaque électrophile par les cations métalliques sur les atomes d'azote [59]. Ces régions HOMO favorisent l'interaction chimique et le transfert d'électrons entre la molécule inhibitrice et la surface métallique. Alors que l'énergie LUMO, comme le montre la **Figure 27 (b)**, est distribuée sur les mêmes groupes du côté droit de la molécule, ce qui indique que les sites actifs préférés pour accepter les électrons sont principalement situés dans ces régions qui sont responsables des interactions électrostatiques entre l'inhibiteur et le fer.

Les paramètres quantiques de l'inhibiteur étudié DABT en phase gazeuse et aqueuse sont rassemblés dans le **Tableau III.9**.

Tableau III.9 : Paramètres quantiques des formes gazeuse et aqueuse du composé (DABT) calculés par DFT (B3LYP) en utilisant la base 6-311G (d,p).

Paramètres quantiques	Phase gazeuse	Phase aqueuse
E_{Tot} (eV)	- 41831.27	-41822.28
E_{HOMO} (eV)	- 5.13	-5.14
E_{LUMO} (eV)	- 0.86	-0.36
ΔE_{gap} (eV)	4.27	4.78
I(eV)	5.13	5.14
A(eV)	0.86	0.36
η (eV)	2.13	2.39
σ (eV ⁻¹)	0.46	0.41
μ (Debye)	5.50	3.29
χ (eV)	2.99	2.75
ω (eV)	2.10	1.58
ΔN	0.93	0.88

Une valeur élevée E_{HOMO} est liée à une réactivité chimique élevée, c'est-à-dire une forte tendance à libérer des électrons vers les molécules acceptrices appropriées ayant des orbitaux moléculaires vides. La valeur élevée E_{HOMO} (-5,13 eV) suggère que DABT a un pouvoir donneur d'électrons important en raison de la présence des quatre groupes méthyle sur sa chaîne aliphatique ce qui affirme sa haute efficacité inhibitrice, de plus la faible valeur E_{LUMO} (-0,86 eV) reflète la grande capacité de DABT à accepter des électrons de la surface métallique, des liaisons covalentes peuvent alors être établies entre l'inhibiteur et le métal [60].

La réactivité de l'inhibiteur et sa facilité d'adsorption est confirmée par la faible valeur du gap énergétique ($\Delta E = 4,27$ eV). Ces résultats sont cohérents avec une bonne efficacité d'inhibition du DABT [61]. Cela confirme les résultats expérimentaux obtenus par électrochimie. Le nombre d'électrons transférés (ΔN) mesure la capacité d'une molécule à donner des électrons. Comme l'ont indiqué Lukovits et al. [62], si $\Delta N < 3,6$, l'efficacité inhibitrice augmente avec la capacité de l'inhibiteur à donner des électrons à la surface du métal. DABT a une valeur de ΔN égale à 0,93 et donc les molécules inhibitrices sont des donneurs d'électrons et la surface du fer est un accepteur.

Le moment dipolaire (μ) est un autre paramètre remarquable qui fournit des informations sur la polarité de la liaison et la distribution des électrons dans la molécule [63].

Les performances d'inhibition de DABT sont également prouvées par la valeur élevée du moment dipolaire ($\mu = 5,50$ Debye). Une valeur élevée de μ qui est supérieure au moment dipolaire de H_2O (1,88 Debye) suggérant une forte adsorption de DABT sur la surface métallique due au remplacement des molécules d'eau pré-adsorbées sur la surface de l'acier par des molécules de DABT [64].

L'électronégativité (χ) d'un inhibiteur est un descripteur important de la réactivité utilisée comme indicateur de sa capacité à attirer les électrons. Une valeur χ plus élevée indique une influence d'attraction d'électrons plus forte, tandis qu'une valeur χ plus faible suggère une tendance accrue à donner facilement des électrons [65].

La valeur de l'électronégativité de DABT ($\chi = 2,99$ eV) étant inférieure à celle du fer implique un transport d'électrons de l'orbitale HOMO de l'inhibiteur vers l'orbitale 3d vacante du fer. Une faible valeur de χ est un indicateur d'un bon pouvoir inhibiteur [66].

La dureté et la mollesse absolues sont des propriétés importantes pour mesurer la stabilité et la réactivité moléculaire. Il est évident que la dureté chimique signifie essentiellement la résistance à la déformation ou à la polarisation du nuage électronique d'atomes, sous l'effet d'une légère perturbation de la réaction chimique. La faible valeur de la dureté chimique (2,13 eV) a créé un obstacle de faible énergie pour le transport des électrons entre la molécule inhibitrice et la surface métallique [67].

Ces résultats montrent que DABT a une valeur d'électronégativité (χ) plus faible et une dureté chimique (η) plus élevée que le fer, ce qui indique que le flux d'électrons se produit du système avec une électronégativité plus faible (inhibiteur) vers le système avec une électronégativité plus élevée (fer) jusqu'à ce que le potentiel chimique devienne égal [68].

Une entité molle est caractérisée par une faible énergie ΔE contrairement à une entité dure, de sorte que l'inhibiteur avec une valeur élevée de la mollesse ($0,46$ eV⁻¹) a l'efficacité d'inhibition la plus élevée.

L'indice d'électrophilicité (ω) traduit la capacité d'une espèce chimique à accepter des électrons. Plus la valeur de ω est élevée, plus la capacité de la molécule à accepter des électrons est importante. Ainsi, un bon nucléophile est caractérisé par une valeur faible de ω alors qu'une valeur élevée de ω décrit un bon électrophile [69]. La valeur obtenue de ω (2,10 eV) confirme la bonne capacité de DABT à accepter des électrons de la surface métallique [70]; Il existe donc une bonne corrélation entre les descripteurs de la réactivité et de l'efficacité d'inhibition de la molécule étudiée.

III.3.7.2. Simulation de la dynamique moléculaire (SDM)

Pour plus d'informations sur les interactions entre les molécules DABT avec la surface du Fe, et afin de compléter les conclusions déduites du calcul quantique (DFT), la SDM a été réalisée en phase gazeuse et aqueuse. La **Figure 28**, qui est la forme d'adsorption la plus stable, représente les vues latérales et de dessus des configurations d'équilibre des systèmes d'adsorption Fe(110)/DABT et Fe(110)/H₂O/DABT (110).

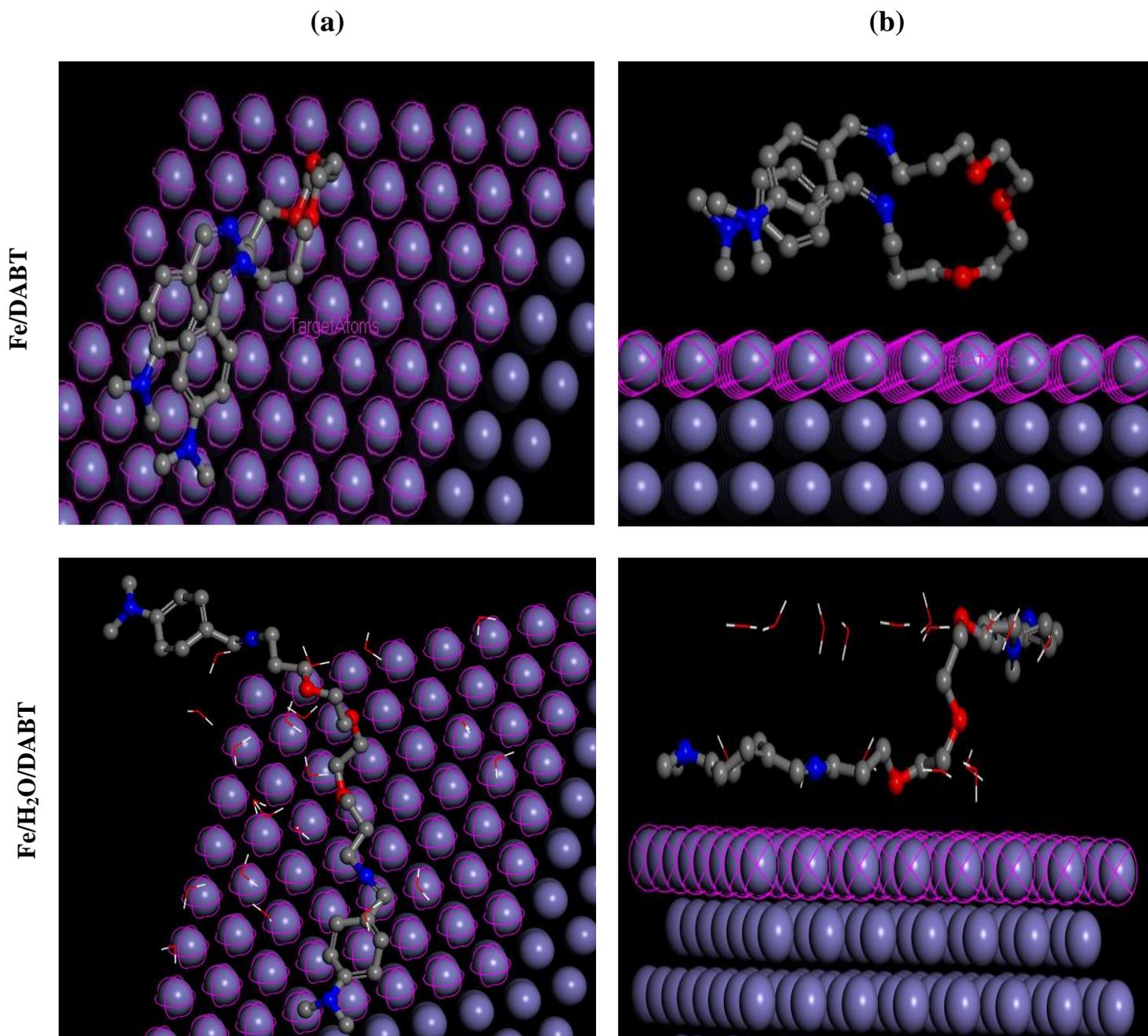


Figure III.28 : Les configurations d'adsorption à l'équilibre des molécules DABT sur la surface du Fe (110) (a) vue de dessus, (b) vue latérale en phase gazeuse et en phase aqueuse.

Il ressort clairement de la vue de dessus de la configuration d'adsorption à l'équilibre de l'inhibiteur DABT à la surface du Fe (110) (**Figure 28 (a)** Fe/DABT), en phase gazeuse, que les molécules d'inhibiteur sont adsorbées sur la surface du Fe (110) de manière parallèle et sont proches de celle-ci. La grande structure moléculaire de DABT couvre une grande partie de la surface métallique, ce qui implique une capacité d'adsorption plus élevée et améliore donc son efficacité inhibitrice observée expérimentalement. Le degré d'orientation parallèle correspond au degré d'interaction entre la molécule inhibitrice et la surface métallique [71,72]. En présence d'eau (**Figure 28** Fe/ H₂O/ DABT), il est évident qu'une partie de l'inhibiteur DABT est orientée vers le haut alors que la partie la plus importante s'adsorbe parallèlement à la surface de l'acier [73].

Les sorties et les descripteurs, y compris l'énergie totale, l'énergie d'adsorption, l'énergie d'adsorption rigide et l'énergie de déformation de DABT en phase gazeuse et aqueuse sur le Fe (110), sont répertoriés dans le **Tableau III.10**

Tableau III.10 : Les descripteurs obtenus par la simulation de dynamique moléculaire du DABT sur la surface Fe (1 1 0) en absence et présence d'eau

	DABT /Fe(1 1 0)	DABT/ H ₂ O /Fe (1 1 0)
Energie totale (kcal/mol)	-29	-391.68
Energy d'adsorption (kcal/mol)	-9.78	-842.55
Energie d'adsorption rigide (kcal/mol)	-6.96	-455.1
Energie de déformation (kcal/mol)	-2.82	-387.45
$dE_{ads}/dNi(\text{Salicylaldoxime})$ (kcal/mol)	-9.78	-229.53
$dE_{ads}/dNi(\text{H}_2\text{O})$ (kcal/mol)		-29.25

L'énergie d'adsorption est un outil puissant pour prouver l'efficacité d'inhibition des molécules organiques. Une valeur d'énergie d'adsorption négative indique un processus spontané, ce qui signifie que l'inhibiteur est attiré par la surface métallique, conduisant à une adsorption chimique, physique ou les deux. Plus l'énergie libérée est importante, plus l'adsorption est forte et donc plus l'efficacité d'inhibition est élevée [74, 75].

Comme on peut l'observer dans le **Tableau III.10**, l'inhibiteur DABT présente une grande interaction avec la surface métallique, en particulier avec la surface Fe (110)/H₂O. Les valeurs d'énergie d'adsorption se sont révélées égales à -9,78 Kcal/mol et -842,55 Kcal/mol pour les

systèmes Fe (110)/DABT et Fe (110)/H₂O/DABT, respectivement. DABT est associé à une énergie d'interaction plus négative en phase aqueuse, ce qui reflète sa forte adsorption sur la surface métallique en donnant ainsi une meilleure inhibition de la corrosion.

Un nombre élevé d'hétéroatomes dans la structure moléculaire de DABT fournissent davantage de sites de liaison potentiels et donc une meilleure activité anticorrosive.

En outre, en examinant le [Tableau III.10](#), nous remarquons que toutes les valeurs calculées telles que l'énergie totale, l'énergie d'adsorption, l'énergie d'adsorption rigide et l'énergie de déformation sont très élevées dans la phase aqueuse que dans la phase gazeuse. Cela prouve que l'inhibiteur est stable en phase aqueuse et se lie fortement à la surface métallique.

Les distances entre les hétéroatomes les plus actifs (en Å) de l'inhibiteur DABT et les atomes de fer (Fe) en phase gazeuse et aqueuse sont résumées dans le [Tableau III.11](#).

Tableau III.11 : Distances entre les hétéroatomes des molécules inhibitrices et les atomes de Fe sur le plan Fe(110)

Systèmes	Fe/DABT Distance (Å)	Fe/ H ₂ O/ DABT Distance (Å)
Fe-N7	4	2.25
Fe-N11	4.25	2.5
Fe-N25	4.5	6
Fe-N31	6	6.5
Fe-O15	2.5	2
Fe-O18	5	4
Fe-O21	6	6.5

Le type d'interactions peut être décrit par la longueur de liaison formée entre les atomes en interaction des molécules inhibitrices et la surface métallique. Selon la littérature, la physisorption, une interaction non chimique, a généralement une longueur de liaison supérieure à 3,5 Å, alors que les interactions chimiques ont une longueur de liaison comprise entre 1 et 3,5 Å [76].

D'après les résultats du [Tableau III.11](#), il ressort que la molécule inhibitrice a une interaction intéressante avec les atomes de fer. Comme on peut le constater à l'état aqueux, les distances entre Fe-N7, Fe-N11 et Fe-O15 sont inférieures à 3,5 Å. Ces atomes montrent plus

d'attraction vers la surface du fer avec des interactions plus courtes pour établir des liaisons chimiques alors que les distances entre Fe-N25, Fe-O18 et Fe-O21 sont supérieures à 3,5 Å, suggérant des interactions physiques. Les liaisons de coordination trouvées sont dues à l'existence de doublets non liants situés sur les atomes d'azote et d'oxygène. Ces résultats confirment que l'adsorption physique et chimique se produit à l'interface DABT/Fe.

Enfin, les résultats de la simulation dynamique moléculaire confirment que l'inhibiteur DABT présente une capacité d'adsorption élevée et donc une bonne performance d'inhibition en raison de ses centres actifs d'adsorption tels que les groupes imines ($-C = N-$), les paires d'électrons isolées des atomes d'azote et d'oxygène, les systèmes conjugués des cycles aromatiques et les groupes diméthylamino électrodonneurs.

Les résultats recueillis à partir de ces études théoriques sont en bon accord avec les efficacités d'inhibition rapportées expérimentalement.

Références bibliographiques

- [1] A. Abdelmadjid, D. Haffar, F. Benghanem, S.Ghedjati, L.Toukal, V.Dorcet, R.Bourzami, J. Mol. Struct. 1227 (2021) 129368.
- [2] P. Aranha, J.M.Souza, S.Romera, L.A. Ramos, M.P.dos Santos, E.R. Dockal, E.T.G.Cavalheiro, Thermochem. acta 453 (2007) 9-13.
- [3] Y. Lv, D. Ma, K. Song, S. Mao, Z. Liu, D. He, X. Zhao, T. Yao, J. Shi, J. Mater. Chem. A 11 (2023) 800-808.
- [4] A. Gashi, J. Parmentier, P. Fioux, R. Marsalek, Chem. - Eur. J. 28 (2022) e202103605.
- [5] A. Salhi, S. Tighadouini, M. El-Massaoudi, M. Elbelghiti, A. Bouyanzer, S. Radi, S. El Barkany, F. Bentiss, A. Zarrouk, J. Mol. Liq. 248 (2017) 340–349.
- [6] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, Corros. Sci. 90 (2015) 572–584.
- [7] G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris, Corros. Sci. 76 (2013) 206–218.
- [8] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, Mater. Chem. Phys. 122 (2010) 325 –328.
- [9] M. Lebrini, F. Robert, H. Vezin, C. Roos, Corros. Sci.52 (2010) 3367-3376.
- [10] F. Benhiba, R. Hsissou, Z.Benzekri, M.E.Belghiti, A. Lamhamdi, A.Bellaouchou, A.Guenbour, S. Boukhris, H. Oudda, I. Warad, A. Zarrouk, J. Mol. Liq. 312 (2020) 113367.
- [11] B. Tan, W. Lan, S. Zhang, H. Deng, Y. Qiang, A. Fu, Y. Ran, J. Xiong, R. Marzouki, W. Li, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 645 (2022) 128892.
- [12] N.N. Hau, D.Q. Huong, J. Mol. Struct. 1277 (2023) 134884.
- [13] B. Tan, A. Fu, L. Guo, Y. Ran, J. Xiong, R. Marzouki, W. Li, Ind. Crops Prod 194 (2023) 116106.
- [14] I. Benmahammed, T. Douadi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, Surf. Rev. Lett. 27(2020) 1950165.
- [15] S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, C. Penverne, S. Chafaa, Measurement 99 (2017) 53–63.
- [16] M. Abdallah, A. Fawzy, A. Al Bahir, Int. J. Electrochem. Sci. 15 (2020) 4739–4753.

- [17] A. Moradi, Z. Ranjbar, L. Guob, S. Javadpour, J. Taiwan Inst. Chem. Eng.129 (2021) 273–288.
- [18] S. Ravi, S. Peters, E. Varathan, M. Ravi, A. Selvi J, Colloids Surf. A Physicochem.Eng. Asp. 661 (2023) 130919.
- [19] O.I. El Mouden, A. Batah, L. Bammou, M. Belkhaouda, A. Anejjar, R Salghi, Appl. J. Envir. Eng. Sci. 7 (2021) 114–124.
- [20] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Corros. Sci. 79 (2014) 50–58.
- [21] M.H. Sliem, N.M. El Basiony, E.G. Zaki, M.A. Sharaf, A.M. Abdullah, Electroanalysis 32 (2020) 3145–3158.
- [22] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, Corros. Sci. 88 (2014) 234–245.
- [23] M.A. Hegazy, A.M. Hasan, M.M. Emara, M.F. Bakr, A.H. Youssef, Corros. Sci. 65 (2012) 67–76.
- [24] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, Appl. Surf. Sci. 316 (2014) 582-589.
- [25] L. Chen, D. Lu, Y. Zhang, Materials 15 (2022) 2023.
- [26] S. Boukazoula, D. Haffar, R. Bourzami, L. Toukal, V. Dorcet, J. Mol. Struct.1261 (2022) 132852.
- [27] L. Raisemche, I. Kaabi, T. Douadi, M. Al-Noaimi, A. Alrashed, M.S. Mubarak, N. Elboughdiri, A. Zouaoui, Y. Benguerba, J. Environ. Chem. Eng. 12 (2024) 112354.
- [28] R.A. Rikouh, T. Douadi, H. Hamani, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, J. Adhes. Sci. Tech.34 (2020) 1454-1479.
- [29] P.M. Krishnegowda, V.T. Venkatesha, P.K. M. Krishnegowda, S.B. Shivayogiraju, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 722-728.
- [30] X. Li, S. Deng, T. Lin, X. Xie, G. Du, Corros. Sci. 87 (2014) 27–39.
- [31] T. Douadi, H. Hamani, D. Daoud, M. Al-Noaimi, S.Chafaa, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 71 (2017) 388-404.
- [32] I. Kaabi, T. Douadi, D. Daoud, S. Amamra, S. Chafaa, Port. Electrochimica Acta, 39 (2021) 349-379.
- [33] M. Messali, M. Larouj, H. Lgaz, N. Rezki, F.F. Al-Blewi, M.R. Aouad, A. Chaouiki, R. Salghi, I.M. Chung, J. Mol. Struct. 1168 (2018) 39-48.

- [34] Y.E. Louadi, F. Abrigach, A. Bouyanzer, R.Touzani, A. ElAssyry, A. Zarrouk, B. Hammouti, *Port. Electrochimica Acta* 35 (2017) 159-178.
- [35] A. Boutouil, I. Elazhary, MR. Laamari, H. Ben El Ayouchia, H. Anane, M. El Haddad, S. Stiriba, *J Adhes. Sci. Technol.* 34 (2020) 549-578.
- [36] R. Kumar, O.S. Yadav, G. Singh, *J. Mol. Liq.* 237 (2017) 413-427.
- [37] K. Zakaria, N.A. Negm, E.A. Khamis, E.A. Badr, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 61 (2016) 316-326.
- [38] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, *Corros. Sci.* 94 (2015)21-37
- [39] I. Benmahammed, T. Douadi, S. Issaadi, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, *J Dispers. Sci. Technol.*41 (2019) 1002–1021.
- [40] H. Debab, T. Douadi, D. Daoud, S. Issaadi, S. Chafaa, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 6958 – 6977.
- [41] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1484-1488.
- [42] L. Zhou, W. Cheng, D. Wang, Z. Li, H. Zahou, W. Guo, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 13 (2022) 138-147.
- [43] M.K. Pavithra, T.V.Venkatesha, K.Vathsala, K.O. Nayana, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3811-3819.
- [44] Z. Yang, C. Qian, W. Chen, M. Ding, Y.Wang, F. Zhan, M.U. Tahir, *Colloids Interface Sci. Commun.* 34 (2020) 100228.
- [45] L. Bai, L.J. Feng, H.Y. Wang, Y.B. Lu, X.W. Lei, F.L. Bai, *RSC Adv.* 5 (2015) 4716-4726.
- [46] K. Ramya, R. Mohan, K.K. Anupama, A. Joseph, *Mater. Chem. Phys.* 149 (2015) 632-647.
- [47] S.A. Umoren, O. Ogbobe, I.O. Igwe, E.E. Ebenso, *Corros. Sci.* 50 (2008) 1998-2006.
- [48] M.M. Saleh, G.M. Mahmoud, H.M. Abd El-Lateef, *Corros. Sci.* 154 (2019) 70-79.
- [49] A. Singh, Y. Lin, E.E. Ebenso, W. Liu, J. Pan, B. Huang, *J. Ind. Eng. Chem.* 24 (2015) 219-228.
- [50] S. Nabatipour, S. Mohammadi, A. Mohammadi, *J. Mol. Struct.* 1217 (2020) 128367.
- [51] H. Kabeer, S.Hanif, A. Arsalan, S. Asmat, H. Younus, M.Shakir, *ACS omega* 5 (2020) 1229-1245.

- [52] R. Kerkour, N.Chafai, O. Moumeni, S. Chafaa, J. Mol. Struct. 1272 (2023) 134196.
- [53] A. Fitoz, H. Nazır, M. Özgür, E. Emregül, K.C. Emregül, Corros. Sci. 133 (2018)451-464
- [54] G. Gao, C. Liang, Electrochemical and DFT studies of β -amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass, Electrochim. Acta 52 (2007) 4554-4559.
- [55] A.M. Al-Sabagh, N.Gh. Kandile, N.M. Nasser, M.R. Mishrif, A.E. El-Tabey, Egypt. J. Pet. 22 (2013) 351-365.
- [56] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Touir, M. ElBakri, M. EbnTouhami, M. Sfaira, B. Mernari, B. Hammouti, Corros. Sci. 80 (2014) 442-452.
- [57] A.Y. Musa, A.A. H. Kadhum, A.B. Mohamad, A.A.B. Rahoma, H. Mesmari, J. Mol. Struct. 969 (2010) 233-237.
- [58] I. Ozdemir, H. Arkin, M.V. Milošević, J.V. Barth, E. Aktürk, Surf. Interfaces 46 (2024) 104169.
- [59] K.F. Khaled, Corros. Sci. 52 (2010) 2905-2916.
- [60] M. Murmu, S.K.Saha, N.C. Murmu, P. Banerjee, Corros. Sci.146 (2019) 134-151
- [61] A. Espinoza-Vázquez, F.J. Rodríguez-Gómez, G.E. Negrón-Silva, R.González-Olvera, D. Ángeles-Beltrán, M. Palomar-Pardavé, A. Miralrio, M. Castro, Corros. Sci. 174 (2020). 108853.
- [62] I. Lukovits, E. Kalman, F. Zucchi, Corrosion 57 (2001) 3-8.
- [63] D. Sharma, A. Thakur, M.K. Sharma, A. Kumar, K. Jakhar, S. Kumar, A. Sihmar, H. Dahiya, A. Kumar, A.K. Sharma, H. Om, Inorg. Chem. Commun. 158 (2023) 111554.
- [64] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons, J. Chem. Phys. 20 (1952) 722-725.
- [65] R.G. Sundaram, G.Vengatesh, M. Sundaravadivelu, Surf. Interfaces 22 (2021) 100841.
- [66] S.Vikneshvaran, S.Velmathi, ChemistrySelect 4 (2019) 387-392.
- [67] E. Berdimurodov, A. Kholikov, K. Akbarov, L. Guo, J. Mol. Liq. 327 (2021) 114813.
- [68] A.A. Abdulridha, M.A.A. Hay Allah, S.Q. Makki, Y. Sert, H. Edan Salman, A. A. Balakit, J. Mol. Liq. 315 (2020) 113690.
- [69] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M.Gasem, Corros.Sci. 99 (2015) 1-30.

- [70] A. Madani, L.Sibous, A. Hellal, I. Kaabi, E.Bentouhami, J. Mol. Struct. 1235 (2021) 130224
- [71] S.Vandana, M. Yadav, J. Mol. Liq. 297 (2020) 111883.
- [72] O. Dagdag, A. El Harfi, M. El Gouri, Z. Safi, R.T.T. Jalgham, N. Wazzan, C.Verma, E.E. Ebenso, U.P. Kumar, Heliyon 5 (2019) e01340.
- [73] H. EL Hassouni, A. Elyousfi, F. Benhiba, N. Setti, A. Romane, T. Benhadda, A. Zarrouk, A. Dafali, Inorg. Chem. Commun. 143 (2022) 109801.
- [74] S. Abdoune, N. Aliouane, A. Hellal, M. Al-Noaimi, N. Sait, N. Chafai, L.Toukal, N.Ait Ahmed, J. Mol. Struct.1295 (2024) 136673.
- [75] N. Benzbiria, A. Thoume, Z. Ait El Caid, S. Echihi, A. Elmakssoudi, A. Zarrouk, M. Zertoubi, Colloids Surf. A Physicochem.Eng. Asp.681 (2024) 132744.
- [76] N.S. Abdelshafi, M.A. Ibrahim, A. Badran, S. Abdel Halim, J. Mol. Struct. 1250 (2022) 131750.

**Conclusion générale
et
perspectives**

Conclusion générale et perspectives

Dans le présent travail, une nouvelle base de Schiff, à savoir le 1, 13-bis-[(4-diméthylamino) benzaldéhyde 4, 7, 10-trioxa-tridécanediimine] (DABT), a été synthétisée et caractérisée avec succès par FT-IR, MS, RMN¹H et RMN¹³C confirmant sa structure.

Ce composé organique (DABT) et son amine correspondante (AM) ont été évalués en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone C45 en milieu agressif (HCl 1M) à l'aide de la méthode de la perte de poids (gravimétrie), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et les mesures de la polarisation potentiodynamique. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec l'augmentation de la température. L'efficacité maximale est obtenue pour une concentration optimale de 5×10^{-5} M, avec un pourcentage de 90,48 % pour DABT et 86,58 % pour AM. L'analyse de la polarisation potentiodynamique a montré que l'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

En outre, l'étude de l'effet synergique des ions halogénures sur l'efficacité inhibitrice de la base de Schiff DABT a révélé que l'efficacité inhibitrice de cette dernière croît avec l'accroissement de la concentration de KI par adsorption compétitive pour former une couche protectrice sur la surface de l'acier au carbone C45.

L'angle de contact de la surface de l'acier au carbone immergée dans la solution agressive HCl 1 M ($36,3^\circ$) est inférieur à celui en présence de l'inhibiteur ($56,4^\circ$). Ceci peut être dû à l'existence d'oxydes et à une corrosion hydrophile des produits.

L'analyse de la surface de l'acier C45 par SEM et EDS montre que celle-ci devient plus uniforme du fait de la formation d'une couche organique protectrice plus compacte en présence de la concentration optimale 5×10^{-5} M de l'inhibiteur. Les calculs théoriques par DFT et SDM correspondent assez bien aux résultats expérimentaux.

Enfin, tous les examens démontrent que la base de Schiff DABT est un bon inhibiteur de corrosion même à faible concentration par rapport aux travaux antérieurs.

Perspectives

Nous prévoyons d'entreprendre les travaux suivants :

- ✓ La synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff moins chers
- ✓ L'évaluation de leur pouvoir anticorrosif dans d'autres environnements (neutres et alcalins)
- ✓ L'étude de l'efficacité inhibitrice sur d'autres métaux largement utilisés tels que le Cu, etc.

ملخص

تم تصنيع قاعدة شيف جديدة 1، 13-مكرر-[4-ثنائي ميثيل بنزالدهيد 4، 7، 10-تريوكساتريديكان-ثنائي الميثيل (DABT)] وتم توصيفها باستخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، التحليل الطيفي الكتلي، الرنين المغناطيسي الهيدروجيني و الكربوني. تم تقييم الأداء المرغوب للمركب العضوي DABT ، وهو مركب سهل وغير مكلف في تحضيره وصديق للبيئة، كمثبط للتآكل للفولاذ الكربوني C45 إضافة لمشتقه AM في وسط حمض الهيدروكلوريك (1 مول/ل) باستخدام قياسات فقدان الوزن والاستقطاب الديناميكي الفعال والمقاومة الكهروكيميائية. تشير النتائج أن فعالية تثبيط التآكل تزداد مع زيادة تركيز المثبط وتنخفض مع زيادة درجة الحرارة. تُظهر تجارب الاستقطاب أن المركبين DABT و AM لهما خصائص مثبط من النوع المختلط ويتبعان إمتزاز لانجموير. كشف قياس زاوية التلامس أن المانع على سطح الفولاذ الكربوني كاره للماء. تم فحص التأثير التآزري لـ DABT ؛ حيث ترتفع الكفاءة التثبيطية مع زيادة تركيز KI عن طريق الامتزاز التنافسي لتشكيل طبقة حماية على سطح المعدن. تم استخدام التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة مع المجهر الإلكتروني الماسح لتفسير الدراسة المورفولوجية لسطح الفولاذ الكربوني. تم العثور على ارتباط جيد بين النتائج النظرية [نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) والمحاكاة الديناميكية الجزيئية (MDS)] و التجريبية. **الكلمات المفتاحية:** مثبط التآكل، قاعدة شيف، الفولاذ الكربوني C45، الاستقطاب، التآزر.

Abstract

A novel Schiff base 1, 13-bis-[(4-dimethylamino) benzaldehyde 4, 7, 10-trioxatridecane-diimine] (DABT) was prepared, and its characterization was carried out using FT-IR, mass spectroscopy (MS), ¹HNMR and ¹³CNMR.

The effectiveness of the organic compound DABT, which is simple, cost-effective, and ecofriendly, as a corrosion inhibitor for C45 carbon steel and its derivative AM in a 1 M HCl solution was assessed using weight loss, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The results indicate that the corrosion inhibitory effectiveness rises with increasing inhibitor concentration and decreases as the temperature rises. The polarization studies show that both DABT and AM act as mixed-type inhibitors and adhere to the Langmuir adsorption isotherm. Contact angle measurements indicated that the inhibitor creates a hydrophobic layer on the carbon steel surface. Additionally, the synergistic effect of DABT was explored, revealing that its inhibitory efficiency improves as the concentration of KI increases due to competitive adsorption, which forms a protective layer on the metallic surface. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) coupled with scanning electron microscopy (SEM) was used to interpret the surface morphology of C45 steel. A strong agreement was observed between the theoretical results obtained [Density Functional Theory (DFT) and molecular dynamics simulations (MDS)] and the experimental data.

Keywords: Corrosion inhibitor, Schiff base, C45 carbon steel, Polarization, Synergy, DFT.

Résumé

Une nouvelle base de Schiff 1, 13-bis-[(4-diméthylamino) benzaldéhyde 4, 7, 10-trioxatridécane-diimine] (DABT) a été synthétisée et caractérisée en utilisant la FT-IR, la spectroscopie de masse (SM), la RMN¹H et la RMN¹³C.

La performance souhaitée du composé organique DABT, qui est facile, peu coûteux à préparer et écologique, entant qu'anti-corrosion de l'acier au carbone C45 et de son dérivé AM dans un milieu HCl 1 M a été évaluée en utilisant la gravimétrie, la polarisation potentiodynamique et les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les résultats suggèrent que l'efficacité de l'inhibition de la corrosion augmente avec la concentration d'inhibiteur et décroît avec l'augmentation de la température. Les expériences de polarisation démontrent que DABT et AM présentent les caractéristiques d'un inhibiteur de type mixte et suivent l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La mesure de l'angle de contact a révélé que l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone est hydrophobe. L'effet synergique du DABT a été étudié; l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration de KI par adsorption compétitive afin de créer une couche de protection sur la surface métallique. La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) combinée au microscope électronique à balayage (SEM) a été employée afin d'interpréter la morphologie de la surface de l'acier C45. Une bonne corrélation a été trouvée entre les résultats théoriques [La théorie fonctionnelle de la densité (DFT), simulation de la dynamique moléculaire (SDM)] et expérimentaux.

Mots clés : Inhibiteur de corrosion, base de Schiff, acier au carbone C45, polarisation, synergie, DFT.