

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل
Université Mohammed Seddik Benyahia - Jijel

Faculté des Sciences Exactes et Informatique
Département de Chimie



كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي
قسم الكيمياء

Thèse présentée par
BOUGHOUES Yasmine
Pour l'obtention de
Doctorat LMD en Chimie
Spécialité : Electrochimie

Thème

**Synthèse, étude physicochimique et électrochimique de
nouveaux composés organiques comme inhibiteurs de
corrosion de l'acier en milieu acide**

Thèse soutenue publiquement le 06/07/2022, devant le jury composé de :

Mr Nourredine BENALI-CHERIF	Professeur, Université de Jijel	Président
Mr Messaoud BENAMIRA	Professeur, Université de Jijel	Rapporteur
Mr Abdelatif MESSAOUDI	Professeur, Université Batna 1	Examineur
Mr Kamel HARROUCHE	Maître de conférences A, Université de Jijel	Examineur
Mr Abderrezak ABDI	Maître de conférences A, Ecole Militaire Polytechnique	Examineur
Mr Rida MASMOUDI	Maître de conférences A, Université Batna 1	Examineur
Mr Lyamine MESSAADIA	Maître de conférences A, Université de Jijel	Invité

Année universitaire 2021-2022

Dédicaces

Je dédicace mon humble travail à

*Mes chers parents que j'aime plus que tout le monde, qui m'ont soutenu avec
leurs encouragements et qui m'ont mené à cet aboutissement.*

« Que Dieu les protège ».

A mes sœurs Rima et Amal

A mes frères Kamel, Yacine et surtout mon cher petit frère Mounir

Que Dieu vous bénisse et vous garde

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier ALLAH qui à lui je rends grâce pour la force, la volonté, le savoir et le courage qu'il m'a donné et qu'ils m'ont permis d'achever ce travail.

*Mes premiers mots sont dirigés vers mon directeur de thèse Monsieur **BENAMIRA Messaoud**, Professeur à l'université de Jijel, sans qui, rien de tout cela n'aurait été possible. Je le remercie chaleureusement pour ses idées pertinentes, ses conseils, sa sympathie, le temps accordé ainsi que pour sa contribution substantielle dans l'analyse et l'interprétation des résultats, la rédaction des articles et les corrections de ce manuscrit, et des encouragements qu'il n'est cessé de me prodiguer. Sans doute, aucune expression ne saurait lui témoigner véritablement la gratitude, le profond respect et l'estime que je lui porte. Je lui souhaite tout le meilleur, tout le succès possible dans sa future carrière et brillance de plus en plus et que Dieu le récompense de tout bien, InchaAllah, encore une fois je vous remercie sincèrement.*

*Je prie également **Pr Nourredine BENALI-CHERIF** d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté de présider ce jury. Je remercie également **Mr Kamel HAROUCHE**, **Mr Abderrezak ABDI**, **Mr Abdelatif MESSAOUDI** et **Rida MASMOUDI** d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.*

*Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **MESSAADIA Lyamine**, Maître des conférences A à l'université de Jijel, pour sa précieuse aide et contribution dans la partie de la chimie théorique, ce qui m'a permis de découvrir avec plaisir la modélisation moléculaire. Je le remercie sincèrement et avec mon plus profond respect.*

Une grande partie de ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie de la faculté des sciences exactes et informatiques. Nous remercions l'ensemble du personnel du laboratoire.

*Je tiens à remercier **Madame BOUREMMADE Farida**, directrice du Laboratoire d'Etude sur les Interactions Matériaux-Environnement (LIME), pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.*

*Une partie de caractérisation a été réalisé au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN)-France. Nous remercions Monsieur le **Pr Florent BOUCHER** Directeur de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN)-France. Nous adressons également nos remerciements à Mme **Maria-Teresa CALDES** et M. **Nicolas DUPRE** de l'IMN qui nous ont aidés à caractériser les composés élaborés.*

J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidée à caractériser les composés synthétisés. Je voudrais aussi remercier tous les membres du laboratoire d'Etude sur les Interactions Matériaux-Environnement (LIME) pour leur aide, leur sympathie et leur bonne humeur.

SOMMAIRE

Liste des abreviations.....	i
Liste des figures.....	vi
Liste des tableau.....	x
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Etat de l'art

Généralités.....	4
I.2. Coût de la corrosion.....	5
I.3. Définition de la corrosion.....	7
I.3.1. Corrosion chimique (sèche).....	8
I.3.2. Corrosion électrochimique.....	8
I.4. Type de corrosion.....	9
I.4.1. Corrosion uniforme.....	10
I.4.2. Corrosion localisée.....	10
I.5. Facteurs influençant le processus de corrosion.....	12
I.6. Moyennes de protection contre la corrosion.....	14
I.7. Les inhibiteurs de corrosion.....	15
I.7.1. Introduction.....	15
I.7.2. Définition.....	16
I.7.3. Exemples d'application des inhibiteurs.....	16
I.7.4. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	17
I.7.4.1. Selon le mécanisme d'action électrochimique.....	18
I.7.4.2. Selon le mécanisme d'action interfaciale.....	20
I.7.4.3. Selon la nature chimique.....	22
I.8.Types d'adsorption.....	23
I.8.1. Adsorption physique (électrostatique).....	23
I.8.2. Adsorption chimique (Chimisorption).....	24
I.9.Isotherme Langmuir.....	24
I.10.Les inhibiteurs organiques pour la corrosion en milieu acide.....	26
I.11.Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux en milieu acide.....	35
I.11.1. Base de Schiff.....	35
I.11.2. Les Amines.....	37

Références	39
------------------	----

Chapitre II

Conditions et techniques expérimentales et théoriques d'étude

II.1. Introduction	45
II.2. Matériaux utilisés	45
II.3. Préparation de la solution électrolytique d'étude	47
II.4. Techniques d'identification des composés organiques	47
II.4.1. Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	47
II.4.2. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	48
II.4.3. Chromatographie sur couche mince (CCM).....	50
II.5. Techniques expérimentales d'étude de la corrosion.....	50
II.5.1. Montage expérimental et cellule électrochimique.....	50
II.5.2. Préparation des échantillons	52
II.5.3. Méthodes d'analyses électrochimiques	53
II.5.3.1. Techniques stationnaires.....	53
II.5.3.1.1. Mesure du potentiel de corrosion en circuit ouvert (Chronopotentiometrie).....	53
II.5.3.1.2. Courbes stationnaires Intensité-Potentiel (Courbes de polarisation)	54
II.5.3.2. Technique transitoire : Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	57
II.5.4. Les techniques d'analyse de surface.....	60
II.5.4.1. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX).....	61
II.5.4.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	61
II.6. Techniques de calcul théoriques.....	62
II.6.1. Concepts et méthodes de la chimie quantique.....	63
II.6.1.1. Equation de Schrödinger.....	63
II.6.1.2. Approximation Born-Oppenheimer	65
II.6.1.3. Méthode Hartree Fock	65
II.6.1.4. Méthodes Post Hartree-Fock : Concept de corrélation	67
II.6.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité	67
II.6.1.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	68
II.6.1.7. Densité électronique.....	69
II.6.1.8. Base d'orbitales atomiques	69

II.6.1.9. Fonctionnels hybrides	71
II.6.1.9.1. Fonctionnelle hybride B3LYP	72
II.6.1.10. Approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)	72
II.6.2. Descripteurs de la DFT conceptuelle	73
II.6.2.1. Descripteurs de réactivité globaux.....	73
II.6.2.1.1. Électronégativité (χ) et potentiel chimique (μ).....	73
II.6.2.1.2. Dureté (η) et la Mollesse (σ)	74
II.6.2.1.3. Indice d'électrophile.....	74
II.6.2.2. Descripteurs de réactivité locaux	75
II.6.2.2.1. Densité électronique $\rho(\vec{r})$	75
II.6.2.2.2. Fonction de Fukui.....	75
II.6.3. Simulation moléculaire.....	76
II.6.3.1. Simulations de Monte Carlo	77
II.6.3.2. Dynamique moléculaire	78
II.6.3.3. Simulation par dynamique moléculaire de l'inhibition de la corrosion des métaux ferreux :.....	80
Références:	82

Chapitre III

Synthèse, caractérisation et étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier

III.1. Introduction	87
III.2. Molécules organiques cibles	87
III.3. Synthèse des inhibiteurs organiques	88
III.3.1. Synthèse des imines intermédiaires	88
III.3.2. Synthèse des amines par réduction des imines	90
III.3.3. Caractérisation structurelle des amines synthétisées	90
III.4. Etude électrochimique du pouvoir inhibiteur de la corrosion dans le milieu acide	97
III.4.1. Suivi de la densité du courant et du potentiel de corrosion en fonction du temps	97
III.4.2. Etude de la corrosion des deux aciers dans le milieu acide.....	98
III.4.2.1. Les courbes de polarisation.....	98
III.4.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique	101
III.4.3. Etude de l'efficacité des inhibiteurs organiques sélectionnés de la corrosion de l'acier doux en milieux acide.....	103

III.4.3.1. Les courbes de polarisation.....	103
III.4.3.1.1. Les Amines portant un groupe Nitro (-NO ₂) et Hydroxyle (-OH)	106
III.4.3.1.2. Les Amines portant un groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure (-Cl)	107
III.4.3.1.3. Les Amines avec une élongation de la chaîne carbonée.....	108
III.4.3.1.4. Les bases de Schiff.....	109
III.4.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	110
III.4.3.2.1. Les Amines portant un groupe Nitro (-NO ₂) et Hydroxyle (-OH)	113
III.4.3.2.2. Les Amines portant un groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure (-Cl)	113
III.4.3.2.3. Les Amines avec une élongation de la chaîne carbonée.....	114
III.4.3.2.4. Les bases de Schiff.....	115
III.4.3.3. Effet de la concentration	116
III.4.3.4. Isotherme d'adsorption	120
III.4.3.5. Effet de la température	122
III.4.4. Analyse de la surface de l'acier par microscopie électronique à balayage	129
III.4.4.1. Analyse de la surface des Amines portant un groupe (-NO ₂) et (-OH)	130
III.4.4.2. Analyse de la surface des Amines portant un groupe (-OH), (-CN) et (-Cl)	130
III.4.4.3. Analyse de la surface des Amines avec une élongation de la chaîne carbonée	132
III.4.4.4. Les bases de Schiff.....	132
III.5. Etude de l'efficacité des composés organiques pour l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable 316L en milieu acide	134
III.5.1. Introduction	134
III.5.2. Etude électrochimique.....	135
III.5.2.1. Les courbes de polarisation	135
III.5.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	139
III.5.2.3. Effet de la concentration	140
III.5.2.4. Isotherme d'adsorption.....	144
III. 6. Conclusion.....	145
Références	147

Chapitre IV

Etude théorique par DFT et DM

IV.1.Introduction.....	151
------------------------	-----

IV.2. Conditions et logiciels utilisés pour le calcul théorique	152
IV.3. Étude de la réactivité chimique des inhibiteurs étudiés	154
IV.4. Calculs de chimie quantique pour les composés Amines et bases de Schiff	154
IV.4.1. Les Amines portant de groupe Nitro (-NO ₂) et Hydroxyle (-OH) :	163
IV.4.2. Les Amines portant un groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure (-Cl) ..	164
IV.4.3. Les Amines avec une élongation de la chaîne carbonée :	164
IV.4.4. Les bases de Schiff	165
IV.5. Charges de Mulliken	165
IV.6. Étude de la réactivité chimique : les fonctions de Fukui	169
IV.7. Potentiel électrostatique moléculaire (MESP)	171
IV.8. Simulations de dynamique moléculaire (DM)	173
IV.8.1. Les Amines portant un groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure (-Cl) ..	173
IV.8.2. Les Amines portant un groupe Nitro (-NO ₂) et Hydroxyle (-OH)	175
IV.8.3. Les Amines avec une élongation de la chaîne carbonée	177
IV.8.4. Les bases de Schiff	178
IV.9. Conclusion	180
Références	181
Conclusion générale et perspectives	184
Annexes	187
Travaux Scientifiques	190

Liste des abréviations

C.S.C	:Corrosion sous contrainte
C_{inh}	:Concentration de l'inhibiteur
θ	:taux de recouvrement
C_e	:la concentration d'équilibre de l'adsorbat en phase aqueuse
k_a	:la constante de vitesse respective pour l'adsorption
k_d	:la constante de vitesse respective pour la désorption
b	:constante de Langmuir
q_e	:Quantité adsorbée à l'équilibre
q_m	:Quantité maximale adsorbée
α_c	:Le coefficient de transfert de charge cathodique
 Z 	:Module de l'impédance
A	:Ampère
b_a	:La pente de droite de Tafel anodique
b_c	:La pente de droite de Tafel cathodique
CE	:Contre électrode
CPE	:Constant Phase Element
E_{corr}	:Potentiel de corrosion
ECS	:Electrode au calomel saturé
EDX/EDS	:Spectroscopie X à dispersion d'énergie
EIS	:Electrochemical impedance spectroscopy
ET	:Electrode de travail
exp	:Exponentielle
F	:Constante de Faraday 96 485,3365 s.A / mol
f	:Fréquence de perturbation en Hz

HCl	:Acide chlorhydrique
<i>hν</i>	:Energie du rayonnement incident
Hz	:Hertz
<i>I_a</i>	:Densité de courant partiel anodique (A/cm ²)
<i>I_c</i>	:Densité de courant partiel anodique (A/cm ²)
<i>I_{corr}</i>	:Densité de courant de corrosion (A/cm ²)
<i>I_{corr(inh)}</i>	:Densité de courant de corrosion en présence de l'inhibiteur (A/cm ²)
IR	:Spectroscopie Infrarouge
<i>j</i>	:Le nombre imaginaire défini par $j^2 = -1$
Ln	:Logarithme népérien
Log	:Logarithme décimal
MEB	:Microscope Electronique à Balayage
mV	:Millivolt
OPC	:Voltage open-circuit
OX	:Oxydant
R	:La constante universelle des gaz parfait (8,3144621 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Red	:Reducteur
RMN	:Résonance Magnétique Nucléaire
RMN ¹³C	:Résonance magnétique nucléaire du carbone
RMN ¹H	:Résonance magnétique nucléaire du proton
<i>R_{tc}</i>	:Résistance de transfert charge (Ω.cm ²)
<i>R_{tc}</i>	:La résistance de transfert de charges de l'acier après immersion sans addition de l'inhibiteur (Ω.cm ²)
<i>R_{tcorr(inh)}</i>	:La résistance de transfert de charges de l'acier après immersion avec l'addition de l'inhibiteurs (Ω.cm ²)
<i>ν</i>	:Fréquence (s ⁻¹ ou Hz)
V	:Volt

V_{corr}	: Vitesses de corrosion de l'acier en absence d'inhibiteur. ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)
$V_{corr(inh)}$: Vitesse de corrosion de l'acier en absence d'inhibiteur. ($mg.cm^{-2}.h^{-1}$)
$Z(\omega)$: L'impédance électrique
Z_i	: Partie imaginaire de l'impédance
Z_r	: Partie réelle de l'impédance
β_a	: Le coefficient de Tafel anodique
β_c	: Le coefficient de Tafel cathodique
η	: La surtension (V ou mV)
$\eta(\%)$: pouvoir de protection inhibitrice
Ω	: Ohm
ω	: Pulsation ($rad.s^{-1}$)
ϕ	: Angle de déphasage
ΔE	: Différence de potentiel (V ou mV)
MQ	: Mécanique quantique
MM	: mécanique moléculaire
DM	: dynamique moléculaire
Ψ	: fonction d'onde
H	: Hamiltonien
E	: énergie de la molécule
T_N	: énergie cinétique des N noyaux
T_e	: énergie cinétique des n électrons
V_{Ne}	: énergie d'attraction électrons-noyaux
V_{ee}	: énergie de répulsion electron-électron
V_{NN}	: énergie de répulsion noyau-noyau
h	: constante réduite de Planck
m_e	: masse de l'électron
e	: la charge d'électron

M_A	:la masse du noyau A
Z_A	:charge nucléaires du noyau A
Z_B	:charge nucléaires du noyau B
r_{KA}	:la distance entre le $K^{ième}$ électron et le $A^{ième}$ noyau
r_{KL}	:la distance entre le $K^{ième}$ électron et le $L^{ième}$ électron
R_{AB}	:la distance entre le noyau A et le noyau B
∇_k^2	:le laplacien du $K^{ième}$ electron
$\Psi_N(\mathbf{R})$:la fonction d'onde nucléaire
$\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$:la fonction d'onde électronique
\hat{H}_N	:Opérateur nucléaire
\hat{H}_e	:Opérateur électronique
Φ_0	:déterminant de Slater
$\Psi_i(\mathbf{q}_i)$:produit de fonctions d'onde monoélectroniques
E_e	:L'énergie électronique
H_e	:L'hamiltonien électronique
$h(i)$:un opérateur mono-électronique
F	:l'opérateur de Fock
HF	:Hartree-Fock
$MP2$:Møller-Plesset d'ordre 2
DFT	:Density Functional Theory
$\rho(\mathbf{r})$:La densité électronique
OA	:orbitale atomique
STO	:Slater-type orbitals
N	:facteur de normalisation
Y	:harmonique sphérique
ξ	:constante liée à la charge effective du noyau
GTO	:Gaussian orbitals

B3LYP	:Becke 3-parameters Lee-Yang-Parr
E_x^{LSDA}	:la fonction d'échange local standard de l'approximation de densité de spin locale
E_c^{VWN}	:la fonctionnelle de corrélation locale de Vosko, Wilk et Nusair
LCAO	:Linear Combination of Atomic Orbitals
MC	:Monte Carlo
χ	:Électronégativité
μ	:potentiel chimique
HOMO	:Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	:Lowest Unoccupied Molecular Orbital
σ	:Mollesse
ΔN	:fraction of electron transferred
ΔE	:energy gap
η	:La Dureté
ω	:pouvoir électrophile
FF	:fonction de Fukui

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I-1 : Les coûts de la corrosion répartis entre les différents secteurs industriel...	7
Figure I-2 : Le coût de la corrosion par secteurs économiques de cinq pays.....	7
Figure I-3 : Corrosion électrochimique du fer.....	9
Figure I-4 : Corrosion uniforme et localisée d'une surface métallique.....	9
Figure I.5 : Les principaux types de dommages dus à la corrosion.....	12
Figure I.6 : Méthodes disponibles de protection contre la corrosion métallique.....	14
Figure I-7 : Classification des inhibiteurs de corrosion.....	18
Figure I-8 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur a) anodique, b) cathodique ou c) mixte.....	20
Figure I-9 : Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique	22
Figure I-10 : L'évolution du nombre de publication scientifique sur les inhibiteurs de corrosion en milieu acide par décennie.....	26
Figure I.11 : Un diagramme circulaire montrant le pourcentage d'informations scientifiques sur les inhibiteurs de corrosion pour milieu acide.....	28

Chapitre II

Figure II.1 : Spectre EDX de l'acier a) 316L et b) doux.....	46
Figure II.2. a) Spectromètre d'émission optique, b) placement d'échantillon dans le spectromètre.....	47
Figure II.3 : Principe de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	48
Figure II.4 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	49
Figure II.5 : Représentation schématique de la chambre CCM.....	50
Figure II.6 : Dispositif expérimentale et cellule électrochimique de mesure avec un montage à trois électrodes.....	51
Figure II.7 : Photographie des électrodes de travail et les moyens de polissage et nettoyage.....	52
Figure II.8 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	56
Figure II.9 : Détermination de la résistance de polarisation.....	57

Figure II.10 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire à Ecorr.....	58
Figure II.11 : Représentation de l'impédance électrochimique en mode de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.....	59
Figure II.12 : Circuit équivalent d'une interface électrochimique simple.....	60
Figure II.13 : Principe de microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	62
Figure II.14: les zones à traiter dans la conception d'une base.....	71
Figure II.15 : Flux de calcul de la simulation de dynamique moléculaire.....	81

Chapitre III

Figure III.1 : Suivi de l'évolution de la densité du courant de l'acier doux en présence de HCl 1M sans et avec l'inhibiteur PPAP-16 en mode OCP.....	97
Figure III.2 : Courbes potentiodynamiques pour a) l'acier doux et b) l'acier inoxydable à température ambiante en milieu acide.....	99
Figure III.3 : Processus électrochimique de corrosion des métaux ferreux en solution acide.....	100
Figure III.4: Présentation de Nyquist pour (a) l'acier doux, (b) l'acier inoxydable.....	102
Figure III.5 : Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser les données expérimentales de la SIE dans le milieu acide sans inhibiteur.....	102
Figure III.6 : Modélisation d'un spectre d'impédance électrochimique en utilisant le circuit équivalent de Figure III.5. a) Représentation de Nyquist, b) Représentation de Bode.....	103
Figure III.7 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans 1 M HCl avec et sans présence des inhibiteurs organiques de concentration 10^{-4} M à 298 K.....	104
Figure III.8 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier ordinaire dans HCl 1 M en absence et en présence des différents inhibiteurs organiques (10^{-4} M) à 298 K.....	111
Figure III.9: Exemple de modélisation d'un spectre d'impédance électrochimique a) représentation de Nyquist et b) représentation de Bode, c) circuit équivalent utilisé	112
Figure III.10 : Histogrammes de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'acier doux dans HCl 1M à 298 K : a) les bases de Schiff, b) et c) les Amines.....	119
Figure III.11 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des inhibiteurs a) bases de Schiff et b) Amines dans 1 M HCl pour l'acier doux à 298 K.....	121

Figure III.12: Tracés d'Arrhenius de de la densité du courant de corrosion pour l'acier doux dans 1M HCl en l'absence et en présence de 10^{-4} M d'inhibiteurs : a) bases de Schiff et b) Amines.....	126
Figure III.13 : Tracés de la variation de $\ln(I_{corr}/T)$ vs, $1/T$ pour l'acier doux dans 1M HCl en l'absence et en présence de 10^{-4} M d'inhibiteurs : a) bases de Schiff et b) Amines.....	127
Figure III.14 : Images MEB d'échantillons d'acier doux (a) avant et (b) après 24 h d'immersion dans HCl 1M.....	129
Figure III.15 : Images MEB d'échantillons d'acier doux) après 24 h d'immersion dans HCl 1M. avec 10^{-4} M d'inhibiteurs (a) NBAP-22 et (b) NBA-23.....	130
Figure III.16 : Images MEB d'échantillons d'acier doux après 24 h d'immersion dans HCl 1M. avec 10^{-4} M d'inhibiteurs (a) PAMP-18, (b) HAMP-19, (c) CAMP-20 et (d) HABN-21.....	131
Figure III.17 : Images MEB d'échantillons d'acier doux après 24 h d'immersion dans HCl 1M. avec 10^{-4} M d'inhibiteurs (a) PPAP-16 et (b) PPA-17.....	132
Figure III.18: Images MEB d'échantillons d'acier doux après 24 h d'immersion dans HCl 1M avec 10^{-4} M d'inhibiteurs des bases de Schiff (a) NBH-10, (b) PPH-11, (c) NMPA-12, (d) NMPA-13, (e) NMPA-14, (f) PMP15.....	133
Figure III.19 : Courbes de polarisation pour l'acier inoxydable 316L dans 1 M HCl avec des a) Bases de Schiff b) Amines avec une élongation de la chaîne carbonée c) Amines portant un groupe (-OH), (-CN) et (-Cl) et d) Amines portant de groupe (-NO ₂) et (-OH) de concentration 10^{-4} M à 298 K.....	136
Figure III.20 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier inoxydable 316L dans HCl 1 M en absence et en présence des différents a) bases de Schiff b) c) et d) Amines (10^{-4} M) à 298 K.....	139
Figure III.21 : Histogrammes de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'acier inoxydable 316L dans HCl 1M à 298 K. a) les bases de Schiff, b) et c) les Amines.....	143
Figure III.22 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des a) les bases de Schiff, b) et c) les Amines dans 1 M HCl pour l'acier inoxydable 316L à 298 K.....	144

Chapitre IV

Figure IV.1 : Vue latérale de la boîte de simulation adoptée pour la surface métallique Fe (110).....	154
Figure IV.2 : Structures moléculaires optimisées des inhibiteurs.....	157
Figure IV.3 : Orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des Amines.....	159
Figure IV.4 : Orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des bases de Schiff..	160
Figure IV.5 : Les charges de Mulliken des inhibiteurs Amines et bases de Schiff.....	168
Figure IV.6 : Surface de potentiel électrostatique moléculaire (MESP) des composés inhibiteurs Amines et bases de Schiff.....	172
Figure IV.7 : Vues de côté des configurations d'équilibre pour l'adsorption de (a) PAMP-18, (b) HAMP-19, (c) CAMP-20 et (d) HABN-21 obtenues par DM sur Fe (110)/100 H ₂ O/HCl.....	174
Figure IV.8 : Vues de côté et de dessus de la configuration d'adsorption de NBAP-22 (a) et (b), NBA-23 (c) et (d), obtenues par la simulation de dynamique moléculaire sur Fe (110)/100 H ₂ O/HCl.....	176
Figure IV.9: Vues de côté et de dessus de la configuration d'adsorption de PPA-17 (a) et (b), PPAP-16 (c) et (d), obtenues par la simulation de dynamique moléculaire sur Fe (110)/100 H ₂ O/HCl.....	178
Figure IV.10 : Vues de côté de la configuration d'adsorption la plus stable des bases de Schiff, (a) NMPA-12, (b) NMPA-13, (c) NMPA-14 et (d) PMP-15 obtenue par des simulations de dynamique moléculaire sur Fe (110)/100 H ₂ O/ surface HCl	179

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Résumé de la littérature sur les structures chimiques des composés organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion de métal dans différents milieux électrolytiques, type d'inhibiteur, mécanisme d'adsorption, efficacité inhibitrice et la concentration de l'inhibiteur.....	29
--	----

Chapitre II

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier doux et l'acier 316L.....	45
Tableau II.2 : Composition chimique de l'acier doux et l'acier 316L.....	47

Chapitre III

Tableau III-1 : Les caractéristiques des imines et amines synthétisés.....	92
Tableau III.2 : Les valeurs de E_{corr} et I_{corr} pour les deux matériaux obtenus à partir de l'extrapolation des droites de Tafel.....	101
Tableau III.3. Distribution des composés synthétisés en quatre familles selon la structure des composés et le type de fonction.....	105
Tableau III.4 : Paramètres de Tafel après immersion dans une solution de HCl 1 M d'acier ordinaire sans et avec inhibiteurs des Amines portant de groupe Nitro (-NO ₂) et Hydroxyle (-OH) de concentration 10 ⁻⁴ M à 298 K.....	106
Tableau III.5 : Paramètres de Tafel après immersion dans une solution de HCl 1 M d'acier doux sans et avec inhibiteurs des Amines portant de groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure (-Cl) de concentration 10 ⁻⁴ M à 298 K.....	107
Tableau III.6 : Paramètres de Tafel après immersion dans une solution de HCl 1 M d'acier doux sans et avec inhibiteurs des Amines avec une élongation de la chaîne carbonée de concentration 10 ⁻⁴ M à 298 K.....	108
Tableau III.7 : Paramètres de Tafel après immersion dans une solution de HCl 1 M d'acier doux sans et avec inhibiteurs des bases des Schiff de concentration 10 ⁻⁴ M à 298 K.....	110
Tableau III.8 : Paramètres EIS pour l'acier doux dans 1 M HCl sans et avec inhibiteurs d'Amines portant de groupe Nitro (-NO ₂) et Hydroxyle (-OH) (10 ⁻⁴ M).	113

Tableau III.9 : Paramètres EIS pour l'acier doux dans 1 M HCl sans et avec inhibiteurs d'Amines portant de groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure (-Cl) (10^{-4} M).....	114
Tableau III.10 : Paramètres EIS pour l'acier doux dans 1 M HCl sans et avec inhibiteurs d'Amines avec une élévation de la chaîne carbonée (10^{-4} M).....	115
Tableau III.11 : Paramètres EIS pour l'acier doux dans 1 M HCl sans et avec inhibiteurs de bases de Schiff (10^{-4} M).....	115
Tableau III.12: Paramètres électrochimique obtenus à partir des courbes de polarisation à différentes concentrations dans le cas de l'acier doux.....	116
Tableau III.13 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption d'inhibiteur sur l'acier doux dans HCl 1M à 298 K.....	122
Tableau III.14 : Paramètres électrochimique obtenus à partir des courbes de polarisation à différentes températures de l'acier doux dans HCl 1M.....	124
Tableau III.15 : Paramètre d'activation du processus de corrosion dans HCl 1M en absence et présence des inhibiteurs synthétisés.....	128
Tableau III.16 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisations pour l'acier inoxydable 316L dans une solution de HCl 1 M sans et avec inhibiteurs de concentration 10^{-4} M à 298 K.....	137
Tableau III.17 : Paramètres EIS pour l'acier inoxydable 316L dans 1 M HCl sans et avec inhibiteurs des Amines et bases de Schiff (10^{-4} M).....	140
Tableau III.18: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation à différentes concentrations dans le cas de l'acier inoxydable 316L.....	141
Tableau III.19 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption d'inhibiteur sur l'acier inoxydable 316L dans HCl 1M à 298 K.....	145

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Paramètres de chimie quantique calculés par la DFT/6-31G (d, p) pour les molécules inhibitrices en phase aqueuse (eV).....	162
Tableau IV.2 : les fonctions condensées de Fukui de HAMP-19, HABN-21, NBAP-22 et NBA-23.....	170
Tableau IV.3 : Descripteurs moléculaire calculés par la simulation de dynamique moléculaire pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de Fe (110).....	174

Tableau IV.4 : Descripteurs moléculaire calculés par la simulation de dynamique moléculaire pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de Fe (110).....	177
Tableau IV.5 : Descripteurs moléculaire calculés par la simulation de dynamique moléculaire pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de Fe (110).....	178
Tableau IV.6 : Descripteurs moléculaire calculés par la simulation de dynamique moléculaire pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de Fe (110).....	180

Introduction générale

Introduction générale

Le fer est le quatrième élément le plus abondant sur terre (5%), après l'oxygène (47%), le silicium (28%) et l'aluminium (8,1%). Ces quatre éléments constituent ainsi à eux seuls 88,1 % de l'écorce terrestre. Le fer est présent dans le sol sous différentes formes, rouge pour l'oxyde ferrique de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou brun jaune pour l'oxyhydroxyde de fer ($\alpha\text{-FeOOH}$) et d'autres composés solides du fer tel que la magnétite. De plus, le fer est le métal le plus fréquemment utilisé dans l'industrie comme constituant majeur des aciers. Ces derniers ont été massivement employés dans la construction, le transport du pétrole et gaz et dans le domaine automobile. Cette omniprésence de cet élément dans l'environnement et son utilisation massive dans différents domaines font que les métaux à base de fer souffrent de la corrosion qui souvent modifie spectaculairement leurs propriétés en contact avec l'environnement.

La corrosion est définie comme la détérioration des matériaux métalliques (métaux et leurs alliages) par réaction avec les constituants de l'environnement. La corrosion cause d'immenses problèmes économiques et de sécurité. Nombreux accidents bien connus, dont l'incident de Bhopal [1-3], l'explosion du pipeline de Carlsbad, au Nouveau-Mexique [1-2, 4-5], la marée noire de Prudhoe Bay 2006 dans le golfe du Mexique [2, 6-7], pollution par les rejets d'oléoducs [8], naufrage du pétrolier « Erika » au large de la Bretagne, laissant s'échapper 20 000 tonnes de fioul lourd [1, 9], sont associés à une défaillance de la corrosion, entraînant d'énormes pertes économiques et des dommages mortels. Selon l'estimation la plus récente de la National Association of Corrosion Engineers (NACE), la corrosion entraîne une perte économique d'environ 2,5 billions de dollars américains, ce qui équivaut à 3,4% du PIB mondial. Ces pertes économiques sont principalement associées aux secteurs des services, de l'industrie et de l'agriculture. En fait, l'économie de presque tous les pays développés et en développement est gravement touchée par les défaillances dues à la corrosion. Selon les dernières études, les coûts de corrosion des États-Unis, de la Chine et de l'Inde sont de 1,1 billion de dollars américains, de 310 milliards de dollars américains et de 100 milliards de dollars américains, respectivement [10].

Compte tenu des dommages socio-économiques très élevés et mortels attribués à la corrosion, diverses méthodes d'atténuation de la corrosion, en particulier pour les processus de

nettoyage industriel qui utilisent des solutions très agressives, ont été développées [11-13]. Parmi ces méthodes connues, l'utilisation de composés organiques est l'une des méthodes la plus efficace, la plus populaire et la plus rentable en raison de leur fort potentiel d'inhibition de la corrosion et de leur facilité de synthèse et d'application.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à la synthèse, l'étude physicochimique et électrochimique de composés organiques testés pour la première fois comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M. Nous avons structuré ce travail en quatre chapitres. Le premier présente un rappel de l'état de l'art sur la corrosion avec un tableau récapitulatif des derniers travaux de l'utilisation des composés organiques comme des inhibiteurs de corrosion trouvé dans la littérature.

Le deuxième chapitre présente les matériaux utilisés, les techniques d'identification des composés organiques (CCM, IR et RMN), les différentes techniques électrochimiques d'évaluation de la corrosion (OCP, PL et SIE), les techniques d'analyse de surface (EDX et MEB) et les techniques de calcul théoriques (DFT et DM).

Le troisième chapitre décrit la préparation des inhibiteurs organiques. Ces composés organiques sont des bases de Schiff et des Amines avec des cycles aromatiques et des hétéroatomes. Il se focalise sur l'étude expérimentale de l'activité inhibitrice de ces composés synthétisés sur l'acier doux et l'inox 316L en milieu acide chlorhydrique 1M. Cette étude comprend l'influence des inhibiteurs sur les réactions électrochimiques partielles de la corrosion. La mise en évidence de l'importance du processus d'adsorption pour expliquer les interactions métal-inhibiteur. L'influence et les conséquences de l'augmentation de la température sur l'utilisation des inhibiteurs. L'analyse et la caractérisation de la surface métallique par microscopie électronique à balayage.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à l'étude théorique, complémentaire de l'étude expérimentale. Il repose sur la collaboration étroite entre la simulation DFT et la dynamique moléculaire (MD) pour décrire l'adsorption des molécules organiques sur la surface du métal en conditions réelles. L'enjeu principal, à travers ces recherches est d'approfondir le champ de connaissance qui tente de corréliser les résultats électrochimiques et les observations microstructurales avec les résultats de l'étude théorique.

Références

- [1] P.R. Roberge, Corrosion inspection and monitoring, John Wiley & Sons, 2007.
- [2] N. Singh, case study on some of the major corrosion catastrophes in the history, 2015.
- [3] R. Bhaskaran, N. Palaniswamy, N. Rengaswamy, Cost of corrosion and corrosion auditing in Indian industries, *Corrosion Reviews*, 27 (2009) 1-35.
- [4] J. Hendry, Public discourse and the rhetorical construction of the technospecter, *Environmental Communication*, 2 (2008) 302-319.
- [5] L. Zardasti, N. Yahaya, A. Valipour, A.S.A. Rashid, N.M. Noor, Review on the identification of reputation loss indicators in an onshore pipeline explosion event, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 48 (2017) 71-86.
- [6] J.A. Massoud, D.M. Boje, E. Capener, M. Marcillo, Intertextual analysis of the BP Prudhoe Bay disaster: applying the 5 Bs of antenarrative, *International Journal of Organizational Analysis*, (2019).
- [7] A. Ibrahim, K. Hawboldt, C. Bottaro, F. Khan, Review and analysis of microbiologically influenced corrosion: the chemical environment in oil and gas facilities, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 53 (2018) 549-563.
- [8] L.T. Popoola, A.S. Grema, G.K. Latinwo, B. Gutti, A.S. Balogun, Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation, *International Journal of Industrial Chemistry*, 4 (2013) 1-15.
- [9] P. Roberge, Impact of climate change on corrosion risks, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45 (2010) 27-33.
- [10] B. Hou, *The cost of corrosion in China*, Springer Nature, 2019.
- [11] L.K. Goni, M.A. Jafar Mazumder, M. Quraishi, M. Mizanur Rahman, Bioinspired Heterocyclic Compounds as Corrosion Inhibitors: A Comprehensive Review, *Chemistry–An Asian Journal*, 16 (2021) 1324-1364.
- [12] A. Thakur, A. Kumar, Sustainable Inhibitors for Corrosion Mitigation in Aggressive Corrosive Media: A Comprehensive Study, *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 7 (2021) 1-48.
- [13] C. Verma, E.E. Ebenso, I. Bahadur, M. Quraishi, An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media, *Journal of molecular liquids*, 266 (2018) 577-590.

Chapitre I

Etat de l'art

I.1. Généralités

Les métaux se distinguent des autres matériaux par un certain nombre de propriétés favorables : ductilité, résistance élevée à la traction, résistance aux hautes température, conductivité électrique et thermique et facilité d'assemblage et d'usinage. Les éléments critiques des machines, des avions, des voitures, des centrales électriques, des instruments de précision, des ouvrages de génie civil et des installations chimiques sont généralement en métal. Les composants et dispositifs électroniques contiennent également de nombreux éléments métalliques pour assurer les connexions électriques. Ainsi Le pétrole et le gaz naturel sont acheminés d'un continent à l'autre par des oléoducs en acier à haute pression qui doivent fonctionner pendant des décennies sans défaillance, de sorte que ni la nappe phréatique ni l'air ne soient inutilement pollués. Leur inconvénient est leur instabilité lorsqu'ils sont exposés à l'air et à l'eau, ce qui réduit leur résistance à la corrosion et à l'usure.

Donc le principal problème du métal est sa faible résistance à la corrosion. Les dernières technologies utilisées dans la production rendent ce problème encore plus critique. Au début du XXe siècle, la contamination industrielle et le caractère corrosif de l'environnement atteignent un niveau tel que les dommages corrosifs des matériaux deviennent proportionnels à leur volume de production et que les dépenses consacrées à la protection anticorrosion des machines deviennent comparables aux investissements dans la production de base. Selon les estimations, la corrosion détruit environ un quart de la production mondiale d'acier chaque année, soit environ 150 millions de tonnes par an, ou environ 5 tonnes par seconde. Par ailleurs, la corrosion est parfois un phénomène souhaité, assurant la destruction et l'élimination dans la nature d'un grand nombre d'objets abandonnés [1-3].

Les aciers doux ont des applications variées dans plusieurs industries telles que les industries marines, le traitement chimique, les raffineries, le traitement des métaux, les travaux de construction, la production de pétrole, etc. en raison de sa bonne résistance mécanique, de sa conductivité élevée, de sa facilité de fabrication et de sa rentabilité. Dans plusieurs procédés industriels, les solutions acides corrosives telles que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique sont largement utilisées pour le nettoyage acide, le détartrage acide, le décapage de l'acier, le nettoyage des chaudières, l'acidification de puits de pétrole, la récupération d'échangeurs d'ions et diverses autres techniques. Ces solutions acides éliminent les rouilles, les écailles ou les dépôts calcaires des surfaces en acier doux. Mais, les solutions acides attaquent davantage les

surfaces en acier doux nettoyées en raison de leur nature agressive et initient la corrosion métallique. De cette manière, les instruments ou équipements en acier doux risquent fortement de se dégrader dans de tels environnements acides corrosifs et réduisent l'efficacité ainsi que la durabilité des actifs. Cela provoque un énorme coût financier dû à sa récupération et à la prévention de la corrosion.

Par conséquent, plusieurs mesures ont été utilisées pour faciliter la prévention de la dégradation induite par l'acide de matériaux métalliques. L'utilisation des inhibiteurs est l'un des meilleurs remèdes pour contrôler la corrosion de l'acier dans des conditions acides. De plus, des inhibiteurs organiques sont largement utilisés dans le détartrage, le décapage à l'acide, les pipelines, les tubes de chaudière et les puits de pétrole. Les inhibiteurs organiques réduisent la dissolution de l'acier dans l'acide et ont montré une efficacité d'inhibition de la corrosion de plus de 90 %. Les molécules organiques comprenant des liaisons π non saturées, des cycles aromatiques conjugués à orientation plane et des hétéroatomes spéciaux tels que N, O, S, etc., dans sa structure moléculaire, présentent de meilleures capacités d'adsorption sur les surfaces des métaux, et forme spontanément un mince film protégeant les surfaces exposées contre les ingrédients corrosifs dans les solutions [4].

National Association of Corrosion Engineers (NACE), maintenant connue sous le nom d'Association for Materials Protection and Performance (AMPP), décrit la corrosion comme un phénomène naturel communément défini comme la détérioration et la destruction d'un matériau (généralement un métal et alliage) et de leur propriété résultant d'un produit chimique ou réaction électrochimique avec son environnement (milieu agressif soit agents atmosphériques ou réactifs chimiques). Ce phénomène nuisible est alors une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement [5].

I.2. Coût de la corrosion

De nos jours, la corrosion est le problème le plus dommageable et le plus difficile dans plusieurs pays et différents secteurs (**Figure I-1** et **I-2**), en particulier aux États-Unis, en Australie, en France, au Koweït, en Allemagne, au Japon, en Suède, en Chine et en Inde, où elle entraîne une perte entre 2,5% et 4,5% du produit international brut (PIB), soit un peu moins de la moitié des dépenses annuelles de santé. Aux États-Unis, 1,372 milliard de dollars sont perdus chaque année en raison de la corrosion de l'industrie pétrolière et gazière [6].

Généralement, les coûts associés à la corrosion peuvent être classés comme suit :

- Les produits de corrosion diminueraient la qualité des produits, en particulier dans le cas des produits nutritionnels, des médicaments et des cosmétiques. De plus, si des tuyaux en plomb sont utilisés, les produits de corrosion du plomb intoxiquent l'eau potable transportée.
- Les coûts d'entretien élevés tels que la peinture et le remplacement des équipements corrodés sont inclus dans les coûts de corrosion.
- Mesures de prévention de la corrosion prises lors de la phase de conception des projets, l'utilisation des métaux plus épais pour la tolérance à la corrosion, l'utilisation de métaux plus chers et résistants à la corrosion et l'utilisation de peintures, revêtements, inhibiteurs, protection anodique et protection cathodique.
- Production perdue en raison de la mise hors service ou de l'arrêt des usines comme le coût associé à un gaz naturel ou à une canalisation d'eau qui est hors service pendant quelques jours, ou le coût d'un arrêt d'une journée dans la production d'électricité d'une centrale thermique, peut être énorme. La perte de prestige due à de telles interruptions doit également être considérée comme un dommage par corrosion.
- Perte de produit due à des fuites comme la fuite d'un réservoir de stockage dans une station pétrolière ou à essence. En plus de la perte de produit, la pollution de l'environnement et le risque d'incendie sont d'autres problèmes associés à la fuite du produit, en particulier si le produit est inflammable.
- Les mesures de surprotection pour éviter la corrosion sont également considérées comme des coûts de corrosion. Par exemple, un tuyau de 8,2 mm d'épaisseur est utilisé au lieu d'un tuyau de 6,3 mm d'épaisseur dans un pipeline de 20 cm de largeur et 360 km de longueur, ce qui entraîne l'utilisation supplémentaire de 3 350 tonnes d'acier. La section transversale intérieure diminue avec l'épaisseur croissante du tuyau, ce qui entraîne environ 5% de carburant en moins à transporter et plus d'énergie requise pour pomper le carburant, ce qui se traduit par des coûts plus élevés par unité de carburant transportée. De plus, des matériaux parfois trop chers et d'une épaisseur excessive sont utilisés comme matériaux de structure pour empêcher la corrosion [7].

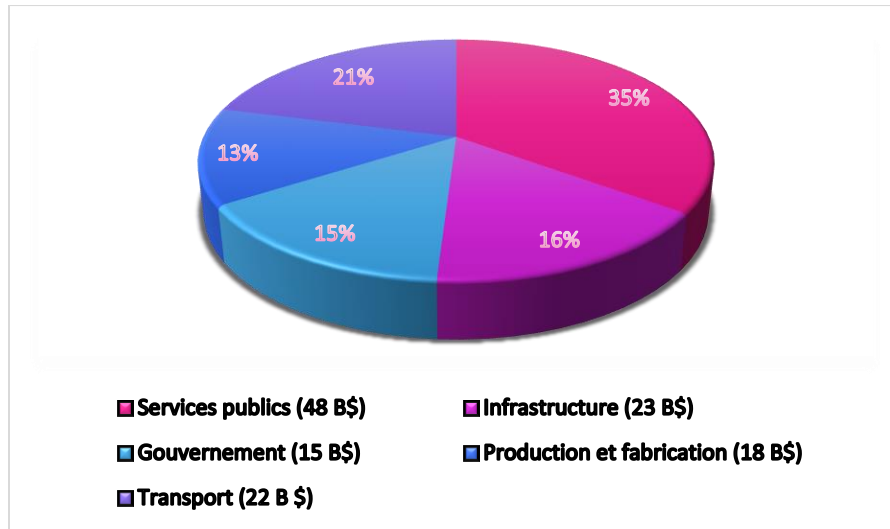


Figure I-1 : Les coûts de la corrosion répartis entre les différents secteurs industriel [8].

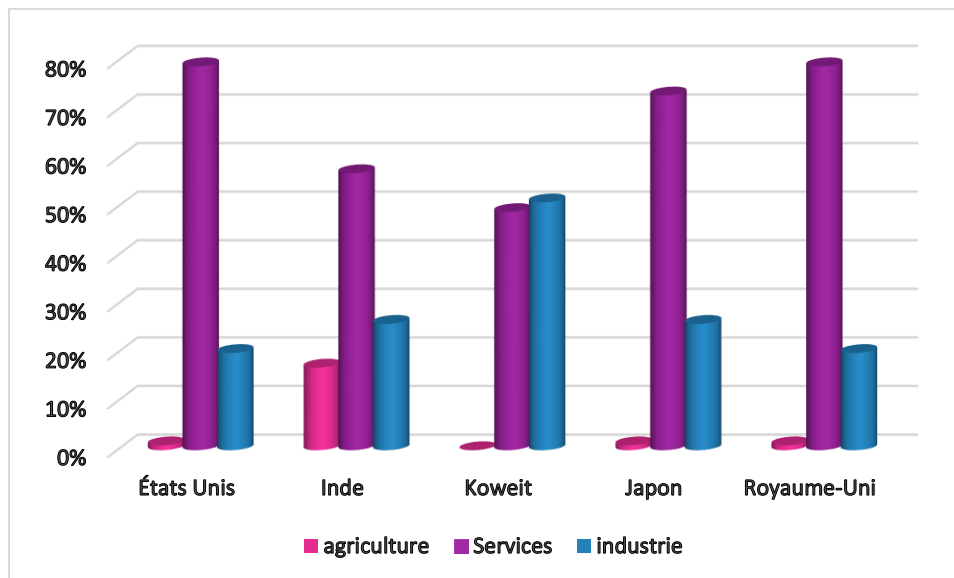


Figure I-2 : Le coût de la corrosion par secteurs économiques de cinq pays [9].

I.3. Définition de la corrosion

Selon la norme ISO 8044:2020, la corrosion peut être définie comme la détérioration des métaux par l'interaction physico-chimique entre les métaux et son environnement ou système technique dont ils font partie [10]. D'un point de vue rationaliste, la corrosion peut être considérée comme la réversion chimique du métal raffiné à son état énergétique le plus stable c.-à-d. la tendance spontanée d'un composé métallique à revenir à son état d'origine tel qu'il se trouve dans

la nature. Sa forme la plus connue est la rouille du fer exposé à l'air humide. De ce qui précède, on peut observer deux types de corrosion :

1.3.1. Corrosion chimique (sèche)

C'est une réaction hétérogène entre la phase solide (métallique) et la phase gazeuse en l'absence de phase liquide jouant le rôle d'électrolyte. Cette réaction est très lente et peut se produire dans un environnement chimiquement réactif sous l'effet d'une température élevée. On parle ainsi de corrosion à haute température. Elle peut éventuellement se produire d'oxydation thermique ou de corrosion par les gaz chauds [11, 12]. Les agents corrosifs sont l'oxygène, l'eau en phase vapeur, et les vapeurs des acides, qui sont tous trouvés dans l'air, mais le plus commun est le CO₂ [13]. Les métaux et alliages sont les plus touchés par la corrosion sèche, mais les céramiques non oxydes, de type borure, nitrure ou carbure, sont évidemment également concernées.

La corrosion sèche peut se manifester dans plusieurs domaines tels que : la métallurgie, l'industrie chimique (minérale et organique), l'industrie pétrochimique, la production d'énergie, eau pressurisée à 300-350 °C sous 150 bar), le transport aérien, l'automobile, l'incinération ménagère ou industrielle, le chauffage électrique.

1.3.2. Corrosion électrochimique

C'est le type de corrosion le plus courant et le plus répandu, il se produit lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité, à la fois dans le métal et dans le réactif, entraînant une formation asymétrique. La présence de cette hétérogénéité détermine la composition de la cellule, alors un courant électrique circule entre les anodes et cathodes du détecteur et les zones formant les anodes sont attaquées (**Figure I-3**). En général, il n'existe pas de métal parfaitement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est généralement différent de celui de la matrice. La résistance à la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque d'un métal, mais plutôt une propriété de l'interface entre le métal et le milieu, d'où la nécessité de caractériser sa composition chimique et sa microstructure, ainsi que son comportement électrochimique. La corrosion repose donc sur un système très complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous de nombreux aspects, parfois imprévisibles.

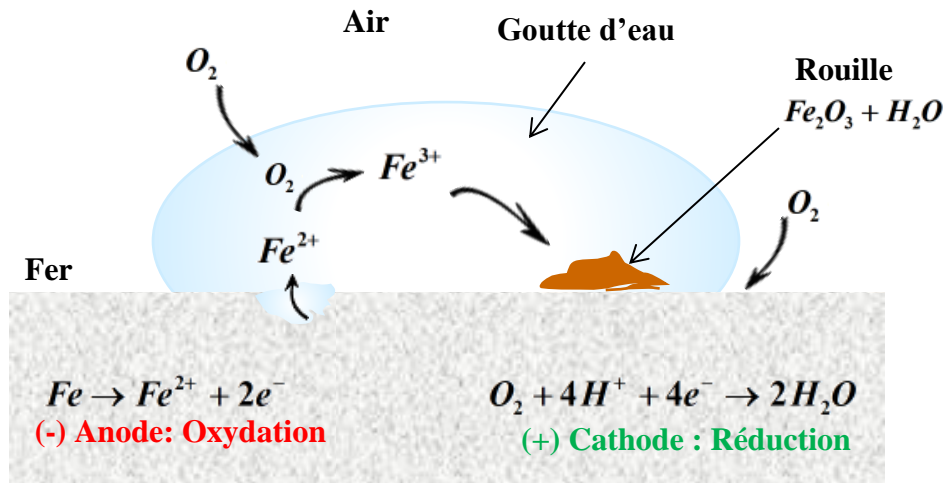


Figure I-3 : Corrosion électrochimique du fer.

I.4. Type de corrosion

La corrosion peut être classée selon ses formes et types. Une simple observation visuelle ou microscopique permet de déterminer la forme et le type d'érosion. Selon la forme [14], on distingue **(Figure I-4)** :

- La corrosion uniforme (générale)
- La corrosion localisée.

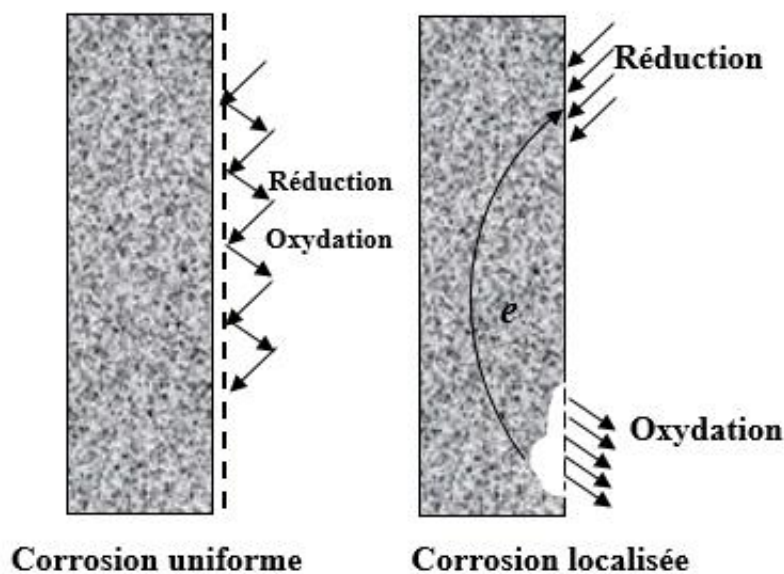


Figure I-4 : Corrosion uniforme et localisée d'une surface métallique [1].

1.4.1. Corrosion uniforme

Cette forme de corrosion est également appelée corrosion généralisée. Les attaques de ce type sont assez uniformément réparties sur la surface, ce qui entraîne une réduction d'épaisseur relativement uniforme. Des matériaux homogènes sans tendance de passivation significative dans l'environnement réel sont sujets à cette corrosion. Les métaux en contact avec des acides forts sont parfois sujets à la corrosion uniforme.

La corrosion uniforme est supposée être la forme de corrosion la plus courante et est en particulier responsable de la majeure partie de la perte de matériau. Cependant, il n'est pas reconnu comme une forme de corrosion dangereuse, car :

- La prévision du taux de réduction d'épaisseur peut être effectuée à l'aide de tests simples et la surépaisseur de corrosion correspondante peut être ajoutée en tenant compte des exigences de résistance et de la durée de vie.
- Les méthodes de protection disponibles sont généralement si efficaces que le taux de corrosion est réduit à un niveau acceptable. Les méthodes réelles sont l'application de revêtements, la protection cathodique ou éventuellement un changement d'environnement ou du matériau [15].

1.4.2. Corrosion localisée

C'est un type de corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou une structure métallique. En pratique, la corrosion localisée est causée par l'hétérogénéité du matériau ou de l'environnement, et elle provoque fréquemment une multitude de problèmes. C'est une perte de matière accélérée sur des sites distincts à la surface d'un matériau. La corrosion localisée apparaît souvent de nature aléatoire. Il est donc très difficile de concevoir une structure avec une tolérance à la corrosion pour la corrosion localisée. Une autre difficulté de la corrosion localisée est celle liée à sa détection et à sa surveillance en service. Comme la grande majorité de la surface n'est pas affectée, la surveillance de l'épaisseur est généralement inutile. En outre, de nombreuses formes de corrosion localisée se produisent dans des zones difficiles d'accès telles que les rebords et les brides. Un autre aspect important de la corrosion localisée est le fait qu'elle se produit le plus souvent dans des matériaux fortement alliés qui ont été choisis spécifiquement pour

leur résistance à la corrosion. En général, la corrosion localisée est plus difficile à contrôler que la corrosion uniforme [1, 16, 17].

La corrosion localisée peut se manifester sous de nombreuses formes (**Figure I-5**) :

- La corrosion galvanique est due à la différence de potentiel entre deux métaux interconnectés. Dans le couple galvanique, un métal plus réactif agit comme une anode et un métal moins réactif agit comme une cathode, cette forme de corrosion est également appelée corrosion bimétallique.
- La corrosion par crevasses commence et se propage à travers les crevasses et autres zones protégées de la surface métallique, il se produit sur des trous de surface en métal / alliage, sous un joint, des joints à recouvrement sous des boulons, sous des têtes de rivet, des têtes de clou et de vis et des bords de peinture, dans des joints de chevauchement, entre des tubes et des plaques tubulaires dans des échangeurs de chaleur, etc.
- La corrosion par piqûres est une forme de corrosion localisée qui mène à la formation de cavités irrégulières sous la surface. La formation initiale des puits est difficile à détecter en raison de la petite taille, mais il faut un temps pour la détection visuelle prolongée, c'est une forme de corrosion dangereuse, car dans de nombreux cas, le matériau peut être pénétré sans avertissement et couvertes et la croissance de la cavité est difficile à prévoir. Cela est lié au fait qu'il est difficile de mesurer l'ampleur et l'intensité de la corrosion par piqûre car le nombre et la taille des piqûres varient d'une région à l'autre et au sein de chaque région.
- Depuis, les joints de grains sont plus actifs que la matrice et donc la corrosion intergranulaire a commencé à partir des limites de grain et se propage uniformément.
- L'élimination d'un ou plusieurs éléments des alliages par un phénomène de lixiviation peut entraîner une corrosion qui est connue sous le nom de corrosion par lixiviation sélective.
- La corrosion par érosion est attribuée au mouvement relatif des environnements corrosifs et de la surface métallique, où sont les effets d'usure mécanique sur la surface du matériau conduisent à une corrosion accrue.
- La corrosion sous contrainte est due à la fissuration résultant de la contrainte de traction de la surface métallique dans les environnements corrosifs, Les contraintes de traction peuvent provenir d'une charge externe, peuvent être des contraintes internes induites par le travail à

froid, de forces centrifuges, le soudage, le traitement thermique ou de changements de température [15, 16, 18-20].



Figure I.5 : Les principaux types de dommages dus à la corrosion.

I.5. Facteurs influençant le processus de corrosion

Les facteurs influençant le processus de corrosion sont très nombreux et de natures très diverses :

- **Température :** Le taux de corrosion a tendance à augmenter avec l'augmentation de la température. La température a également un effet secondaire par son influence sur la solubilité de l'air (O_2), qui est la substance oxydante la plus courante influençant la corrosion.
- **Agents oxydants :** Les agents oxydants sont souvent de puissants accélérateurs de corrosion. Ces agents oxydants peuvent également retarder la corrosion par la formation sur leurs couches superficielles d'oxygène adsorbé qui rend le métal plus résistant aux attaques chimiques. Cette propriété dans le cas du chrome est responsable des principales caractéristiques de résistance à la corrosion des aciers inoxydables.
- **Impuretés :** Les effets des impuretés sont variés et complexes. Une impureté dans un flux peut agir comme inhibiteur si cette impureté est éliminée par un changement de procédé, une augmentation marquée du taux de corrosion peut se produire. D'autres impuretés, bien sûr, peuvent avoir des effets très délétères sur les matériaux, par exemple, l'ion chlorure peut décomposer le film acide passif sur les aciers inoxydables.
- **Vélocité :** Une augmentation de la vitesse du mouvement relatif entre une solution corrosive et une surface métallique accélère la corrosion.
- **Valeur du pH de la solution :** Le taux de corrosion de la plupart des métaux est affecté par le pH, il favorise la corrosion galvanique des métaux et des alliages. Pour les corrosions liées au pH, la vitesse de corrosion des métaux solubles dans l'acide tels que le fer est contrôlée par la vitesse de transport des oxydants (généralement de l'oxygène dissous) vers la surface du métal. Les métaux amphotères tels que l'Al et le Zn se dissolvent rapidement en solution acide ou basique. Cependant, la corrosion des métaux nobles tels que l'or ou le platine n'est pas sensiblement affectée par le pH.
- **Nature des films :** Une fois que la corrosion a commencé, sa progression est souvent contrôlée par la nature des films ; comme des films passifs qui peuvent se former sur la surface métallique. Les produits de corrosion insolubles peuvent être totalement imperméables au liquide corrodant et donc totalement protecteurs. Les films discontinus peuvent avoir tendance à localiser la corrosion dans des zones particulières.
- **Autres effets :** La concentration du courant peut avoir des effets importants sur la vitesse de corrosion dans les équipements tels que les réacteurs et les évaporateurs. La présence d'humidité

qui s'accumule pendant le refroidissement peut transformer des produits chimiques d'innocence en agents corrosifs dangereux [21].

I.6. Moyennes de protection contre la corrosion

La corrosion est un processus d'exploitation destructeur et silencieux. Cela pose des problèmes aux grandes et aux petites industries. Étant donné que la corrosion est inévitable à éliminer, mais peut être minimisée en adoptant une certaine méthode anticorrosion plutôt qu'en l'empêchant. Les méthodes pratiques disponibles pour la protection du métal contre la corrosion sont diverses et peuvent être largement basés sur les méthodes regroupées dans la figure suivante :

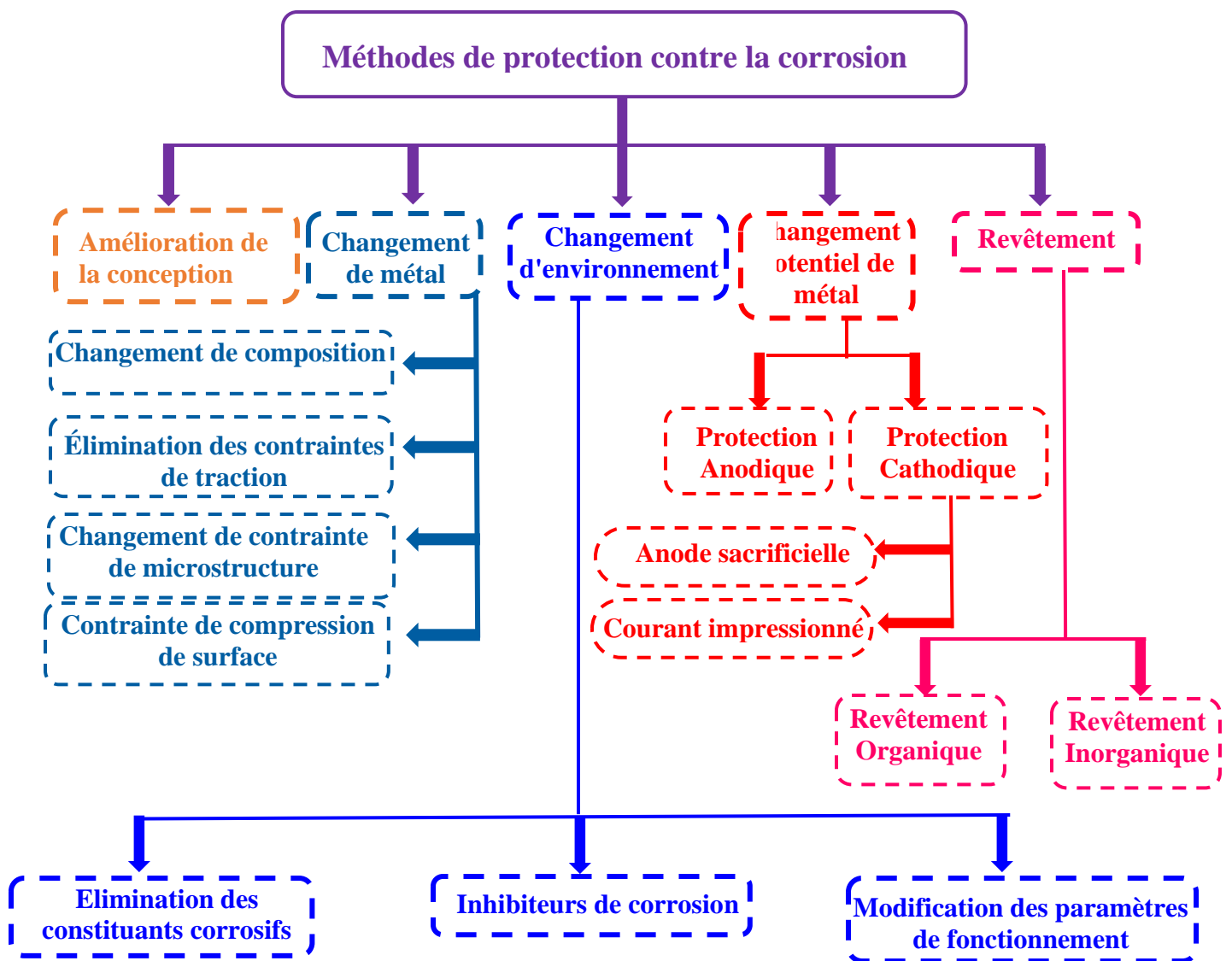


Figure I.6 : Méthodes disponibles de protection contre la corrosion métallique[22].

Les moyennes de protection des métaux contre la corrosion permettent de réduire la vitesse de corrosion et d'isoler le métal de son environnement corrosif, par application ou formation d'une couche barrière à la surface du métal, afin de bloquer les échanges électroniques et/ou les échanges ioniques dans la majorité des cas. Plus de recherches sont nécessaires afin de développer des méthodes de protection contre la corrosion de l'acier qui soient économiques, durables, respectueuses de l'environnement et ne causent aucun effet néfaste sur les performances structurelles du l'acier [23]. Les méthodes essentielles de protection et de prévention contre la corrosion sont résumées dans l'organigramme ci-dessus (**Figure I.6**).

I.7. Les inhibiteurs de corrosion

I.7.1. Introduction

Les procédés de nettoyage acides dans les finitions métalliques, les échangeurs de chaleur et le nettoyage des chaudières nécessitent l'utilisation de solutions acides, notamment d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique, afin d'enlever les dépôts de tartre et la rouille accumulés sur les surfaces métalliques, en raison de leur disponibilité relativement facile et de leur nature économique. Les espèces métalliques (métaux et alliages) sont très réactives et réagissent donc avec les composants atmosphériques tels que l'humidité et l'oxygène pour former une couche d'oxyde de surface. Des solutions acides sont utilisées pour éliminer cette couche. L'élimination de ces produits de corrosion indésirables est essentielle avant d'utiliser les espèces métalliques pour les applications souhaitées. Des solutions acides d'acides phosphoriques ayant différentes concentrations sont fréquemment utilisées dans l'industrie des engrais ainsi que dans plusieurs autres surfaces métalliques telles que la coloration chimique, le polissage électrolytique, le nettoyage et la gravure, les traitements de phosphatation et de passivation. Une étude de la littérature suggère que plusieurs formes d'inhibiteurs organiques et inorganiques, notamment des médicaments, des extraits de plantes, des matériaux polymères, des liquides ioniques, des composés hétérocycliques, des sels inorganiques, des mélanges organiques et organiques ont été utilisées pour éviter la dissolution de matériaux métalliques dans les solutions agressives. Presque tous les types de métaux tels que le fer (Fe), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), l'aluminium (Al), le magnésium (Mg) et le nickel (Ni), etc. et leurs alliages doivent être nettoyés avant leur utilisation industrielle avec ces solutions agressives. Malheureusement, ces procédés de nettoyage à l'acide entraînent une perte énorme de métaux et de composants métalliques. Ces procédés de nettoyage nécessitent donc l'ajout de certains additifs externes appelés inhibiteurs de corrosion. Cette

méthode est l'une des techniques permettant d'éviter ou d'empêcher la destruction ou la dégradation de la surface du métal, elle est l'une des méthodes de protection contre la corrosion les mieux connues et l'une des plus utilisées sur le marché. Cette méthode est conforme aux normes en vigueur en raison de son faible coût et de sa méthode pratique [18, 24].

1.7.2. Définition

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques ou un mélange de ces composés capables de retarder la corrosion des métaux, même lorsqu'ils sont ajoutés à de très faibles concentrations dans des environnements agressifs. Un inhibiteur de corrosion est capable de modifier la cinétique des réactions électrochimiques entraînant la corrosion, de sorte que la vitesse du processus de corrosion ralentisse considérablement [3]. Ils réduisent la corrosion soit en agissant comme une barrière en formant une couche adsorbée, soit en retardant les processus cathodique, anodique ou les deux. Les inhibiteurs sont souvent faciles à appliquer et offrent l'avantage d'une application in situ sans provoquer de perturbation significative du processus.

A partir de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier certaines propriétés fondamentales :

- Diminuer la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- Stable en présence d'autres constituants, notamment vis-à-vis de certains biocides.
- Être efficace à faible concentration, stable aux températures d'utilisation, conforme aux normes non toxiques et peu onéreux [25].

1.7.3. Exemples d'application des inhibiteurs

- **Les systèmes d'eau de refroidissement** : La corrosion est un problème sérieux dans tous les systèmes d'eau de refroidissement, ce dernier peut être de l'eau salée, de l'eau saumâtre ou de l'eau douce. Un traitement inhibiteur est nécessaire pour l'échangeur de chaleur et les lignes de distribution. La corrosion peut être due à l'eau d'alimentation et des sections chaudière, si l'oxygène dissous et le CO₂ n'a pas été éliminé par le traitement de l'eau. Des écailles et des dépôts peuvent également être formés par des solides dissous et en suspension. Une alcalinité excessive dans les chaudières peut entraîner une fissuration caustique. Une alcalinité élevée est causée par un TDS (solides dissous totaux) et une alcalinité élevée. Le traitement externe

comprend la déminéralisation et la réduction de l'alcalinité, l'inhibition de la corrosion et le contrôle biologique. Un inhibiteur de la morpholine est ajouté comme inhibiteur pour le traitement de la corrosion des condensats.

- **L'industrie pétrolière** : Les phénomènes de corrosion dans l'industrie pétrolière se produisent dans un milieu à deux phases d'eau et d'hydrocarbure. C'est la présence d'une fine couche d'eau qui conduit à la corrosion, et une élimination rigoureuse de l'eau réduit la vitesse de corrosion à une valeur négligeable. Les inhibiteurs utilisés dans l'industrie pétrolière, tant dans la production que dans le raffinage, sont soit des composés solubles dans l'huile et insolubles dans l'eau, soit des composés solubles dans l'huile et dispersibles dans l'eau. De nouveaux inhibiteurs sont en cours de développement avec le remplacement des amines par la propylènediamine fonctionnant par adsorption en surface [26].
- **Systèmes de gaz sulfureux** : Un problème majeur est rencontré dans les pipelines en acier dans divers environnements de gaz corrosifs. L'inhibition chimique est l'une des stratégies la plus efficace pour prévenir la corrosion induite par le soufre. Il a été découvert que les inhibiteurs contenant des ions alkylammonium suppriment efficacement la corrosion.
- **Systèmes d'eau potable** : La corrosion est connue dans les tuyaux de transport d'eau potable en acier et en fonte. Les inhibiteurs tels que le $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ et les polyphosphates sont couramment utilisés pour lutter contre la corrosion.
- **Liquides de refroidissement du moteur** : Les inhibiteurs, tels que les chromates de sodium (NaCrO_4), les borates et nitrites (NaNO_2) et le mercaptabenzothiazole sont largement utilisés pour la protection des moteurs d'automobiles.
- **Industrie de construction** : La corrosion des barres d'armature dans le béton constitue une menace sérieuse pour les structures des bâtiments. Des inhibiteurs, tels que les chromates, les phosphates, les nitrates et les métrasilicates de sodium, sont utilisés pour supprimer la corrosion. L'ajout de tétraborate de sodium et de borate de zinc a donné des résultats prometteurs [27].

I.7.4. Classification des inhibiteurs de corrosion

La sélection des inhibiteurs est basée sur le métal et l'environnement. Une classification qualitative des inhibiteurs est présentée sur la Figure suivante :

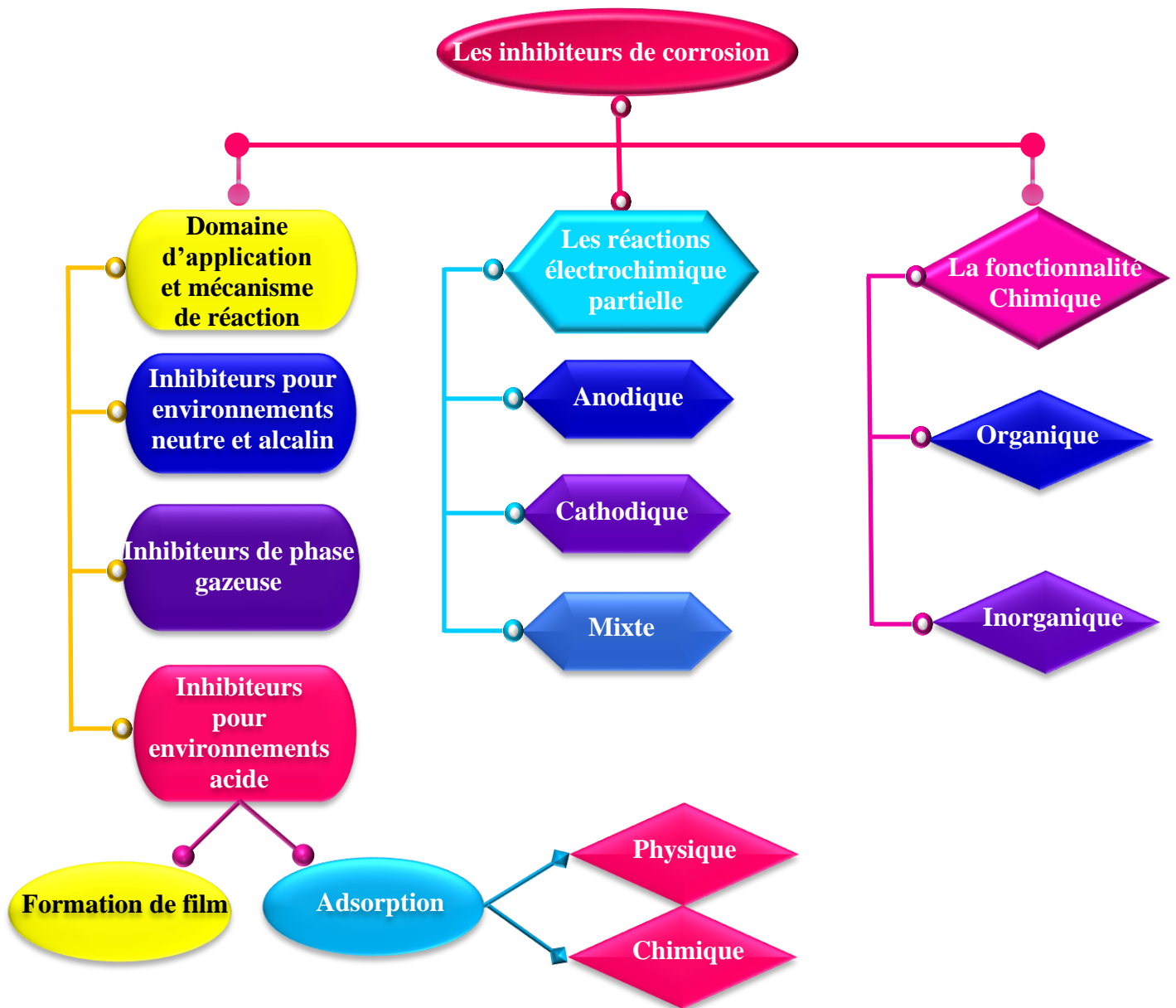


Figure I-7 : Classification des inhibiteurs de corrosion [28].

1.7.4.1. Selon le mécanisme d'action électrochimique

- **Les inhibiteurs anodiques :** Ils réduisent la densité de courant des réactions d'oxydation partielle et ralentissent la vitesse de réaction de dissolution anodique sans affecter les réactions de réduction partielle. Ils agissent généralement en formant un film d'oxyde protecteur sur l'anode. Ceci est associé au décalage du potentiel de corrosion dans le sens positif et à la réduction de la densité nette du courant de corrosion [28, 29].

- **Les inhibiteurs cathodiques** : Ils affectent les réactions de réduction partielle en réduisant leur densité de courant sans effet ou très limité sur la réaction anodique. Ils agissent généralement en ralentissant la réaction cathodique ou en précipitant (sélectivement) sur les régions cathodiques pour inhiber la diffusion des pièces réductrices vers la surface. La diminution de la densité de courant cathodique conduit à un décalage du potentiel de corrosion dans le sens négatif. L'effet d'inhibition est associé à la diminution de la densité nette du courant de corrosion [28, 29].
- **Les inhibiteurs mixtes** : Environ 80% des inhibiteurs sont des composés organiques qui ne peuvent pas être désignés spécifiquement comme anodiques ou cathodiques et sont connus comme des inhibiteurs mixtes. Ils agissent en réduisant à la fois les réactions anodiques et cathodiques. Ce sont généralement des composés qui forment un film et provoquent la formation de précipités à la surface du métal, bloquant ainsi à la fois les sites cathodiques et anodiques. Dans ce cas, la densité de courant est diminuée mais l'effet sur le potentiel de corrosion dépend de l'étendue relative des réactions d'oxydation et de réduction partielles. Les inhibiteurs mixtes protègent le métal de trois manières possibles : adsorption physique, chimisorption et formation de film [28-31].

La **Figure I-8** montre schématiquement comment la présence d'inhibiteurs de corrosion affecte la courbe de polarisation des systèmes dans lesquels les réactions partielles sont régies par la cinétique de Butler-Volmer.

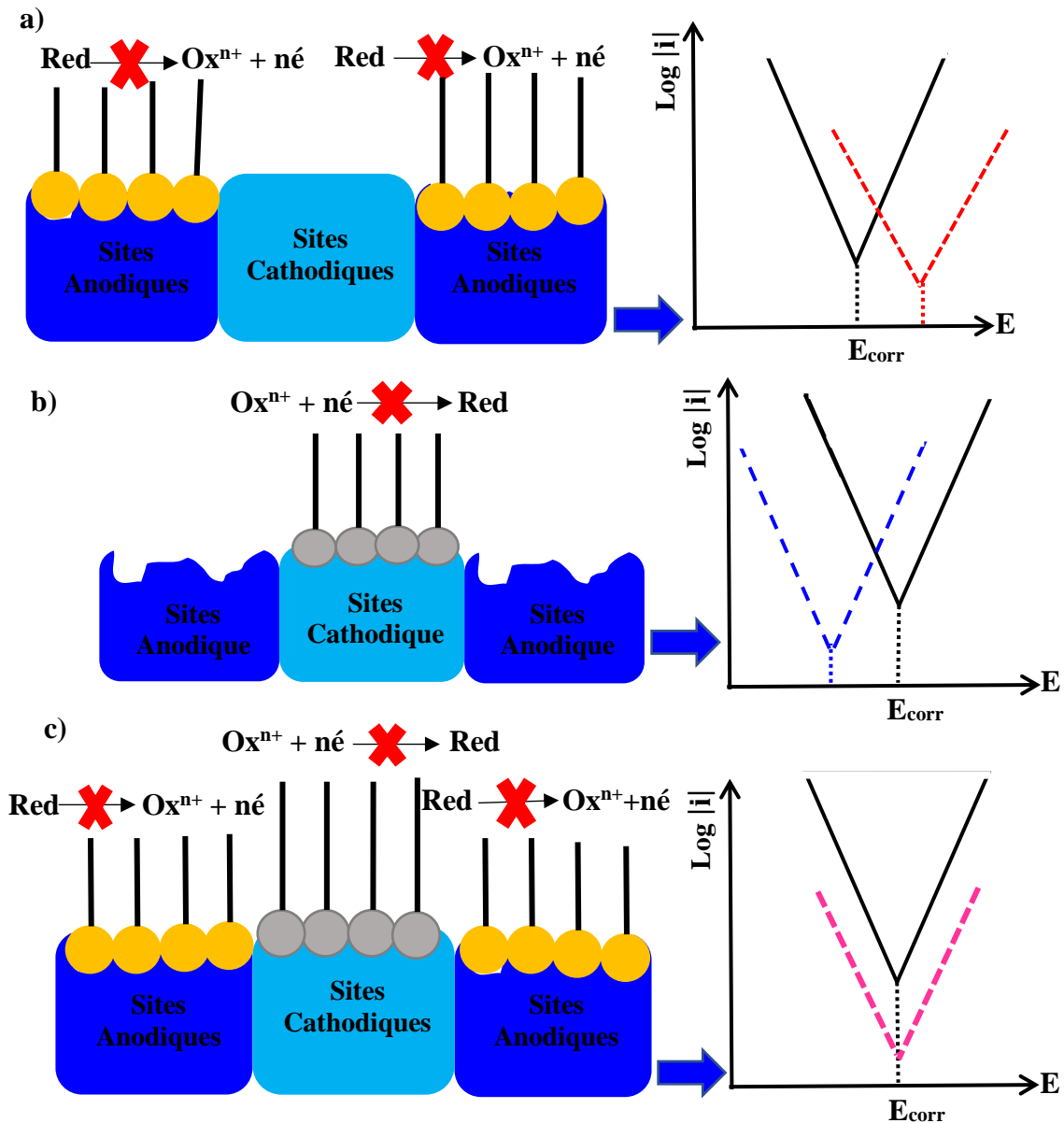


Figure I-8 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur a) anodique, b) cathodique ou c) mixte [25].

1.7.4.2. Selon le mécanisme d'action interfaciale

Cette classification a pour but de classer les inhibiteurs par type de mécanisme d'action interfaciale en se basant sur le mode de leur fixation sur la surface du substrat qui sera soit par la formation d'un film composé de l'inhibiteur ainsi que les produits de corrosion, soit par adsorption.

- **Formation de film** : Les inhibiteurs de corrosion filmogènes, également appelés les inhibiteurs de barrière ou inhibiteurs d'interface, forment une barrière protectrice sur la surface du métal grâce à de fortes interactions telles que l'adsorption électrostatique, la chimisorption et l'adsorption π -orbitale, Ceci conduit à la formation de complexes sur le substrat métallique limitant la dissolution ultérieure du métal et une réduction significative de la pénétration des substances corrosives. Les inhibiteurs organiques sont capables de former un film hydrophobe protecteur, adsorbé sur la surface métallique. En fait, le groupe polaire de la molécule organique est directement attaché au métal et l'extrémité non polaire est orientée dans une direction verticale vers la surface métallique. Ainsi, ils peuvent empêcher la diffusion d'espèces corrosives et établir une barrière contre les attaques chimiques et électrochimiques [32, 33].
- **Adsorption** : L'adsorption est un processus de transfert de masse qui aboutit à l'accumulation de constituants à l'interface de deux phases, l'interface liquide-liquide, gaz-liquide et liquide-solide par le mécanisme de physisorption ou par un mécanisme de chimisorption relativement moins commun. Il est généralement admis que les composés organiques inhibent la corrosion en s'adsorbant à l'interface métal/solution et en bloquant les sites actifs de la surface du métal en déplaçant les molécules d'eau et en formant une couche protectrice sur la surface du métal (Figure I-9). La nature hydrophobe de la plupart des molécules d'inhibiteur par rapport au milieu électrolytique particulier et leur forte affinité pour la surface métallique sont la force motrice pour l'adsorption de ces inhibiteurs (adsorbat) sur la surface métallique (adsorbant) [34].

On peut écrire la réaction d'adsorption d'un inhibiteur de la manière générale suivante [35] :



Où x est le nombre de molécules d'eau déplacées par molécule d'inhibiteur adsorbée.

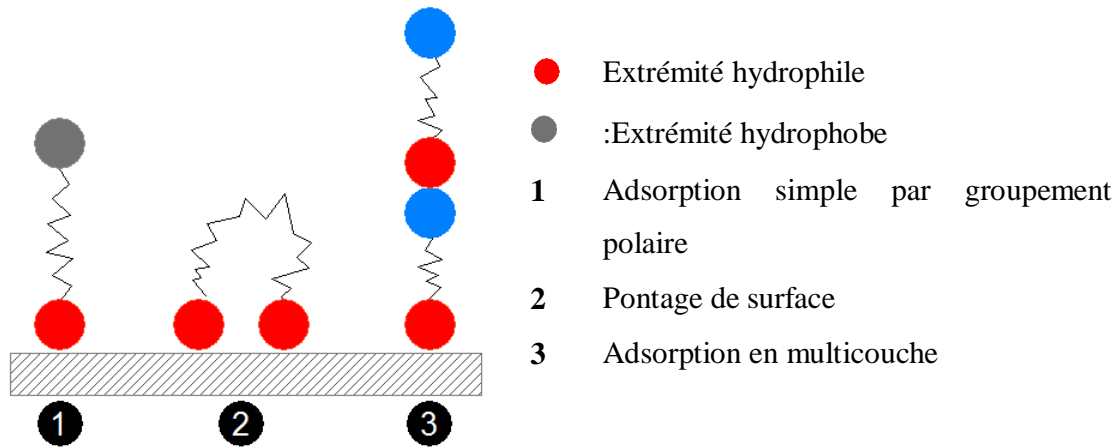


Figure I-9 : Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique.

1.7.4.3. Selon la nature chimique

- **Inhibiteur inorganique :** Les inhibiteurs inorganiques sont des sels de métaux ayant une surtension d'hydrogène élevée, L'action inhibitrice est associée à la formation d'un revêtement de métal qui, étant cathodique à l'acier et présentant une surtension d'hydrogène élevée, empêche la décharge des ions hydrogène et empêche ainsi la dissolution de l'acier, ces inhibiteurs sont le plus souvent utilisés dans des environnements proches de la neutralité, voire en milieu alcalin , et assez rarement dans des environnements acides. Ces molécules minérales se dissocient en solution, résultant en une inhibition par des anions et cations. Les inhibiteurs minéraux les plus utilisés sont le chrome, les molybdates, les silicates et les phosphates. La majorité de ces inhibiteurs sont de plus en plus remplacés à cause des réglementations récentes concernant la protection de l'environnement [36, 37].

- **Inhibiteur organique :**

En raison de la toxicité et des certains d'entre eux sont très chers ou trop durs des inhibiteurs inorganiques, une variété de composés organiques sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour la protection pratique de l'acier [32, 38]

Un inhibiteur organique de corrosion est un additif chimique qui, lorsqu'il est ajouté à l'environnement corrosif, peut fournir une protection contre la perte de métaux par corrosion sans modifier la concentration du milieu corrosif [39], L'efficacité des composés organiques dans les

solutions corrosives est attribuée à plusieurs facteurs, dont les plus importants sont la présence de groupes fonctionnels et de paires d'électrons dans les atomes de phosphore, de soufre, d'oxygène et d'azote sont les hétéroatomes les plus courants qui constituent les centres d'adsorption, en plus des doubles et triples liaisons, ainsi que sous forme de noyaux aromatiques. De petites quantités d'inhibiteurs de corrosion sont attribuées à leur haute polarisabilité et à leur faible électronégativité sorte que ces atomes et les groupes fonctionnels qu'ils constituent peuvent couvrir de grandes surfaces métalliques et transférer facilement leurs électrons vers les orbitales vides des atomes, où il bloque les sites de corrosion et d'améliorer le processus d'adsorption sur la surface de l'acier doux, protégeant ainsi la surface de l'acier doux et augmentant sa durée de vie [18,40]. De sorte qu'il n'est pas surprenant que presque tous les composés organiques présentent une efficacité d'inhibition contre la corrosion en milieu aqueux, surtout lorsqu'ils possèdent des hétéroatomes. Les molécules organiques s'adsorbent simplement sur la surface métallique en déplaçant les molécules d'eau [41].

I.1. Types d'adsorption:

Les inhibiteurs d'adsorption protègent le métal de deux manières possibles : adsorption physique et adsorption chimique.

1.8.1. Adsorption physique (électrostatique)

L'adsorption électrostatique est le résultat de l'attraction électrostatique entre les molécules inhibitrices et la charge électrique à la surface du métal. La charge de surface du métal se développe via le champ électrique au niveau du plan de Helmholtz extérieur de la double couche électrique existant à l'interface métal-solution. Le potentiel de charge de surface (ΔE) peut être définie par le potentiel du métal (E_{cor}) par rapport à son potentiel de charge nulle (ZCP, $E_{q=0}$).

$$\Delta E = E_{corr} - E_{q=0} \quad (I.2)$$

Lorsqu'un métal est immergé dans un électrolyte, un excès de cations ou d'anions se forme dans la double couche, conduisant à une charge de surface. ZCP est le potentiel du métal lorsqu'aucun excès de charge de l'une ou l'autre des espèces n'est présent. Lorsque la différence entre E_{cor} et $E_{q=0}$ est négative. Le potentiel de charge de surface est négatif et l'adsorption cationique est favorisée. L'adsorption anionique se produit si ϕ est positif.

L'adsorption électrostatique peut également se produire avec des molécules sans charge formelle positive et négative, par dipôles [35]. Les inhibiteurs physiquement adsorbés interagissent rapidement, mais ils sont également facilement éliminés de la surface et facilitent généralement la désorption lorsque la température augmente [30].

1.8.2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est un processus impliquant un transfert de charge ou un partage de charge entre la surface métallique et les molécules inhibitrices formant une liaison coordonnée. La chimisorption est plus lente que l'adsorption électrostatique avec une énergie d'activation plus élevée. Il faut s'attendre à un plus grand degré d'adsorption aux températures évaluées. La chimisorption n'est pas complètement réversible. Le transfert d'électrons est typique pour les métaux de transition avec des orbitales d'électrons à faible énergie vacantes et des inhibiteurs avec des électrons faiblement liés tels que ceux présents dans les inhibiteurs avec des liaisons multiples et aromatiques, avec des électrons π . Les hétéroatomes avec des électrons à paire unique tels que N, P, S, Se, ...etc, facilitent le transfert d'électrons. La force d'adsorption d'un hétéroatome est liée à la densité électronique et à la polarisabilité du groupe fonctionnel [35].

Les molécules d'inhibiteurs adsorbées peuvent subir des réactions de surface, produisant des films polymères. La protection contre la corrosion augmente considérablement à mesure que les films passent de couches adsorbées presque bidimensionnelles à des films tridimensionnels jusqu'à plusieurs centaines d'angströms d'épaisseur. L'inhibition n'est efficace que lorsque les films sont adhérents, ne sont pas solubles et empêchent l'accès de la solution au métal. Les films de protection peuvent être non conducteurs (parfois appelés inhibiteurs ohmiques car ils augmentent la résistance du circuit, inhibant ainsi le processus de corrosion) ou conducteurs (films autocicatrisants) [30].

1.9. Isotherme Langmuir

Ce modèle d'isotherme d'adsorption a été développé à l'origine pour la description de l'adsorption de gaz sur adsorbant en phase solide comme le charbon actif. Traditionnellement, le modèle isotherme de Langmuir a été utilisé pour quantifier et contraster la capacité d'adsorption de divers biosorbants. Selon la théorie de Langmuir, le processus d'adsorption sur une surface solide est basé sur un principe de cinétique dans lequel un processus de bombardement continu de molécules sur la surface avec une désorption ou une évaporation des molécules correspondantes

de la surface avec un taux d'accumulation nul à la surface. En d'autres termes, les vitesses d'adsorption et de désorption doivent être égales [42].

$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad (I.3)$$

Où

θ : taux de recouvrement.

k_a : est la constante de vitesse respective pour l'adsorption.

k_d : est la constante de vitesse respective pour la désorption.

C_e : est la concentration d'équilibre de l'adsorbat en phase aqueuse.

L'isotherme de Langmuir est un modèle empirique qui suppose que l'épaisseur de la couche adsorbée est d'une molécule (adsorption monocouche) dans laquelle le processus d'adsorption se produit à des sites localisés définis identiques et équivalents. Il ne doit pas y avoir d'encombrement stérique et d'interaction latérale, même sur des sites adjacents, entre les molécules adsorbées. Le modèle d'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est homogène dans laquelle l'énergie d'activation de la sorption et des enthalpies constantes sont possédées par chaque molécule. Tous les sites doivent avoir une affinité égale envers l'adsorbat, ainsi qu'aucune transmigration d'adsorbat dans le plan de surface [42].

L'équation de l'isotherme de Langmuir peut être modifiée pour l'adsorption en phase aqueuse comme suit :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{(1 + bC_e)} \quad I.4$$

Avec $b = \frac{k_a}{k_d}$: le rapport des constantes cinétiques appelé constante d'affinité ou constante

de Langmuir. q_e Et q_m : Quantité adsorbée à l'équilibre et maximale [43, 44].

Une constante d'affinité (b) plus grande, conduit à une plus grande couverture de surface avec la molécule d'adsorbat en raison de la forte affinité entre elles. Étant donné que le processus d'adsorption est un processus exothermique et a une chaleur d'adsorption positive, l'augmentation de la température (T) entraîne la diminution de la constante d'affinité. Dans le processus

d'adsorption, l'énergie libre (ΔG) devrait diminuer et la diminution du degré de liberté conduit à modifier négativement l'entropie (ΔS), ainsi, $\Delta H = \Delta G + T \Delta S < 0$ [42].

I.9. Les inhibiteurs organiques pour la corrosion en milieu acide

Dans ce paragraphe, on a fait une revue bibliographique sur l'utilisation croissante des inhibiteurs organiques dans le domaine de la corrosion de l'acier dans des environnements acides. La corrosion acide est un problème de longue date. Un intérêt croissant pour les inhibiteurs de corrosion est illustré par le nombre croissant d'articles publiés dans la littérature sur la corrosion. Cette tendance peut être observée sur la **Figure I-10** avec un graphique montrant le nombre de publications scientifiques dans le domaine de la corrosion acide par décennie, il y a une explosion des entrées pour la période 1991-2000, et le nombre d'entrées pour les 9 années de 2011 à 2020 est le triple de celui des 10 années précédentes. Il révèle une augmentation constante, qui peut être due à l'une des deux raisons suivantes : soit la corrosion acide est un problème plus grave que prévu et nécessite plus de travaux de recherche, soit une meilleure compréhension du mécanisme de corrosion a été obtenue.

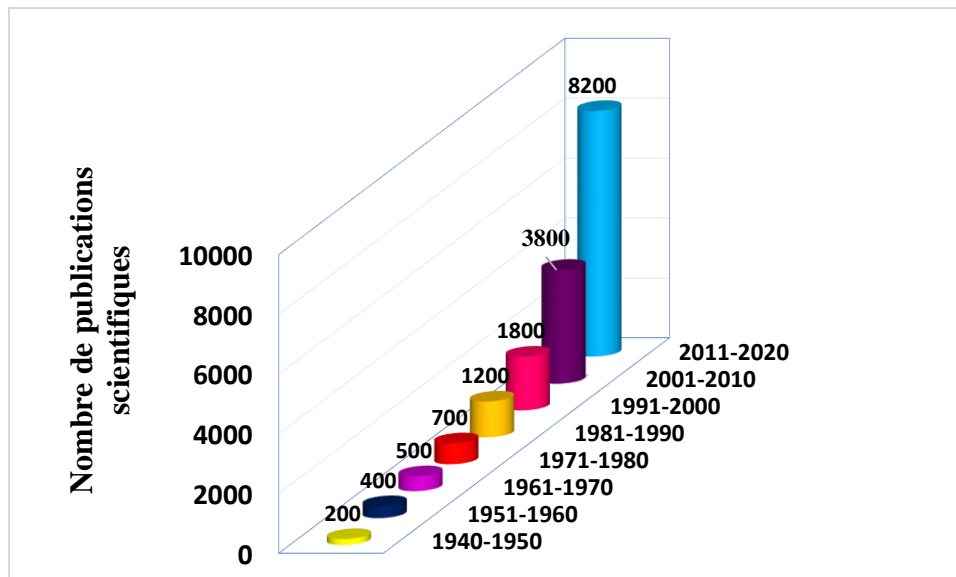


Figure I-10 : L'évolution du nombre de publication scientifique sur les inhibiteurs de corrosion en milieu acide par décennie [45, 46].

Historiquement, les inhibiteurs étaient très bien acceptés dans les industries en raison d'excellentes propriétés anticorrosives. Cependant, beaucoup présentent des effets secondaires endommageant l'environnement. C'est ainsi que la communauté scientifique a commencé à

rechercher des inhibiteurs amicaux pour l'environnement, comme les inhibiteurs organiques. L'utilisation de composés organiques en tant qu'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus rentables, efficaces et faciles d'utilisation en raison de sa simplicité et de sa synthèse rentable à l'aide de produits de départ peu coûteux et disponibles dans le commerce. Ils sont maintenant préférés aux inhibiteurs inorganiques, principalement en raison d'écotoxicité essentiellement. Ces composés interagissent fortement avec les métaux et les alliages et forment un film de surface protecteur.

Le film d'inhibiteur adsorbé sert de barrière entre l'environnement et la surface du métal et contribue ainsi à la protection contre la corrosion. La présence des groupes polaires fonctionnels ($-NH_2$, $-OCH_3$, $-OH$, $-NO_2$, $-COOH$, $-CONH_2$, etc.), et hétéro-atomiques ($>C=O$, $>C=S$, $-C=N-$, $-N=O$, $-C\equiv N$, etc.) dans ces composés organiques permet de jouer le rôle de sites d'interaction avec du métal. Ce sont des sites riches en électrons qui transfèrent leurs électrons aux orbitales d métalliques pour former une liaison de coordination. Les liaisons multiples et les cycles hétérocycliques facilitent l'adsorption des inhibiteurs organiques sur les surfaces métalliques. Les inhibiteurs organiques peuvent s'adsorber sur la surface métallique, soit par interaction d'un inhibiteur chargé positivement et d'une surface métallique par le biais d'interactions électrostatiques (physisorption), soit par un partage d'électrons non liés et de π entre l'inhibiteur et l'orbitale métallique (chimisorption), ou par une association des deux types d'interaction (physisorption et chimisorption). Une étude de la littérature révèle que dans la plupart des interactions métal-inhibiteur, l'adsorption des inhibiteurs se produit d'abord par le mécanisme de physisorption, puis par le mécanisme de chimisorption [18, 24, 34, 39, 47].

Certain nombre d'hétérocycles ont été rapportés comme inhibiteurs de corrosion tels que les pyrazoles, les imidazoles, les furanes, les thiophènes, les thiazoles, les thiadiazoles, les oxadiazoles, les pyridines, les pyrimidines, les pyrazines, les pyridazines, et d'autres composés comme : les bases de Schiff, les amines, les acides aminés, les extraits naturels, les polymères (comme: cellulose, amidon, chitosan et la gomme arabique....etc), les alcools acétyléniques, les aldéhydes aromatiques, les alcénylphénones, les amides, les quinolones et les acridines ...etc. En outre, ces molécules contenant un certain nombre de groupes substituants, de chaînes alkyle et d'autres cycles phényle, hétérocycles, etc. ont également été utilisées comme inhibiteurs de corrosion [39, 48-50].

Obot et al [46], ont classé les inhibiteurs de corrosion pour milieu acide en quatre groupes principaux : les amines, les imidazolines, les tensioactifs Gemini et les polymères à base d'eau. Un

graphique de la distribution en pourcentage de ces quatre classes d'inhibiteurs pour milieu acide (Figure I-11) révèle que 46% des informations scientifiques sur les inhibiteurs de corrosion pour milieu acide sont basées sur la chimie des amines. La chimie de l'imidazoline a reçu 31 % d'attention tandis que la chimie des tensioactifs est à la troisième position avec 19 %. En dernière position la chimie des polymères.

Les amines ont obtenu de nombreuses applications industrielles en tant que produits de base pour la fabrication de caoutchouc, de colorants, de produits pharmaceutiques, de résines synthétiques, de fibres, etc. Ce sont de bons inhibiteurs de corrosion des métaux dans divers types d'environnements corrosifs. Ils peuvent protéger les surfaces métalliques contre la corrosion à la fois dans la partie supérieure peu profonde des puits et dans la zone plus profonde et plus chaude.

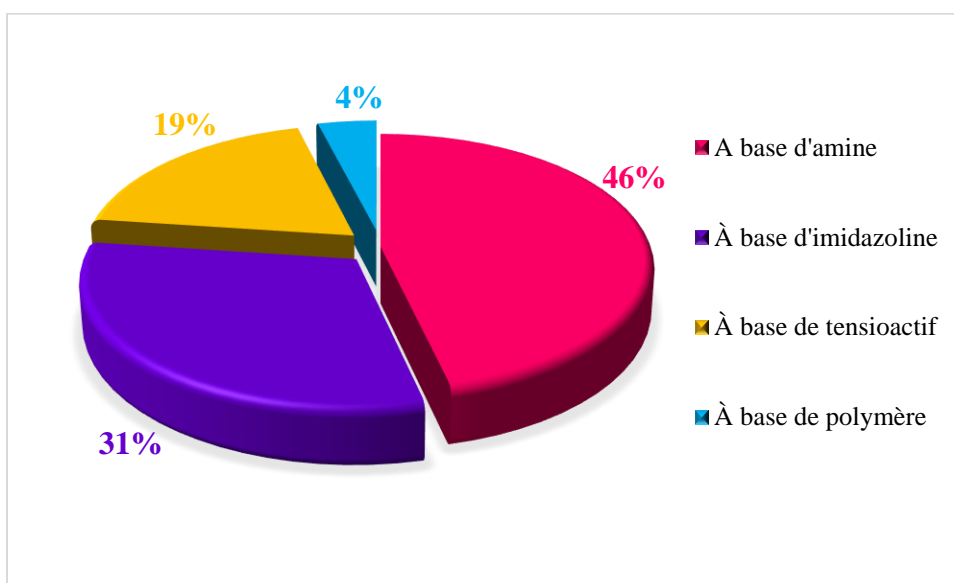
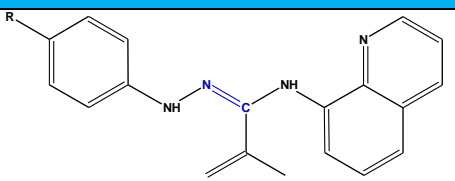
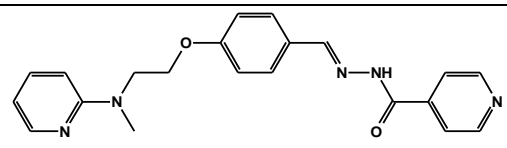
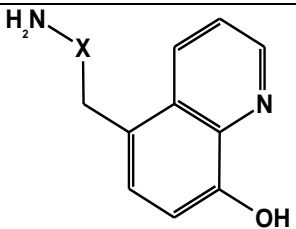


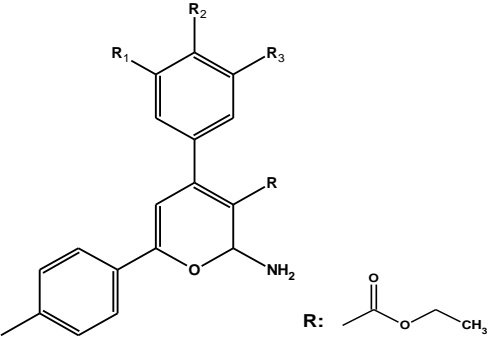
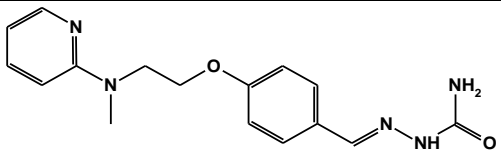
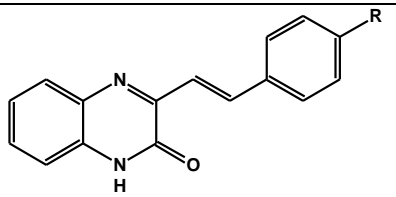
Figure I.11 : Un diagramme circulaire montrant le pourcentage d'informations scientifiques sur les inhibiteurs de corrosion pour milieu acide.

Avec un dosage approprié, ils peuvent fournir une protection à des températures de fond de trou jusqu'à 177 °C. Ils peuvent également protéger à la fois les produits tubulaires et les outils de complétion exposés à des saumures de reconditionnement ou de complétion claires. De plus, les inhibiteurs de corrosion à base d'amines sont compatibles avec la plupart des produits chimiques des champs pétrolifères [46].

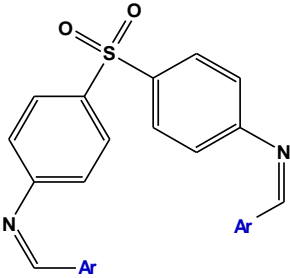
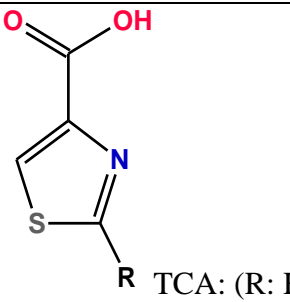
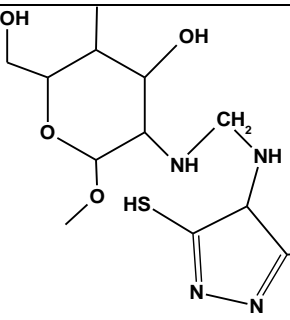
Tableau I-1 regroupe les composés organiques retrouvés dans la littérature récente et qui ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans un milieu acide.

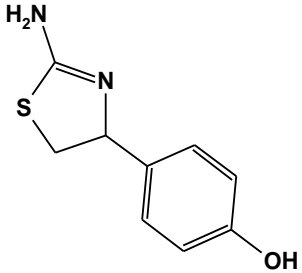
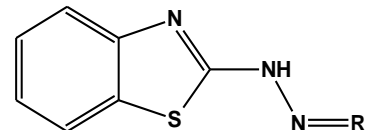
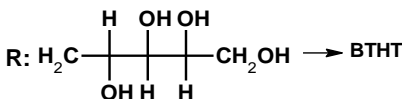
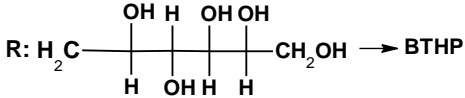
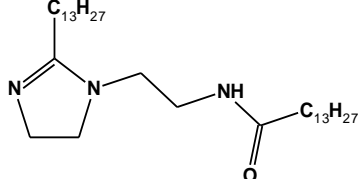
Tableau I.1 : Résumé de la littérature sur les structures chimiques des composés organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion de métal dans différents milieux électrolytiques, type d'inhibiteur, mécanisme d'adsorption, efficacité inhibitrice et la concentration de l'inhibiteur.

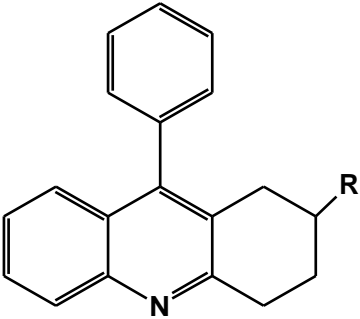
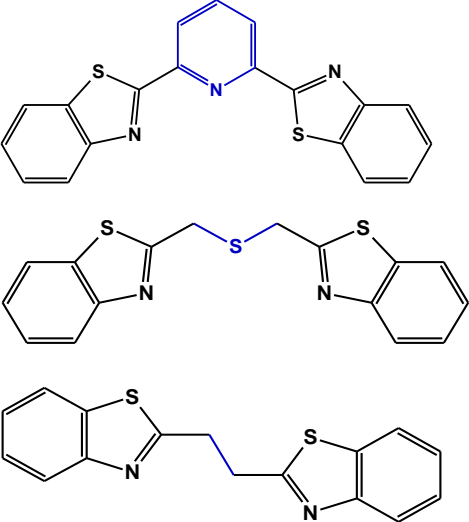
Structure chimique	Type d'inhibiteur	Type de solution	Type de métal	Efficacité	[C]	Année, Réf
 H ₂ L-H (R:H) H ₂ L-Br (R:Br)	Mixte	1M HCl	Acier doux	H ₂ L-H 83.37% H ₂ L-Br 89.47%	2.5 10 ⁻³ mol/L	2019 [51]
	Mixte	1M HCl	Acier doux	95%	5 10 ⁻³ mol/L	2020 [52]
 HMQN: (X: NH) AMQN: (X: O)	Mixte	1M HCl	Acier doux	HMQN 97% AMQN 96.9%	10 ⁻³ mol/L	2020 [53]

	Mixte	1M	Acier doux	HP	2×10^{-3} mol/L	2020 [54]
		H_2SO_4		89.7%		
				MP		
				90.4%		
HP (R ₁ : H R ₂ : OH R ₃ : H)						
MP (R ₁ : H R ₂ : OCH ₃ R ₃ : H)						
HDMP (R ₁ : OCH ₃ R ₂ : OH R ₃ : OCH ₃)				HDMP		
				93.8%		
	Mixte	1M HCl	Acier doux	97%	5×10^{-3} mol/L	2019 [55]
	Mixte	1M HCl	Acier doux	CSQN 92.8 %	10^{-3} mol/L	2020 [56]
R: Cl (CSQN)						
R: N(CH ₃) ₂ (NSQN)				NSQN 96.4%		

	Mixte	1M HCl	Acier doux	Q ₁	5×10 ⁻³	2020 [57]
Q ₁ : (R:CH ₃)				96%	mol/L	
				Q ₂		
Q ₂ : (R:H)				89%		
	Mixte	15% HCl	Acier doux	CA 45.85%	300	2020 [58]
CA: (R:COOH) MA: (R:CH ₃)				MA 92.16%	mg/L	
AA: (R: NH ₂)				AA 95.54%		
	Mixte	1M HCl	Acier doux	DPP 79.9 %	10 ⁻³ mol/L	2020 [59]
DPP (R: H)				4-CP 94.1%		
4-CP (R: Cl)						

	Mixte	0.5M H ₂ SO ₄	Acier doux	SB1 95.12% SB2 92.53%	2.19×10 ⁻³ mol/L	2019 [60]
SB1 : (Ar :C ₆ H ₅ -OH)						
SB2 : (Ar :C ₆ H ₆)						
	Mixte	0.1M HCl	Acier doux	TCA 90.3 % MTCA 91.1%	150 ppm	2019 [61]
TCA: (R: H)						
MTCA: (R: CH ₃)						
	Mixte	3.5% NaCl	acier inoxydable	99.8% 97.8%	500mg/L 100mg/L	2020 [48]

	Mixte	1M HCl	Cuivre	89.75%	2×10^{-3} mol/L	2019 [62]
	Mixte	15% HCl	Acier N80	BTHT	500ppm	2019 [63]
 <p>R: $\text{H}_2\text{C}-\begin{matrix} \text{H} & \text{OH} & \text{OH} \\ & & \\ \text{OH} & \text{H} & \text{H} \end{matrix}-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{BTHT}$</p>				BTHT		
 <p>R: $\text{H}_2\text{C}-\begin{matrix} \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & \text{OH} \\ & & & \\ \text{H} & \text{OH} & \text{H} & \text{H} \end{matrix}-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{BTHP}$</p>				BTHP		
	Mixte	15% HCl	Acier doux	94.99%	300ppm	2019[64]

	Mixte	15% HCl	Acier X80	MPTA	400ppm	2019 [38]
<p>MPTA: (R=CH₃); EPTA: (R=CO₂Et)</p>				97.23%		
				EPTA		
				96.38%		
	Mixte	1M HCl	Acier doux	95-96%	10 ⁻³ mol/L	2020 [65]
				92-93%		
				90-91%		

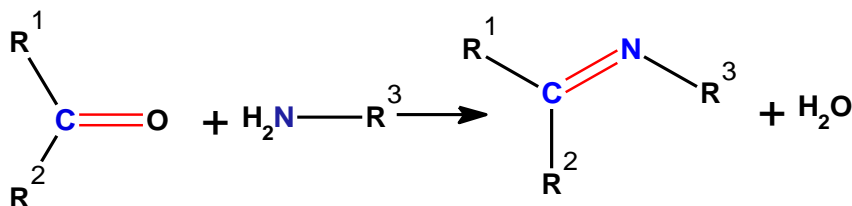
I.10. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux en milieu acide

Généralement, à chaque famille de matériaux (métal et alliage), une famille d'inhibiteurs organiques est utilisée afin d'assurer sa protection face à la corrosion. A titre d'exemple, des composés organiques de dérivés azotés sont très fréquemment utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour les matériaux à base de cuivre avec une protection remarquable [66]. En se basant sur le milieu de notre étude, acide chlorhydrique, et les composés organiques synthétisés et testés, nous nous sommes limités à présenter deux types de famille principalement utilisée comme inhibiteur de corrosion en milieu acide

I.11.1. Base de Schiff

En tapant « bases de Schiff » dans n'importe quelle base de données de chimie, un nombre incalculable de travaux apparaît comme une preuve de l'importance de ces dérivés en chimie. Elle constitue l'une des familles de composés organiques les plus largement utilisées, non seulement comme intermédiaires de synthèse mais aussi en chimie organométallique, en chimie de coordination, en tant que squelette de catalyseurs précieux et en tant que présidium pharmaceutiques contre une série de maladies et d'états pathologiques différents [67, 68].

Les bases de Schiff portent réellement le nom de leur inventeur Hugo Schiff (1834-1915) l'un des fondateurs de la chimie moderne, qui fut le premier chimiste à synthétiser ce type de composés en 1864 [68, 69]. On appelle base de Schiff tout produit comportant une double liaison C=N résultant de la réaction entre un azote nucléophile et un composé carbonylé, ce sont généralement préparés par la condensation d'un composés carbonylé (aldéhyde ou cétone) sur l'amine primaire qu'elle soit aliphatique ou aromatique.



R₁, R₂ et R₃ : des alkyles ou aryles.

Schéma 1 : Formation d'une base de Schiff [70].

Les bases de Schiff qui contiennent le groupe alkyle comme substituant sont considérées les moins stables, du fait de leur facilité à contracter les réactions d'hydrolyse, et elles qui contiennent le groupe aryle sont considérées comme les plus stables, en raison d'une plus large délocalisation électronique sur la surface de la molécule. Notons que les bases de Schiff résultant de la condensation des aldéhydes aliphatiques sont relativement moins stables et facilement polymérisables [69]

Les Complexes base de Schiff jouent un rôle majoritaire dans diverses réactions de catalyse homogène et hétérogène, on cite par exemple : des réactions d'oxygénation, d'hydrolyse, d'électro-réduction et de décomposition [71]. La présence d'une paire isolée d'électron dans un orbite hybride Sp^2 d'un groupe azométhine présente une large gamme d'intérêt dans le système biologique, tels que antifongiques, antibactériennes, antiprolifératives, anti-inflammatoires, anticancéreux, antipaludéen, antiviral, antituberculeuse, inhibiteurs de néoplasme, analgésique, enzymatique, antineurotoxique et antipyrétique [71-73]. Les bases de Schiff peuvent avoir une large utilisation dans le domaine du traitement des eaux usées à cause de leur grande capacité de complexation de plusieurs métaux de transition, notamment les métaux lourds dans les effluents nocifs industriels et les éléments radioactifs dans les déchets nucléaires [74].

Ces dernières années, les bases de Schiff ont acquis beaucoup d'importance en tant qu'inhibiteurs de corrosion en raison de leur bonne activité d'inhibition, de leur faible coût, de leur facilité de synthèse, de leur rendement synthétique élevé et de leur nature écologique ou moins toxique. En raison de la présence d'un groupe imine dans leurs molécules, les bases de Schiff agissent comme des inhibiteurs de corrosion potentiels pour de nombreux métaux tels que l'acier doux, le cuivre, l'aluminium et le zinc dans différents milieux acides [75]. Il est intéressant de noter que la présence du groupe $-C = N-$ dans les bases de Schiff améliore considérablement leur capacité d'adsorption et donc leur efficacité d'inhibition de la corrosion [76].

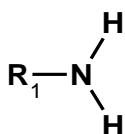
La capacité des bases de Schiff à inhiber est également due à la présence d'hétéroatomes et liaison π . Ils contiennent généralement des atomes d'azote et d'oxygène électronégatifs, un nuage d'électrons sur le cycle aromatique ainsi qu'une longue chaîne complexe en milieu aqueux acide. Certaines interactions spéciales entre les groupes fonctionnels des bases de Schiff et la surface du métal induites en raison de différences de structure chimique jouent un rôle dominant sur le comportement d'inhibition de la corrosion des bases de Schiff et leur permettent d'être des inhibiteurs de corrosion plus efficaces. Ces interactions sont dues à la présence de groupes $-C=N-$

dans la structure moléculaire, ainsi que la présence d'orbitales π^* inoccupées dans leurs molécules, qui permet le retour d'électrons des orbitales d du métal de transition et également la stabilisation de la liaison existante (métal/inhibiteur de corrosion). Les électrons non appariés et les atomes du cycle benzénique dans les bases de Schiff leurs permettent d'avoir plus d'un centre d'action d'adsorption chimique [77].

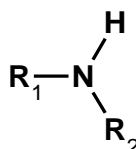
I.11.2. Les Amines

Les amines sont des produits chimiques de composés dérivés de l'ammoniac (NH_3) par remplacement alkyles (on a alors une amine aliphatique ou alkyl amine) ou aryles (on a une amine aromatique ou arylamine) pour un, deux, ou trois hydrogènes atomes.

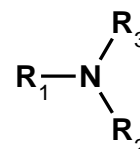
On distingue trois classes d'amines :



Amines primaires



amines secondaires



amines tertiaires

Schéma 2 : Les trois classes d'amines.

Si un atome d'azote est inclus dans un cycle, l'amine est dite « cyclique », si l'un des substituants R est un aryle, alors l'amine est dite « aromatique ». Ces composés peuvent avoir deux ou plusieurs fonctions amine, conduisant à une di- ou polyamine [78].

Les méthodes de préparation d'amines les plus courantes sont par réaction de substitution nucléophile, par réduction des composés nitro, par réduction des nitriles ou par amination réductrice. La réaction d'amination réductrice permet de synthétiser une amine d'une cétone ou un aldéhyde [79].

Les amines jouent un rôle important et diminuent la vitesse des réactions chimiques corrosives. La présence d'une paire isolée d'azote facilite l'adsorption, car la paire isolée peut être désossée sur la surface du métal selon le principe acide / base de Lewis classique. Parce que les amines contiennent de l'azote, elles sont considérées comme des bases dures et s'adsorbent donc mieux sur une surface métallique qui est considérée comme acide dur. Le fer et l'acier sont particulièrement bien adaptés pour être protégés par des inhibiteurs de corrosion à base d'amine

dans les milieux acides. Généralement les amines avec des densités d'électrons plus élevées sur leurs atomes d'azote se lient à la surface du métal et se sont des inhibiteurs de corrosion efficaces. Les amines cycliques sont souvent de meilleurs inhibiteurs de corrosion que les acyclicamines [80]. Les travaux de recherche existantes attestent que la plupart de ces composés agissent par un mécanisme d'adsorption spontanée selon le modèle de Langmuir et permettent d'obtenir de bons rendements en milieu acide.

Références

- [1] D. Landolt, Corrosion and surface chemistry of metals, CRC press, 2007.
- [2] R.W. Revie, Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering, John Wiley & Sons, 2008.
- [3] V.A. Goldade, L.S. Pinchuk, A.V. Makarevich, V.N. Kestelman, Plastics for corrosion inhibition, Springer Science & Business Media, 2005.
- [4] M. Murmu, S.K. Saha, N.C. Murmu, P. Banerjee, Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study, Corrosion Science, 146 (2019) 134-151.
- [5] C. Verma, H. Lgaz, D. Verma, E.E. Ebenso, I. Bahadur, M. Quraishi, Molecular dynamics and Monte Carlo simulations as powerful tools for study of interfacial adsorption behavior of corrosion inhibitors in aqueous phase: a review, Journal of Molecular Liquids, 260 (2018) 99-120.
- [6] K. Ansari, D.S. Chauhan, M. Quraishi, M.A. Mazumder, A. Singh, Chitosan Schiff base: an environmentally benign biological macromolecule as a new corrosion inhibitor for oil & gas industries, International journal of biological macromolecules, 144 (2020) 305-315.
- [7] V. Cicek, Cathodic protection: Industrial solutions for protecting against corrosion, John Wiley & Sons, 2013.
- [8] P.R. Roberge, P. Eng, Corrosion engineering, Principles and Practice, 1 (2005).
- [9] A. El-Sherik, Trends in oil and gas corrosion research and technologies: Production and transmission, Woodhead Publishing, 2017.
- [10] S.I. de, Veille normative avril 2020, Techniques de l'ingénieur Veille normative et réglementaire, base documentaire : TIP154WEB (2020).
- [11] P. Kofstad, Fundamental aspects of corrosion by hot gases, Materials Science and Engineering: A, 120 (1989) 25-29.
- [12] J. Stringer, Hot corrosion of high-temperature alloys, Annual Review of Materials Science, 7 (1977) 477-509.
- [13] D.J. Young, J. Zhang, Alloy corrosion by hot CO₂ gases, Jom, 70 (2018) 1493-1501.
- [14] S. Bensaada, Cours de corrosion, Livre en ligne.
- [15] E. Bardal, Corrosion and protection, Springer Science & Business Media, 2007.
- [16] R.G. Kelly, J.R. Scully, D. Shoesmith, R.G. Buchheit, Electrochemical techniques in corrosion science and engineering, CRC Press, 2002.

- [17] B. Hou, *The cost of corrosion in China*, Springer Nature, 2019.
- [18] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, E.E. Ebenso, Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 256 (2018) 565-573.
- [19] G. Palanisamy, *Corrosion inhibitors*, Intechopen London, 2019.
- [20] N. Perez, *Electrochemistry and corrosion science*, Springer, 2004.
- [21] S.A. El-Enin, A. Amin, Review of corrosion inhibitors for industrial applications, *Int J Eng Res Rev*, (2020) 127-145.
- [22] C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Ionic liquids as green corrosion inhibitors for industrial metals and alloys, *Green Chemistry*, (2018).
- [23] M. Daniyal, S. Akhtar, Corrosion assessment and control techniques for reinforced concrete structures: a review, *Journal of Building Pathology and Rehabilitation*, 5 (2020) 1-20.
- [24] M. Aliofkhazraei, *Developments in corrosion protection*, BoD–Books on Demand, 2014.
- [25] S. About, Green inhibitors to reduce the corrosion damage, in: *Corrosion*, IntechOpen, 2020.
- [26] A.H. Al-Moubaraki, I.B. Obot, Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook, *Journal of Saudi Chemical Society*, 25 (2021) 101370.
- [27] Z. Ahmad, *Principles of corrosion engineering and corrosion control*, Elsevier, 2006.
- [28] A. Mol, *Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals*, (2016).
- [29] O.S.I. Fayomi, P.A.L. Anawe, A. Daniyan, The impact of drugs as corrosion inhibitors on aluminum alloy in coastal-acidified medium, *Corrosion inhibitors, principles and recent applications*, 79 (2018).
- [30] R.W. Revie, *Uhlig's corrosion handbook*, John Wiley & Sons, 2011.
- [31] H.-S. Lee, V. Saraswathy, S.-J. Kwon, S. Karthick, Corrosion inhibitors for reinforced concrete: A review, *Corrosion inhibitors, principles and recent applications*, (2018) 95-120.
- [32] M. Taghavikish, N.K. Dutta, N. Roy Choudhury, Emerging corrosion inhibitors for interfacial coating, *Coatings*, 7 (2017) 217.
- [33] A.A. Olajire, Corrosion inhibition of offshore oil and gas production facilities using organic compound inhibitors-A review, *Journal of Molecular Liquids*, 248 (2017) 775-808.
- [34] C. Verma, J. Haque, M. Quraishi, E.E. Ebenso, Aqueous phase environmental friendly organic corrosion inhibitors derived from one step multicomponent reactions: a review, *Journal of Molecular Liquids*, 275 (2019) 18-40.

- [35] T. Harvey, F. Walsh, A. Nahlé, A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids, *Journal of Molecular Liquids*, 266 (2018) 160-175.
- [36] L. Sheir, R. Jarman, G. Burstein, *Corrosion: Metal/Environment Reactions*, Newnes-Butterworths Lond, 8 (1994) 3-8.
- [37] F. Constantin, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, in, INSA de Lyon; Universitatea din Pitești. Facultatea de Litere (România), 2011.
- [38] W. Zhang, H.-J. Li, M. Wang, L.-J. Wang, Q. Pan, X. Ji, Y. Qin, Y.-C. Wu, Tetrahydroacridines as corrosion inhibitor for X80 steel corrosion in simulated acidic oilfield water, *Journal of Molecular Liquids*, 293 (2019) 111478.
- [39] D.S. Chauhan, C. Verma, M. Quraishi, Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights, *Journal of Molecular Structure*, 1227 (2021) 129374.
- [40] D. Zinad, Q. Jawad, M. Hussain, A. Mahal, L. Mohamed, A. Al-Amiery, Adsorption, temperature and corrosion inhibition studies of a coumarin derivatives corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium: gravimetric and theoretical investigations, *Int. J. Corros. Scale Inhib*, 9 (2020) 134-151.
- [41] G. Tansuğ, T. Tüken, *Organic corrosion inhibitors and industrial applications*, (2016).
- [42] M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *Journal of hazardous materials*, 393 (2020) 122383.
- [43] R. Chauveau, Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption: détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz, in, Université de Lorraine, 2014.
- [44] J. Wang, X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere*, 258 (2020) 127279.
- [45] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Springer Science & Business Media, 2010.
- [46] I. Obot, M.M. Solomon, S.A. Umoren, R. Suleiman, M. Elanany, N.M. Alanazi, A.A. Sorour, Progress in the development of sour corrosion inhibitors: Past, present, and future perspectives, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 79 (2019) 1-18.
- [47] I. Bouali, Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés: synthèse, caractérisations et applications, in, Université de Lorraine; Université Caddi Ayyad, Marrakech (Maroc), 2018.
- [48] D.S. Chauhan, K.E. Mouaden, M. Quraishi, L. Bazzi, Aminotriazolethiol-functionalized chitosan as a macromolecule-based bioinspired corrosion inhibitor for surface protection of

stainless steel in 3.5% NaCl, *International journal of biological macromolecules*, 152 (2020) 234-241.

[49] K.E. Mouaden, D. Chauhan, M. Quraishi, L. Bazzi, Thiocarbohydrazide-crosslinked chitosan as a bioinspired corrosion inhibitor for protection of stainless steel in 3.5% NaCl, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15 (2020) 100213.

[50] M. Finšgar, J. Jackson, Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review, *Corrosion science*, 86 (2014) 17-41.

[51] I. Benmahammed, T. Douadi, S. Issaadi, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, Heterocyclic Schiff bases as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solution: hydrodynamic and synergetic effect, *Journal of Dispersion Science and Technology*, (2019).

[52] A. Chaouiki, H. Lgaz, R. Salghi, M. Chafiq, S.L. Gaonkar, K. Bhat, H. Oudda, I. Ali, I.-M. Chung, Inhibitory effect of a new isoniazid derivative as an effective inhibitor for mild steel corrosion in 1.0 M HCl: combined experimental and computational study, *Research on Chemical Intermediates*, 46 (2020) 2919-2950.

[53] Z. Rouifi, M. Rbaa, F. Benhiba, T. Laabaissi, H. Oudda, B. Lakhrissi, A. Guenbour, I. Warad, A. Zarrouk, Preparation and anti-corrosion activity of novel 8-hydroxyquinoline derivative for carbon steel corrosion in HCl molar: Computational and experimental analyses, *Journal of Molecular Liquids*, 307 (2020) 112923.

[54] J. Saranya, F. Benhiba, N. Anusuya, R. Subbiah, A. Zarrouk, S. Chitra, Experimental and computational approaches on the pyran derivatives for acid corrosion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603 (2020) 125231.

[55] M. Chafiq, A. Chaouiki, H. Lgaz, R. Salghi, S.L. Gaonkar, K.S. Bhat, R. Marzouki, I.H. Ali, M.I. Khan, H. Shimizu, Synthesis and corrosion inhibition evaluation of a new Schiff base hydrazone for mild steel corrosion in HCl medium: electrochemical, DFT, and molecular dynamics simulations studies, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 34 (2020) 1283-1314.

[56] T. Laabaissi, F. Benhiba, M. Missioui, Z. Rouifi, M. Rbaa, H. Oudda, Y. Ramli, A. Guenbour, I. Warad, A. Zarrouk, Coupling of chemical, electrochemical and theoretical approach to study the corrosion inhibition of mild steel by new quinoxaline compounds in 1 M HCl, *Heliyon*, 6 (2020) e03939.

[57] A. Chaouiki, M. Chafiq, M. Rbaa, H. Lgaz, R. Salghi, B. Lakhrissi, I.H. Ali, S. Masroor, Y. Cho, New 8-Hydroxyquinoline-Bearing Quinoxaline Derivatives as Effective Corrosion Inhibitors for Mild Steel in HCl: Electrochemical and Computational Investigations, *Coatings*, 10 (2020) 811.

- [58] W. Zhang, Y. Liu, Y. Zhang, L.-J. Wang, Y.-C. Wu, H.-J. Li, 9-Substituted acridines as effective corrosion inhibitors for mild steel: electrochemical, surface morphology, and computational studies, *New Journal of Chemistry*, 44 (2020) 6464-6474.
- [59] S. El Arrouji, K. Karrouchi, A. Berisha, K.I. Alaoui, I. Warad, Z. Rais, S. Radi, M. Taleb, A. Zarrouk, New pyrazole derivatives as effective corrosion inhibitors on steel-electrolyte interface in 1 M HCl: Electrochemical, surface morphological (SEM) and computational analysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 604 (2020) 125325.
- [60] P. Singh, D. Chauhan, S. Chauhan, G. Singh, M. Quraishi, Chemically modified expired Dapsone drug as environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid useful for industrial pickling process, *Journal of Molecular Liquids*, 286 (2019) 110903.
- [61] M. Talari, S.M. Nezhad, S.J. Alavi, M. Mohtashamipour, A. Davoodi, S. Hosseinpour, Experimental and computational chemistry studies of two imidazole-based compounds as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution, *Journal of Molecular Liquids*, 286 (2019) 110915.
- [62] R. Farahati, A. Ghaffarinejad, S.M. Mousavi-Khoshdel, J. Rezaia, H. Behzadi, A. Shockravi, Synthesis and potential applications of some thiazoles as corrosion inhibitor of copper in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies, *Progress in Organic Coatings*, 132 (2019) 417-428.
- [63] P. Shaw, I. Obot, M. Yadav, Functionalized 2-hydrazinobenzothiazole with carbohydrates as a corrosion inhibitor: electrochemical, XPS, DFT and Monte Carlo simulation studies, *Materials Chemistry Frontiers*, 3 (2019) 931-940.
- [64] M.M. Solomon, S.A. Umoren, M.A. Quraishi, M. Salman, Myristic acid based imidazoline derivative as effective corrosion inhibitor for steel in 15% HCl medium, *Journal of colloid and interface science*, 551 (2019) 47-60.
- [65] A. Suhasaria, M. Murmu, S. Satpati, P. Banerjee, D. Sukul, Bis-benzothiazoles as efficient corrosion inhibitors for mild steel in aqueous HCl: molecular structure-reactivity correlation study, *Journal of Molecular Liquids*, 313 (2020) 113537.
- [66] D. Shevtsov, K.S. Shikhaliev, N. Stolpovskaya, A. Kruzhilin, A.Y. Potapov, I. Zartsyn, O. Kozaderov, D. Lyapun, C. Prabhakar, A. Tripathi, 3-Alkyl-5-amino-1, 2, 4-triazoles synthesized from the fatty acids of sunflower oil processing waste as corrosion inhibitors for copper in chloride environments, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 9 (2020) 726-744.
- [67] T.T. Tidwell, Hugo (Ugo) Schiff, Schiff bases, and a century of β -lactam synthesis, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 1016-1020.

- [68] W. Qin, S. Long, M. Panunzio, S. Biondi, Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool, *Molecules*, 18 (2013) 12264-12289.
- [69] M. Mesbah, Synthèse Caractérisation et Application Biologique de Nouveaux Ligands Bases de Schiff et Leurs Complexes métalliques, in, 2018.
- [70] B. Youcef, Synthèse et Caractérisation Physicochimique de Bases de Schiff: Application dans la Protection Contre la Corrosion des Armatures du Béton, in, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2019.
- [71] S. Kumar, D.N. Dhar, P. Saxena, Applications of metal complexes of Schiff bases-A review, (2009).
- [72] R. Jayakumar, N. Ananthi, Promising Antibacterial Activity of Simple Schiff Bases, *Organic & Medicinal Chemistry International Journal*, 5 (2018) 78-85.
- [73] M. Kazemnejadi, A. Shakeri, M. Mohammadi, M. Tabefam, Direct preparation of oximes and Schiff bases by oxidation of primary benzylic or allylic alcohols in the presence of primary amines using Mn (III) complex of polysalicylaldehyde as an efficient and selective heterogeneous catalyst by molecular oxygen, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 14 (2017) 1917-1933.
- [74] F. Sebti, Synthèse caractérisation et activités biologiques d'un ligand chélateur des ions métalliques, in, 2018.
- [75] P. Shetty, Schiff bases: An overview of their corrosion inhibition activity in acid media against mild steel, *Chemical Engineering Communications*, 207 (2020) 985-1029.
- [76] R. Nathiya, S. Perumal, M. Moorthy, V. Murugesan, R. Rangappan, V. Raj, Synthesis, characterization and inhibition performance of schiff bases for aluminium corrosion in 1 MH 2 SO 4 solution, *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 6 (2020) 1-15.
- [77] A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A. Rezvanian, Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors, *Arabian journal of Chemistry*, 13 (2020) 481-544.
- [78] P. Krausz, Mini manuel de chimie organique, (2008).
- [79] E. Chelain, N. Lubin-Germain, J. Uziel, Maxi fiches de Chimie organique-3e édition, Dunod, 2015.
- [80] S.A. Lawrence, Amines: synthesis, properties and applications, Cambridge University Press, 2004.

Chapitre II

*Conditions et techniques expérimentales et
théoriques d'étude*

II.1. Introduction

Dans cette partie de ce manuscrit, un exposé de l'ensemble des techniques expérimentales et théoriques utilisées ainsi que les matériaux, la solution électrolytique ainsi que le dispositif et les conditions expérimentales de la réalisation des tests de corrosion sera présenté.

- Les techniques d'études chimiques permettent la synthèse et d'identifier les molécules organiques synthétisées ;
- Les méthodes d'analyses électrochimiques utilisées pour étudier l'interface électrodes/électrolytes ;
- Les techniques d'analyse de surface utilisées pour déterminer la composition du matériau et l'état de surface de l'acier étudié. Ces techniques permettent d'apporter des informations complémentaires et de confirmer les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques.
- Les méthodes théoriques permettent d'explorer les performances et le mécanisme d'inhibition et déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice.

II.2. Matériaux utilisés

Les tests de corrosion sont réalisés sur deux types d'acier, doux et inoxydable 316L. Afin de confirmer la composition chimique déclarée par le fabricant de ces deux aciers, des analyses ont été réalisées à l'Institut des matériaux de Nantes (IMN, France) à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM 5800LV équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) SAMx IDFix (SDD). La composition chimique exprimée en % massique ainsi que les spectres sont reportés dans le **Tableau II.1** et **Figure II.1**.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier doux et l'acier 316L.

Elément (%) massique	Cr	Ni	Mo	Si	C	P	Mn	Al	Fe
Acier Doux				≤ 0,31	≤ 0,38	≤0,09	≤0,05	≤0,01	balance
Acier Inox	17,49	8,94	2,05	1,2	≤0,05				balance

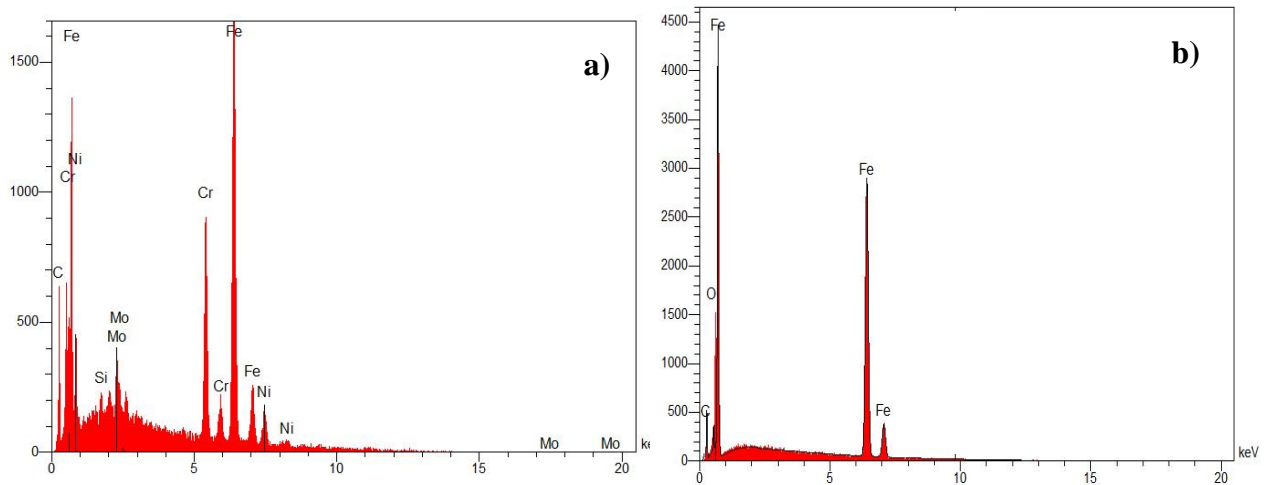


Figure II.1 : Spectre EDX de l'acier a) 316L et b) doux.

La composition chimique des deux aciers est analysée aussi en utilisant un spectromètre d'émission optique. La Spectrométrie à Emission Optique (OES en Anglais) consiste à appliquer de l'énergie électrique sous la forme d'un arc (dans l'air) ou d'étincelle (sous argon) générée entre une électrode et un échantillon de métal, les atomes vaporisés étant alors amenés à un état de haute énergie dans un « plasma de décharge ». Ces atomes et ions excités dans le plasma de décharge créent un spectre d'émission spécifique à chaque élément. Ainsi, un seul élément génère de nombreuses lignes spectrales d'émission caractéristiques. Les longueurs d'onde émises sont caractéristiques de l'élément chimique. Par conséquent, on peut dire que la lumière générée par la décharge est une combinaison des raies spectrales générées par les éléments présents dans l'échantillon. L'intensité de chaque spectre d'émission dépend de la concentration de l'élément dans l'échantillon. Le calcul de la concentration de chaque élément est basé sur la comparaison des résultats avec un ensemble d'échantillons d'étalonnage précédemment mesurés.

Ces tests ont été réalisés au laboratoire d'analyse du complexe sidérurgique de Bellara de l'Algerian Qatari Steel (AQS) en utilisant un spectromètre d'émission optique S9 Atlantis de GNR industries (**Figure II.2**).



Figure II.2. a) Spectromètre d'émission optique, b) placement d'échantillon dans le spectromètre.

La composition chimique exprimée en % massique est reportée dans le **Tableau II.2**

Tableau II.2 : Composition chimique de l'acier doux et l'acier 316L.

Elément (%) massique	Cr	Ni	Mo	Si	C	P	Mn	Al	Fe
Acier Doux	≤0,013	≤0,015	≤0,001	≤0,004	≤0,07	≤0,01	≤0,33	≤0,003	balance
Acier Inox	17,15	11,84	2,1	1,04	≤0,045	≤0,064	2,405	1,013	balance

II.3. Préparation de la solution électrolytique d'étude

Dans cette étude, nous avons utilisé comme milieu corrosives une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Cette solution agressive d'acide chlorhydrique (1M) a été préparée à partir de la solution commerciale HCl à 37 % acheté auprès de Merck KGaA Corporation, Darmstadt, Allemagne.

II.4. Techniques d'identification des composés organiques

II.4.1. Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La spectroscopie RMN est un outil indispensable pour toutes les branches de la chimie, la physique, la biologie et même la médecine. En décembre 1945 et en janvier 1946, deux groupes de physiciens du Bloch et Purcell travaillant indépendamment aux États-Unis ont réussi pour la première fois à observer le phénomène de la RMN dans les solides et les liquides et ont donné naissance les bases du développement d'une nouvelle branche de la science. RMN est un outil

d'analyse puissant et théoriquement complexe qui permet d'étudier des composés moléculaires. Elle permet d'obtenir des informations précises sur la formule développée, la stéréochimie et, dans certains cas, sur la conformation préférée des molécules et même sur l'identité des composés étudiés. La base physique de la spectroscopie RMN repose sur les propriétés magnétiques des noyaux atomiques. L'interaction du moment magnétique nucléaire avec un champ magnétique externe, B_0 , conduit, selon les règles de la mécanique quantique, à un diagramme de niveau d'énergie nucléaire, car l'énergie magnétique du noyau est limitée à certaines valeurs discrètes E_i , appelées valeurs propres. Les états propres, associés aux valeurs propres, sont les seuls états dans lesquels une particule élémentaire peut exister. Ils sont aussi appelés états stationnaires. Grâce à un émetteur radiofréquence (RF), les transitions entre ces états peuvent être stimulées. L'absorption d'énergie est ensuite détectée dans un récepteur RF et enregistrée sous la forme d'une ligne spectrale, appelée signal de résonance [1, 2]. RMN est une technique expérimentale qui consiste à perturber l'aimantation macroscopique résultant de l'alignement partiel des moments magnétiques nucléaires (^1H , ^7Li , ^{13}C , ^{29}Si ...) dans un champ magnétique intense à l'aide de champs radiofréquences (Figure II.3).

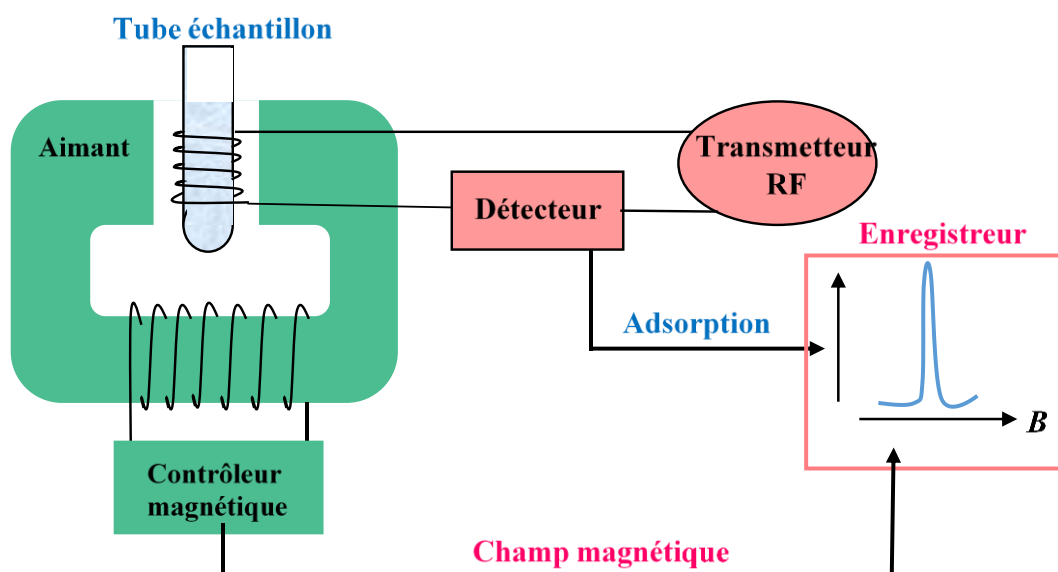


Figure II.3 : Principe de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

II.4.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes spectroscopiques les plus utilisées pour la caractérisation des molécules organiques, l'identification de composés et la mesure de

concentrations dans de nombreux échantillons. Le succès de cette technique repose sur la rapidité de caractérisation et la sensibilité des molécules existantes.

Les études infrarouges analytiques sont basées sur l'absorption (ou la réflexion) du rayonnement électromagnétique compris entre 1 et 1000 nm. Cette gamme spectrale est subdivisée en trois zones plus petites, l'infrarouge proche (IR proche, 1 à 2.5 nm), l'infrarouge moyen (IR moyen, 2.5 à 25 nm) et l'infrarouge lointain (au-delà de 25 nm).

Bien que l'IR proche soit peu absorbant, il est considéré par les laboratoires de contrôle de la qualité comme une méthode importante pour les applications quantitatives. En revanche, la région IR moyen fournit plus d'informations sur les structures des composés et par conséquent, elle est très utilisée comme procédure d'identification de composés organiques pour laquelle elle reste une forme de prise d'empreinte de groupe fonctionnel. L'IR lointain nécessite l'utilisation de matériaux et de sources optiques spécialisés.

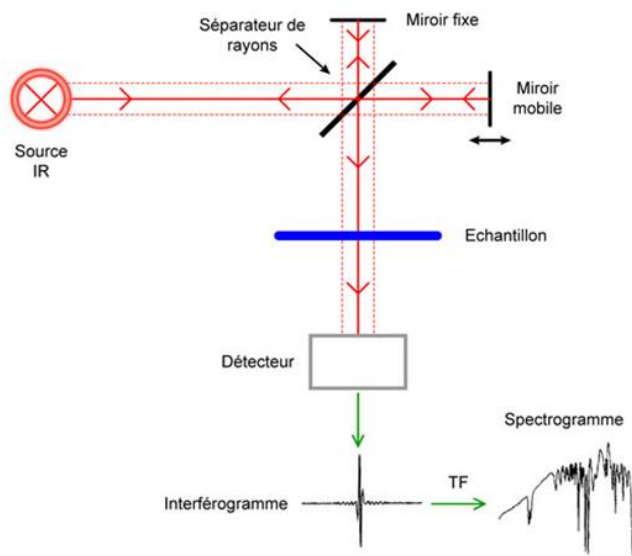


Figure II.4 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Pour effectuer ces analyses, il existe une gamme complète d'instruments allant des spectromètres à transformée de Fourier à une multiplicité d'analyseurs de types dispersifs ou non dispersifs, spécialisés dans la mesure de composés prédéfinis ou permettant des analyses en continu. Sur les lignes de production. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier offre de nombreuses possibilités pour le traitement des spectres et a des applications pour l'analyse de microéchantillons structurés (microanalyse infrarouge) [2].

II.4.3. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une méthode d'analyse très ancienne qui a fait ses preuves dans la pratique. Le terme « chromatographie sur couche mince », introduit par E. Stahl en 1956, désigne un procédé de séparation chromatographique dans lequel la phase stationnaire est constituée d'une couche mince appliquée sur un substrat solide ou « support », elle est basée essentiellement sur des phénomènes d'adsorption et sur le principe de la capillarité, elle est constitué d'une phase mobile (solvant ou un mélange de celui-ci) et d'une phase stationnaire (l'oxyde d'aluminium, le gel de silice ou la cellulose) [3, 4].

Avec ses avantages de simplicité, d'économie, de facilité d'utilisation et le besoin de seulement de petites quantités de solvant, la chromatographie en couche mince (CCM) est largement utilisée dans divers domaines (médicaments, chimie clinique, chimie médico-légale et biochimie, cosmétologie, environnementale,..etc.) pour séparer ou purifier des mélanges de composés chimiques et biologiques [3, 5].

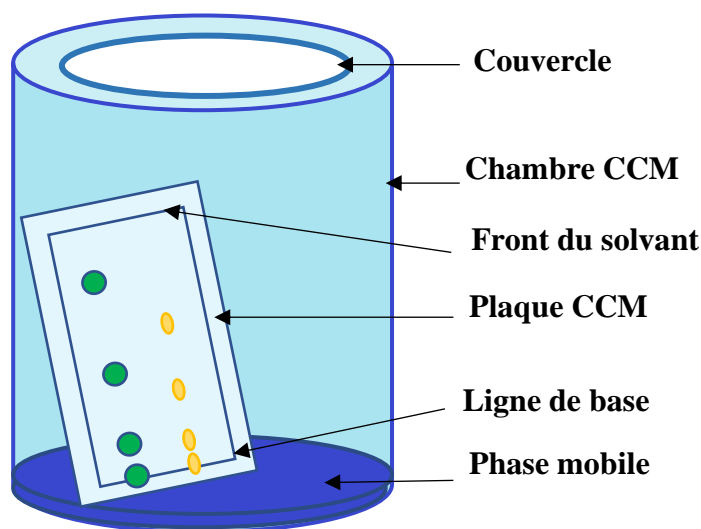


Figure II.5 : Représentation schématique de la chambre CCM.

II.5. Techniques expérimentales d'étude de la corrosion

II.5.1. Montage expérimental et cellule électrochimique

Toutes les études électrochimiques ont été réalisées au sein du laboratoire pédagogique du département chimie et au Laboratoire Interaction-Matériaux et environnement (LIME) de l'université de Jijel.

Les mesures électrochimiques sont réalisées en utilisant un potentiostat de marque Solartron 1287, piloté par un ordinateur en utilisant le logiciel d'acquisition de données électrochimiques CorrWare® et le logiciel de visualisation CView® fournie par la même société américaine Scribner Associates Inc (<http://www.scribner.com/software/>). Ces deux logiciels sont utilisés pour collecter, afficher et analyser tous les types de données électrochimiques. Pour les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique, le Solartron 1287 est couplé à un analyseur de fréquence, Solartron 1260, piloté par le même ordinateur en utilisant le logiciel Zplot® commercialisé par la société Scribner Associates Inc et qui fonctionne dans une gamme de fréquence de 10^{-3} Hz- 10^6 Hz. Le logiciel ZView® est utilisé pour tracer les diagrammes de Nyquist et de bode ainsi qu'à la modélisation des données expérimentales obtenues en utilisant le circuit électrique équivalent.

Les tests électrochimiques ont été menés dans une cellule à double paroi d'une capacité de 100 ml. Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée. Cette cellule est équipée d'un montage à trois électrodes à savoir (**Figure II.6**) :

- Une électrode de travail (ET) d'acier doux ou inoxydable.
- Une contre électrode (électrode auxiliaire) en platine (CE).
- Une électrode de référence au calomel saturé Hg/Hg₂Cl₂/KCl (ECS).

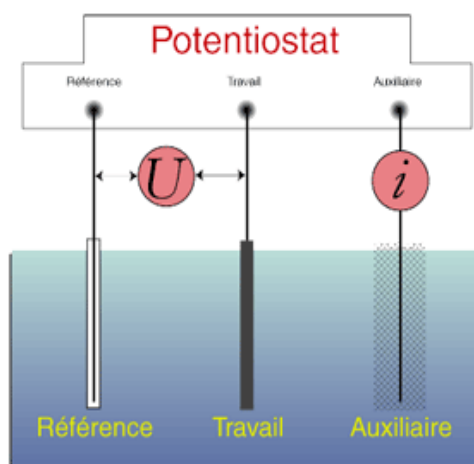


Figure II.6 : Dispositif expérimentale et cellule électrochimique de mesure avec un montage à trois électrodes.

II.5.2. Préparation des échantillons

Smith et al ont affirmé que la préparation de la surface des échantillons métalliques affecte légèrement la vitesse de corrosion. Barmatov et al ont souligné que la texture de surface et la rugosité des échantillons métalliques peuvent affecter la vitesse de corrosion et la formation de piqûres, où la contrainte de surface joue un rôle important. Les auteurs ont démontré que la préparation des échantillons par polissage est la meilleure procédure [6].

Pour mesurer facilement les paramètres de corrosion, une seule surface a été exposée au milieu corrosif comme surface de travail où l'électrode de travail (ET) avait la forme d'un cylindre, et la méthode de préparation est la suivante :

L'échantillon d'acier d'une surface exposée de 1,3-1,8 cm² ont été connectés à des fils de cuivre. Ensuite, l'échantillon à l'exception de la surface de travail a été placé dans une résine époxy (poudre CitoFix) achetée chez Struers SARL, France.

Avant les expériences, la surface des électrodes de travail a été abrasée mécaniquement avec les papiers SiC (grains 500 à 1200) à l'aide d'une polisseuse (Struers, Labopol-5), jusqu'à l'obtention d'une surface semblable à un miroir afin de nettoyer les différents dépôts qui se forment sur la surface et pour qu'elle soit planes et plus uniformes et assurer une reproductibilité des résultats et de réaliser les tests électrochimiques dans les mêmes conditions.

Après polissage, les surfaces de travail ont été lavées abondamment à l'eau pour éliminer toute poudre restante et ont été dégraissées à l'éthanol sous ultrasons. Par la suite, le matériau a été séchée à l'air à température ambiante.



Figure II.7 : Photographie des électrodes de travail et les moyens de polissage et nettoyage.

II.5.3. Méthodes d'analyses électrochimiques

Les techniques électrochimiques sont utilisées afin de caractériser l'adsorption des molécules organiques sur la surface des aciers à protéger en surveillant la modification de l'interface entre un métal et son environnement. Ces techniques sont utilisées pour définir les facteurs de base influençant la corrosion, tels que les paramètres thermodynamiques et cinétiques, les caractéristiques anodiques et cathodiques, le potentiel de corrosion dans notre milieu acide de référence et la tendance à la passivation [7, 8]. Ces méthodes peuvent être classées en deux groupes différents :

II.5.3.1. Techniques stationnaires

Les méthodes stationnaires permettent l'étude des systèmes en équilibre approximativement thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

II.5.3.1.1. Mesure du potentiel de corrosion en circuit ouvert (Chronopotentiometrie)

Le potentiel de circuit ouvert (OCP pour Open circuit Potential) également désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte. L'OCP est le potentiel d'équilibre obtenu entre l'échantillon métallique (électrode de travail) et le milieu de travail (milieu acide dans notre cas) et est mesuré à l'aide d'une électrode de référence. Ce potentiel d'équilibre est mesuré lorsque le circuit est ouvert, ce qui signifie qu'aucun courant ne circule et qu'aucune tension externe n'est appliquée. Par conséquent, l'OCP décrit le comportement réel de la corrosion lorsqu'un composant se trouve dans un environnement corrosif, et il peut être considéré comme une mesure de condition in vivo.

L'OCP indique également le type d'inhibiteur (anode, cathode ou mixte), selon le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré sans l'inhibiteur. Cette mesure permet aussi de déterminer la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'équilibre est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps.

II.5.3.1.2. Courbes stationnaires Intensité-Potentiel (Courbes de polarisation)

Les courbes courant-tension ou de polarisation consistent à faire varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail généralement du côté cathodique vers le côté anodique et d'enregistrer le courant résultant. L'allure de la courbe obtenue peut donc être exploitée pour nous informer sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu et d'identifier les paramètres électrochimiques importants tels que la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel, la résistance de polarisation (R_p) ainsi que la vitesse de corrosion.

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques I_{corr} et E_{corr} , la représentation logarithmique de la densité de courant est préférable (méthode de Tafel) car elle permet de mettre en évidence la présence d'une relation linéaire entre $\text{Log}|i|$ et le potentiel. En fait, la relation entre le courant de corrosion et le potentiel est donnée par la formule simplifiée de l'équation de Butler-Volmer.

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left[\exp\left((1 - \alpha_c) \frac{nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\alpha_c \frac{nF}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{II.1})$$

Où :

I_a et I_c : sont les densités des courants partiels anodique et cathodique.

I_{corr} : densité de courant de corrosion.

F : la constante de Faraday.

R : la constante universelle des gaz parfait.

T : la température absolue.

α_c : le coefficient de transfert de charge cathodique.

n : le nombre d'électrons transférés.

η : la surtension d'électrode ($\eta = \Delta E = E - E_{corr}$).

On définit les coefficients de Tafel anodique (β_a) et cathodique (β_c) comme suit :

$$\beta_a = \frac{RT}{(1 - \alpha_c) nF} \quad (\text{II.2})$$

$$\beta_c = \frac{RT}{\alpha_c nF} \quad (\text{II.3})$$

La relation (II.1) devient :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{1}{\beta_a} \eta\right) - \exp\left(-\frac{1}{\beta_c} \eta\right) \right] \quad (\text{II.4})$$

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer. On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond $\eta > 0$ ($E > E_{corr}$), l'équation II.4 devient :

$$I \approx I_a = I_{corr} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (\text{II.5})$$

L'équation de droite de Tafel pour la branche anodique donc est :

$$\text{Ln} I = \text{Ln} I_{corr} + \frac{1}{\beta_a} \eta \quad (\text{II.6})$$

La pente de droite de Tafel anodique est égale :

$$b_a = \frac{1}{\beta_a} \quad (\text{II.7})$$

On appelle domaine de Tafel cathodique le domaine de potentiel qui correspond $\eta < 0$ ($E \ll E_{corr}$), l'équation II.4 devient :

$$I \approx I_c = -I_{corr} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{II.8})$$

L'équation de droite de Tafel cathodique :

$$\text{Ln} |I| = \text{Ln} I_{corr} - \frac{1}{\beta_c} \eta \quad (\text{II.9})$$

La pente de droite de Tafel cathodique est égale :

$$b_c = -\frac{1}{\beta_c} \quad (\text{II.10})$$

L'extrapolation des droites de Tafel fournit le courant et le potentiel de corrosion I_{corr} et E_{corr} (**Figure II.8**). Au potentiel de corrosion $\eta = 0$ ($E = E_{corr}$), le courant $I = I_{corr}$ et la vitesse de corrosion est obtenue en utilisant l'équation suivante :

$$V = \frac{I_{corr}}{nFA} \quad (II.11)$$

Où A : la surface de l'échantillon

Et la résistance de transfert de charge est :

$$R_{tc} = \frac{RT}{FI_{corr}} \quad (II.12)$$

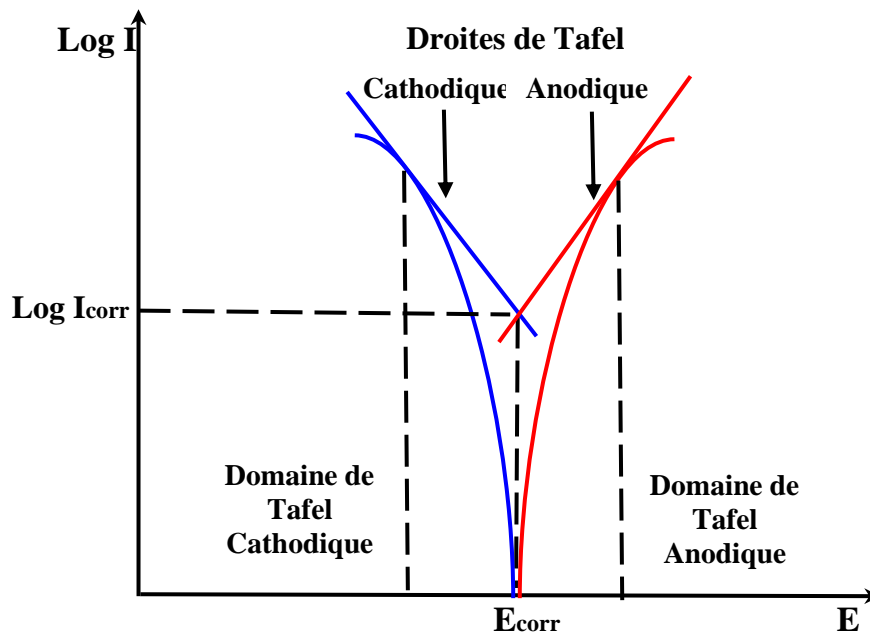


Figure II.8 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

A partir des courbes courant-potentiel ($E=f(I)$), on peut déterminer la résistance de polarisation au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à ± 20 mV (**Figure II.9**). La résistance de polarisation est donc la pente ($\Delta E/\Delta I$) de la courbe de polarisation.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donc définie comme suit :

$$\eta\% = \left(\frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \right) \times 100 \quad (II.13)$$

Où I_{corr} et $I_{corr(inh)}$ sont les valeurs de densité du courant sans et avec addition de l'inhibiteur, respectivement, déterminées par l'exploitation des droites de *Tafel*.

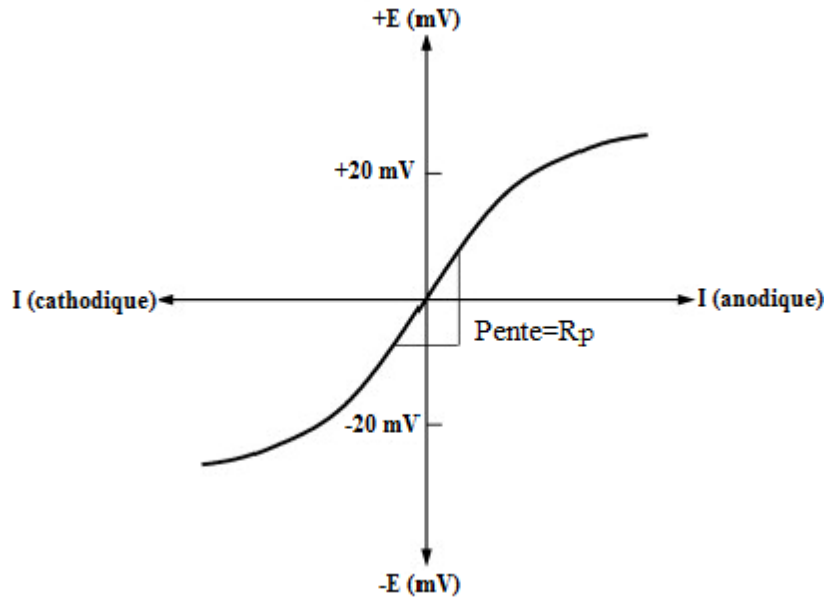


Figure II.9 : Détermination de la résistance de polarisation.

Ces techniques électrochimiques stationnaires restent insuffisantes pour caractériser des phénomènes complexes incluant de multiples étapes réactionnelles avec des cinétiques différentes comme le cas des inhibiteurs de corrosion. De plus, la plupart de ces méthodes sont malheureusement destructives. Pour cela, l'utilisation des techniques transitoires est complémentaire dans le cas de notre étude.

II.5.3.2. Technique transitoire : Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les méthodes électrochimiques transitoires aident à étudier les mécanismes de corrosion et de protection des métaux. Certains d'entre elles, notamment la méthode de spectroscopie d'impédance, sert également à déterminer la vitesse de corrosion. Contrairement aux méthodes stationnaires, les méthodes transitoires permettent de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation où chacune de ces phénomènes se manifeste dans un domaine de fréquence distinct. Par exemple, les réactions à l'interface (adsorption, transfert de charges) sont souvent plus rapides que les phénomènes de transport en solution [9, 10].

Cette technique a été utilisée et introduit dans le domaine de la recherche par I. Epelboin (1916-1980) et son groupe de recherche à Paris, depuis les années 1960, dans le but d'étudier les processus se produisant à l'interface des électrodes. Elle est l'une des techniques les plus utilisées dans le domaine de la corrosion et des revêtements. La SIE est une méthode non destructive qui

permet d'étudier l'interface électrode/électrolyte ainsi de recueillir des informations relatives à la cinétique du système étudié.

La SIE consiste à imposer à un potentiel constant E_0 , une perturbation sinusoïdale de faible amplitude constante et de fréquence f variable (pour impulsion $\omega = 2\pi f$) au système étudié et à analyser la réponse en courant du système (**Figure II.10**). Cette technique permet de la différenciation de réaction des phénomènes basés sur leur relaxation temps, où seulement rapides les processus sont caractérisés par haute fréquence. Lorsque la fréquence appliquée diminue, la contribution des phases plus lentes apparaîtra, comme le phénomène de transport ou de diffusion dans la solution.

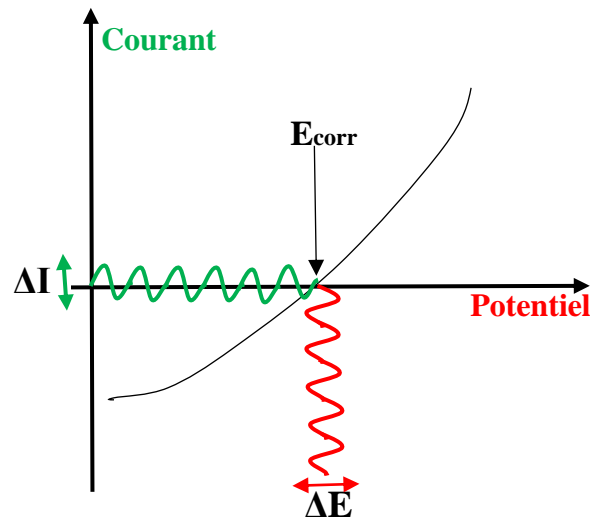


Figure II.10 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire à E_{corr} .

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ d'un système est le rapport entre la tension alternative appliquée ($E(\omega) = E_0 \exp(j\omega t)$) et le courant résultant déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel ($I(\omega) = I_0 \exp(j(\omega t + \varphi))$). E_0 et I_0 sont l'amplitude de la tension et du courant, respectivement. j le nombre complexe défini par $j^2 = -1$. $Z(\omega)$ étant un nombre complexe, il peut s'écrire de la manière suivante :

$$Z(\omega) = Z_r + jZ_i \quad (\text{II.14})$$

Où Z_r et Z_i sont la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance $Z(\omega)$. Le mode de représentation associé à ce formalisme, c'est-à-dire $-Z_i = f(Z_r)$ est appelé diagramme de

Nyquist pour les électrochimistes. Pour chaque pulsation ω , seule l'extrémité du vecteur $\vec{Z}(\omega)$ est représentée et l'ensemble des points décrivent une courbe caractéristique du système étudié (**Figure II-11a**). La représentation de Bode (**Figure II-11b**) est aussi utilisée et dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique.

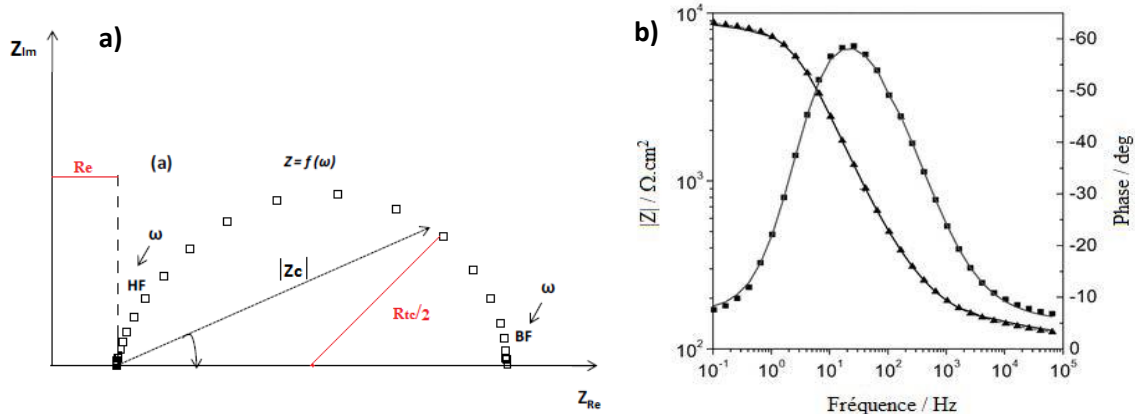


Figure II.11 : Représentation de l'impédance électrochimique en mode de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique présente plusieurs avantages couplés à celle du tracé des courbes stationnaires $I = f(E)$. Elle permet, d'une part, de déterminer avec précision la vitesse de corrosion même lorsque le métal est protégé par une couche protectrice, et d'autre part, une étude détaillée du mécanisme d'action de l'inhibiteur et la détermination du taux d'inhibition. Cela permet l'identification des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration...etc) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrode/électrolyte [11].

L'interprétation des mesures de la SIE est basée sur la modélisation des courbes expérimentales obtenus avec des circuits électriques équivalents composés d'éléments passifs. Chaque composant utilisé est connecté soit en série, soit en parallèle et doit alors représenter un phénomène physique particulier. Dans la solution du travail, on observe une variation du potentiel associée à une chute ohmique. Cette chute ohmique est observée en haute fréquence comme étant la résistance d'électrolyte R_e . A l'interface acier/électrolyte apparaît alors une zone contenant une séparation de charges appelée « double couche » qui se comporte alors comme un condensateur électrique représentée par une capacité dite de double couche, notée C_{dc} et ayant une valeur de

l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. On ajoute à cette capacité une résistance de transfert de charge (R_{tc}) dans le cas où la cinétique de la réaction est limitée uniquement par le transfert de charge. On pratique, on utilise à la place de la capacité une CPE pour Constant Phase Element afin de tenir en compte les inhomogénéités de la surface de l'électrode de travail (présence d'impuretés, rugosité de surface, formation de produits de la corrosion, ou revêtements organiques). Le comportement en régime dynamique de cette réaction est équivalent au circuit électrique de de la **Figure II.12**.

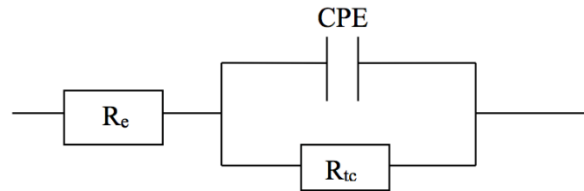


Figure II.12 : Circuit équivalent d'une interface électrochimique simple.

L'impédance de l'interface électrochimique $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être représenté :

$$Z(\omega) = Z_r + jZ_i \quad (\text{II.15})$$

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + jR\omega C} \quad (\text{II.16})$$

Les parties réelles Z_r et imaginaires Z_i de l'impédance vaut donc :

$$Z_r = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + (R_{tc}\omega C)^2} \quad (\text{II.17})$$

$$Z_i = -\frac{R_{tc}^2 \omega C}{1 + (R_{tc}\omega C)^2} \quad (\text{II.18})$$

L'impédance décrit un demi-cercle de rayon $R_{tc}/2$, dont le centre se situe sur l'axe des réels, à une distance $R_e + 1/2R_{tc}$ de l'origine avec une équation :

$$\left(Z_r - \frac{R_{tc}}{2}\right)^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_{tc}}{2}\right)^2 \quad (\text{II.19})$$

II.5.4. Les techniques d'analyse de surface

Dans ce travail les analyses de surface ont été utilisées en combinaison avec les mesures électrochimiques afin de vérifier tout changement de comportement électrochimique de l'acier

induit par la présence des inhibiteurs organiques et aussi afin de déterminer la composition des deux types d'acier utilisé dans cette étude.

II.5.4.1. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDXS, abréviation de l'anglais « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy») est une technique d'analyse élémentaire basée sur la génération de rayons X caractéristiques dans les atomes de l'échantillon par les électrons du faisceau incident qui révèlent la présence d'éléments présents dans les échantillons. Après l'impact avec les atomes, deux événements physiques fondamentaux se produisent : une diffusion élastique et une diffusion inélastique.

Le système de détection EDX exécute un affichage simultané de tous les rayons X d'énergie moyenne (1 à 20 keV) collectés pendant toute période d'analyse individuelle et l'énergie des rayons X est reproduite sous forme de spectre, qui est un histogramme du nombre de compte dans l'énergie des rayons X. Le spectre contient à la fois des informations semi-qualitatives et semi-quantitatives. La position d'un pic dans le spectre, son énergie, identifie l'élément ; la zone sous le pic est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément dans la zone irradiée donc, L'EDX peut fournir des informations qualitatives sur l'élément et sa distribution spatiale au sein de l'échantillon. La technique EDX peut être considéré comme un outil utile dans tous les travaux nécessitant la détermination d'éléments [12, 13].

II.5.4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou « Scanning Electron Microscopy, SEM » est l'une des techniques d'analyse de surface la plus polyvalente et disponible qui permet l'imagerie de la surface d'un échantillon et l'analyse de la morphologie de la microstructure. Cette technique utilise l'interaction entre les électrons et l'échantillon pour la génération d'images topologiques avec un grossissement plus élevé que le microscope optique. La microscopie électronique a permis aux chercheurs d'observer la matière avec des détails plus fins, au-delà des capacités de l'œil nu. Le MEB est souvent utilisé en science des matériaux pour élucider la structure microscopique ou différencier plusieurs phases les unes des autres [14, 15].

En principe un faisceau d'électrons primaires d'un diamètre compris entre 5 et 20 nm et d'une gamme d'énergie de quelques keV à 50 keV est focalisé sur l'échantillon. Le faisceau balaie la

surface à étudier par le système de déflexion (**Figure II.13**). Les électrons émis par l'échantillon sont détectés par un scintillateur couplé à un tube photomultiplicateur. Le signal obtenu est amplifié et utilisé pour moduler l'intensité du faisceau de l'oscilloscope, et son balayage est synchronisé avec celui du faisceau principal. Par conséquent, chaque point de la zone de balayage sur l'échantillon correspond à un point sur l'écran d'affichage. Le grossissement est obtenu en modifiant la taille de la zone de numérisation. Le contraste de l'image observée provient principalement de la différence de relief existant sur l'échantillon [16].

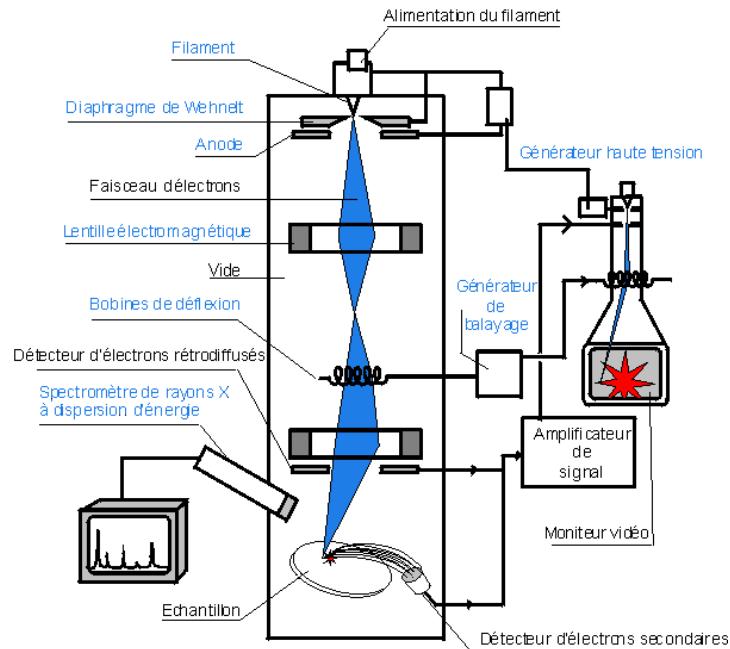


Figure II.13 : Principe de microscopie Electronique à Balayage (MEB) [17]

II.6. Techniques de calcul théoriques

L'évaluation des performances d'inhibition est principalement réalisée de manière expérimentale, comme la polarisation potentiodynamique électrochimique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et l'analyse de surface par microscopie électronique à balayage. Cependant, ces méthodes expérimentales sont coûteuses et nécessitent souvent des dispositifs expérimentaux complexes. Ils sont souvent déficients pour élucider les mécanismes d'inhibition. Avec l'amélioration du matériel et des logiciels informatiques, la simulation par ordinateur est devenue un outil puissant et indispensable de nos jours afin d'étudier des systèmes plus complexes [18].

Plusieurs méthodes de chimie quantique et techniques de modélisation moléculaire ont été développées pour corrélérer l'efficacité d'inhibition des inhibiteurs de corrosion avec leurs propriétés moléculaires, parmi ces méthodes on s'intéresse particulièrement à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory), c'est une méthode de structure électronique et un outil théorique pour corrélérer l'efficacité de l'inhibition et les propriétés électroniques/structures moléculaires des composés organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Elle donne des valeurs de paramètres exactes, fondamentales et vitales pour des molécules même extrêmement complexes à faible coût [19, 20].

L'utilisation de la DFT dans notre travail est dans le but d'étudier les structures moléculaires et électroniques des composés d'Amines et Bases de Schiff afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (η %) déterminer expérimentalement.

Pour chaque composés testés, des paramètres ont été calculés à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus bas inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), le moment dipolaire (μ), L'électronégativité absolue (χ), La dureté absolue (η), la mollesse (σ) et les densités de charges de Mulliken ainsi que la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome du métal ont été calculés et corrélés avec l'efficacité inhibitrices.

II.6.1. Concepts et méthodes de la chimie quantique

II.6.1.1. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est la référence préliminaire pour toutes les approximations des calculs théoriques, qui nous permettent d'obtenir l'énergie totale et les orbitales moléculaires d'un système chimique, en particulier, à partir de laquelle on peut déterminer toutes les propriétés physicochimiques à l'échelle quantique.

Un système composé de N particules peut être décrit par une fonction mathématique Ψ appelée : fonction d'onde, la mécanique définit une particule comme une onde, c'est-à-dire distribuée dans l'espace plutôt que d'avoir un chemin bien défini. L'évolution au cours du temps t

du système de N particules avec leurs positions symbolisées par r_1, r_2, \dots, r_N , décrit par sa fonction d'onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$, est déterminée par l'équation suivante :

$$\hat{H} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = -i\hbar (\partial \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) / (\partial t)) \quad (\text{II.20})$$

Cette équation est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec \hat{H} l'Hamiltonien du système.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps et non relativiste :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{II.21})$$

E : est l'énergie Totale de la molécule

Ψ : est la fonction d'onde (fonction propre pour un hamiltonien donné), contient toutes les informations possibles sur le système.

Pour un système moléculaire constitué de n électrons et N noyaux en interaction électrostatique, l'Hamiltonien moléculaire possède la forme suivante :

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (\text{II.22})$$

$$T_N = -\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_A} \nabla_A^2 \quad \text{Énergie cinétique des N noyaux}$$

$$T_e = -\sum_{K=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_K^2 \quad \text{Énergie cinétique des n électrons}$$

$$V_{Ne} = -\sum_{A=1}^N \sum_{L>K}^n \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{KA}} \quad \text{Énergie d'attraction électrons-noyaux}$$

$$V_{ee} = \sum_{K=1}^n \sum_{L>K}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{KL}} \quad \text{Énergie de répulsion électron-électron}$$

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad \text{Énergie de répulsion noyau-noyau.}$$

Où \hbar est la constante réduite de Planck, m_e est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron, M_A est la masse du noyau A, r_{KA} est la distance entre le $K^{\text{ième}}$ électron et le $A^{\text{ième}}$ noyau, r_{KL} est la distance entre le $K^{\text{ième}}$ électron et le $L^{\text{ième}}$ électron, R_{AB} est la distance entre le noyau A et le noyau B dont les charge nucléaires sont respectivement Z_A et Z_B , et ∇_K^2 représente le laplacien du $K^{\text{ème}}$ electron [21-27].

II.6.1.2. Approximation Born-Oppenheimer

En 1927, M. Born et R. Oppenheimer ont présenté une version approximative de la théorie quantique décrivant les molécules, sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer, qui a été un énorme succès expérimental et reste un point focal de la chimie quantique aujourd'hui [28].

Cette approximation est justifiée par le fait que les noyaux bougent beaucoup plus lentement que les électrons, à cause de la différence de masses significative entre les électrons et les nucléons ($m_p/m_e \sim 1836$). En d'autres termes, le mouvement d'ensemble des électrons suit « adiabatiquement » celui des noyaux [29, 30].

On peut écrire la fonction d'onde dans ce cas comme :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \Psi_N(\mathbf{R}) \quad (\text{II.23})$$

$\Psi_N(\mathbf{R})$: est la fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$: la fonction d'onde électronique pour des positions données des noyaux figés.

\mathbf{r} et \mathbf{R} : les positions des électrons et des noyaux sont respectivement.

L'hamiltonien dans ce cas s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.24})$$

Où \hat{H}_N est l'opérateur nucléaire et \hat{H}_e l'opérateur électronique.

II.6.1.3. Méthode Hartree Fock

L'équation de Schrödinger ne peut être résolue exactement que pour les systèmes à un seul électron (comme H, $z=1$ et les ions hydrogénoïdes tels que : He^+ ; $Z=2$, Li^{+1} ; $z=3$). Ceci est très restrictif et les chimistes quantiques ont investi beaucoup d'efforts pour trouver des moyens d'obtenir des solutions approximatives à l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs électrons. À cette fin, les travaux de Hartree, Fock et Slater dans les années 1930 ont conduit au développement de la théorie Hartree-Fock [23]. Elle consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme un produit de fonctions d'onde monoélectroniques. Le mouvement de l'électron est ainsi décorrélié des autres électrons. L'électron se déplace donc non seulement à l'intérieur d'un potentiel créé par les noyaux, mais également dans le potentiel moyen de tous les autres électrons. Les électrons possédant un caractère fermionique, la fonction d'onde à n électrons

peut donc être écrite en un déterminant de Slater Φ_0 qui se développe en un produit antisymétrique de n fonctions d'onde monoélectroniques $\psi_i(q_i)$:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \bar{\Phi}_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \bar{\Phi}_N(1) \\ \Phi_1(2) & \bar{\Phi}_1(2) & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Phi_1(N) & \bar{\Phi}_1(N) & \Phi_2(N) & \dots & \bar{\Phi}_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.25})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: la constante de normalisation [31]

Dans ce déterminant, les différentes orbitales de spin apparaissent dans les lignes et les différents électrons dans les colonnes. La fonction d'onde décrite sous cette forme assure l'antisymétrie, conséquence directe du principe d'exclusion de Pauli. L'énergie électronique E_e va s'écrire sous la forme :

$$E_e = \frac{\langle \psi_e | H_e | \psi_e \rangle}{\langle \psi_e | \psi_e \rangle} \quad (\text{II.26})$$

L'hamiltonien électronique H_e est donné par :

$$H_e = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.27})$$

Avec $h(i)$ un opérateur mono-électronique défini par :

$$h(i) = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^N \frac{z_k}{d_{ik}} \quad (\text{II.28})$$

La fonction d'onde multiélectronique qui minimise cette énergie peut être approchée en cherchant les spin orbitales solution des équations de Hartree-Fock :

$$F(i)\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (\text{II.29})$$

Où ε_i est l'énergie de l'orbitale Ψ_i correspondante et F l'opérateur de Fock défini selon l'équation :

$$F(i) = h(i) + \sum_j^n (J_j - K_j) \quad (\text{II.30})$$

J : est un opérateur-colombien-colombien

K : est un opérateur d'échange [32].

II.6.1.4. Méthodes Post Hartree-Fock : Concept de corrélation

Les méthodes post Hartree-Fock sont les méthodes les plus importantes couramment utilisées pour introduire la corrélation électronique. Elles sont un ensemble de méthodes développées pour améliorer et surmonter la méthode Hartree-Fock (HF). L'utilisation de la méthode post-Hartree-Fock avec une base fonctionnelle suffisamment importante permet de récupérer environ 99 % de l'énergie. Néanmoins, les 1% restants sont généralement cruciaux pour décrire les phénomènes chimiques (tels que la formation de liaisons). La différence d'énergie entre l'énergie exacte non-relativiste et l'énergie Hartree-Fock est l'énergie de corrélation électronique :

$$E_{\text{corrélation}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad (\text{II.31})$$

L'énergie de Hartree-Fock est toujours supérieure à la valeur exacte de l'énergie des électrons en raison de la négligence de la corrélation instantanée avec les mouvements des électrons[33]. Plusieurs méthodes ont été proposées afin de tenir compte de la corrélation électronique :

- Méthodes de perturbation : Møller-Plesset d'ordre 2 ou 4, notée respectivement MP2, MP4.
- Méthodes variationnelles comme l'interaction de configuration (CI).
- Méthodes des clusters couplés (CC).

Toutes les méthodes appelées post Hartree-Fock sont basées sur une fonction d'onde HF de référence, c'est-à-dire un seul déterminant de Slater. Celui-ci constitue alors une fonction d'onde qualitative qui peut être améliorée par la suite [34].

II.6.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La racine conceptuelle de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) se trouve dans le modèle Thomas-Fermi, elle est développée en 1927, qui utilisaient un modèle statistique pour approximer la distribution des électrons dans un atome. En 1964, Hohenberg et Kohn [35], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré que l'énergie électronique de l'état fondamental

est entièrement déterminée par la densité électronique $\rho(r)$. En d'autres termes, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique d'un système et l'énergie. La preuve « intuitive » de la raison pour laquelle la densité définit complètement le système est due à E. B. Wilson, qui a fait valoir que : L'intégrale de la densité définit le nombre d'électrons, les cuspidés de la densité définissent la position des noyaux et les hauteurs des cuspidés définissent les charges nucléaires correspondantes [36].

En 1965, Kohn et Sham ont proposé un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale ce qui a permis de proposer des applications pratiques [36, 37].

Contrairement à d'autres méthodes, la théorie fonctionnelle de la densité se concentre sur la distribution de la densité électronique dans un système plutôt que sur les fonctions d'onde à plusieurs électrons. Elle est la méthode théorique la plus fréquemment appliquée grâce à ces avantages d'utilisation sur une grande variété de système, allant des complexes de métaux de transition aux solides, aux surfaces et aux métalloprotéines. Le temps de calcul n'est pas excessif et les résultats sont généralement fiables [23, 24].

II.6.1.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn [38] ont montré une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Cette relation peut être décrite selon deux théorèmes :

- La première relate que "l'énergie totale d'un système dans son état fondamental E ne dépend que de sa seule densité électronique $\rho(r)$ ", l'énergie est donc une *fonctionnelle* de la densité électronique.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.32})$$

Toute propriété de l'état fondamental, dont l'énergie, peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique.

- Le second théorème est l'analogue du principe variationnel appliqué à la densité et montre que la densité est stationnaire pour l'état fondamental.

$$E[\rho(r)] > E_0[\rho(r)_0(r)] \quad (\text{II.33})$$

II.6.1.7. Densité électronique

Les électrons doivent être considérés dans leur aspect collectif, c'est-à-dire un nuage d'électrons, car les électrons sont des particules indissociables et indiscernables. En effet, l'électron ne peut pas être positionné comme une seule particule. En revanche, la probabilité de son existence dans l'élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ), ce dernier permet de connaître la région de l'espace où l'électron reste le plus souvent.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées de l'espace (x,y,z) . Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace

$$\begin{cases} \rho(r \mapsto \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Où $\rho(r)$ représente la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r .

Il semble contenir assez d'informations pour décrire le système [39].

II.6.1.8. Base d'orbitales atomiques

Une orbitale moléculaire est représentée par une combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO pour Linear Combination of Atomic Orbitals). Elle est déterminée dans les différentes méthodes de la théorie quantique par la résolution de l'équation de Schrödinger qui a été développée principalement sur une base d'orbitales atomiques décrite par un ensemble de fonctions mathématiques. Pour décrire les électrons, on choisit plutôt des bases localisées centrées sur les atomes. Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques joue un rôle important dans les calculs théoriques de chimie quantique car il peut influencer la précision des résultats obtenus et le temps de calcul.

Les orbitales sont développées sur des bases d'ondes planes, particulièrement bien adaptées aux calculs de l'état solide qui nous intéressent pour modéliser les problèmes de la catalyse (surfaces, surfaces avec adsorbats) [40]. Il existe deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type Slater (STO) et celles de Type Gaussiennes (GTO).

La fonction Slater est représentée par l'expression suivante :

$$\phi_{n,l,m,\zeta}(r, \theta, \varphi) = NY_l^m(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (\text{II.35})$$

Avec : n-1 et m : sont associés aux nombres quantiques d'orbitales atomiques.

N : est le facteur de normalisation.

Y : est une harmonique sphérique.

ζ : est une constante liée à la charge effective du noyau.

Les fonctions de Slater se comportent bien sur de courtes et longues distances. Mais elles posent de grandes difficultés pour le calcul des intégrales et sont très coûteux en temps de calcul. Par conséquent, elles sont souvent utilisées pour de petits systèmes linéaires, où elles sont limitées à des champs de distances internucléaires à courte portée.

La forme générale des orbitales atomiques par des fonctions gaussiennes est :

$$\phi_{n,l,m,\zeta}(r, \theta, \varphi) = NY_l^m(\theta, \varphi)r^{2n-2-1}e^{-\zeta r^2} \quad (\text{II.36})$$

Habituellement les orbitales de type gaussienne sont préférées et utilisées en raison de leurs meilleures efficacités, simplicités et rapide en termes de temps de calcul. Le principal avantage des fonctions gaussiennes est que le produit de deux gaussiennes centrées sur deux atomes différents donne une gaussienne. Ceci facilite les opérations et réduit le temps de calcul. Mais les fonctions gaussiennes n'ont pas de bonnes performances très près du noyau et sur de longues distances. Par conséquent, il faut utiliser plusieurs fonctions gaussiennes pour d'écrire une OA [34]. En pratique les orbitales atomiques OA de Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO).

Les bases 3-21G, 6-31G, et 6-311G (Triple split valence basis set) se sont des bases à valence splittée « split valence ». Ces bases développent deux (ou trois) STOs pour les électrons de valence, et un STO pour les électrons des couches internes, en utilisant le nombre approprié de GTOs. Par exemple, 6-31G est une base de double Zêta, elle est une combinaison de 6 fonctions gaussiennes pour représenter les électrons de cœur et 3+1 fonctions pour les électrons de valence. Dans le but de mieux décrire les systèmes ioniques ou radicalaires et mieux rendre compte de la dissymétrie du nuage électronique par rapport aux noyaux. On peut inclure des fonctions diffuses (+ et ++) qui sont des fonctions s et p uniquement. + diffuse sur des atomes autres que l'hydrogène et ++ indiquant qu'une fonction s'est également ajoutée à l'hydrogène [12].

Les orbitales atomiques sont adaptées aux atomes, de symétrie sphérique. Elles le sont moins à des systèmes sans symétrie ou de symétrie quelconque. Des bases plus étendues ont été développées pour d'obtenir une meilleure description. Ces bases ont été optimisées en considérant une séparation de l'espace en trois zones : une zone interne, une zone de valence et une zone diffuse.

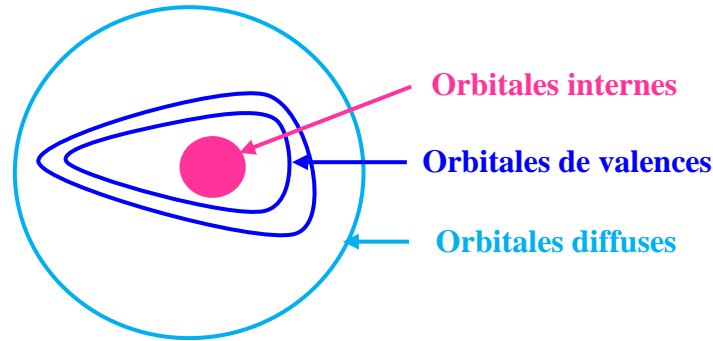


Figure II.14: les zones à traiter dans la conception d'une base

II.6.1.9. Fonctionnels hybrides

Les approximations LDA et GGA ont été développées dans les années 1960-1980. Depuis, de nouvelles pistes ont été explorées afin de proposer des fonctionnelles approchées qui permettent de dépasser le problème qui apparaît le plus souvent et qui est dû à la self-interaction. Or, nous avons vu que la méthode de Kohn-Sham fournit des orbitales utilisées pour calculer l'énergie cinétique.

Les méthodes hybrides utilisent ces orbitales pour corriger des défauts des approximations LDA et GGA. En effet, ces orbitales permettent de décrire le phénomène d'échange de façon beaucoup plus aisée et par conséquent, de réduire les erreurs de self-interaction [41]. L'introduction d'un certain pourcentage Hartree-Fock dans la fonctionnelle d'échange constitue un des plus grands succès dans le développement des fonctionnelles d'échange-corrélation.

Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange-corrélation du modèle DFT et de l'énergie d'échange exacte du modèle Hartree-Fock. Elles sont également appelées fonctionnelles Hartree-Fock-GGA (Generalized Gradient Approximation) [18]. Les fonctionnelles les plus couramment utilisées sont la fonctionnelle d'énergie échange Becke-88, les fonctionnelles de corrélation d'énergie de Vosko-Wilk-Nussair et de Lee-Yang-Parr.

II.6.1.9.1. Fonctionnelle hybride B3LYP

La fonctionnelle B3LYP (Becke 3-parameters Lee-Yang-Parr) est une fonctionnelle hybride des approximations de gradient généralisées (GGA), elle est actuellement la plus utilisée. C'est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient le Lee, Yang et Parr.

La fonctionnelle B3LYP est définie comme suit :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x\Delta E_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1-a_c)E_c^{VWN} \quad (\text{II.37})$$

E_x^{LSDA} Et E_c^{VWN} : sont la fonction d'échange local standard de l'approximation de densité de spin locale et la fonctionnelle de corrélation locale de Vosko, Wilk et Nusair (VWN), respectivement.

ΔE_x^{B88} Et E_c^{LYP} : sont la correction du gradient de Becke à la fonctionnelle d'échange et à la fonction de corrélation Lee-Yang-Parr, respectivement.

$a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$ sont trois paramètres ajustés.

De manière très surprenante, cette fonctionnelle B3LYP "arbitraire" sans aucune optimisation se comporte assez bien dans les calculs de structures et d'énergies de composés organiques et inorganiques et de réactions chimiques [37, 42, 43].

II.6.1.10. Approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)

Dans la théorie MO, les orbitales moléculaires sont des sommes linéaires pondérées des orbitales atomiques de valence de tous les atomes d'une molécule, et de nombreuses orbitales moléculaires sont délocalisées sur la molécule entière.

Dans la prédiction de la structure électronique moléculaire, l'une des fonctions d'essai la plus simple qui fonctionne raisonnablement bien dans la théorie MO est le modèle de combinaison linéaire des orbitales atomiques LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), elle a été proposée par Mulliken en 1941 [44, 45]. Elle consiste à construire un ensemble fini d'orbitales atomiques (OA) χ_u qui constitueront la base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires φ_i :

$$\varphi_i = \sum_{u=1}^m C_{iu} \chi_u \quad i=1, \dots, n \quad (\text{II.38})$$

Avec m est le nombre de fonctions de base, C_{iu} désigne les coefficients des orbitales moléculaires supposés réels et développés sur les fonctions de base [34, 46].

II.6.2. Descripteurs de la DFT conceptuelle

La DFT est utilisée pour la détermination des propriétés électroniques d'un système, c'est une méthode de calcul qui s'est imposée comme une méthode crédible aux méthodes quantiques.

Il existe une nouvelle branche qu'on a nommé "la DFT conceptuelle". Elle a pour but de donner un cadre théorique et des définitions précises à des concepts largement utilisés par les chimistes expérimentateurs. A travers les dérivées successives de l'énergie dans l'ensemble canonique de nombreux descripteurs de réactivité ont pu être proposés et des significations physiques ont émergé [47, 48].

II.6.2.1. Descripteurs de réactivité globaux

Ces descripteurs décrivent la réactivité de la molécule dans son ensemble.

II.6.2.1.1. Électronégativité (χ) et potentiel chimique (μ)

Pauling a défini l'électronégativité comme « le pouvoir d'un atome dans une molécule d'attirer des électrons vers lui-même ». Sur la base de données thermodynamiques, les valeurs d'électronégativité calculées des atomes par Pauling suivent l'intuition générale de la chimie.

Parr a défini l'électronégativité comme le négatif du potentiel chimique :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (\text{II.41})$$

$$\chi = -\mu \quad (\text{II.42})$$

Plus tard, le concept d'électronégativité « absolue », indépendante de l'environnement moléculaire, est apparu comme proposé par Mulliken. Cette électronégativité « absolue » de tout

atome ou molécule peut être exprimée en termes de deux quantités mesurables expérimentalement, potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) comme suit [49] :

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (\text{II.43})$$

$$\mu = -\chi = \frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad (\text{II.44})$$

II.6.2.1.2. Dureté (η) et la Mollesse (σ)

L'électronégativité ne peut à elle seule expliquer la stabilité d'une molécule. Pour tenir compte de la stabilité d'une molécule et de la direction des réactions acide-base, *Pearson* a introduit deux paramètres, la « dureté » et la « mollesse » en chimie [50].

La dureté est la dérivée seconde de l'énergie électronique (E) par rapport au nombre d'électrons (N) à un potentiel externe constant $v(r)$.

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (\text{II.45})$$

$$\eta = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (\text{II.46})$$

La mollesse (σ) est l'inverse multiplicatif de la dureté chimique [49] :

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{v(r)} \quad (\text{II.47})$$

II.6.2.1.3. Indice d'électrophile

Le pouvoir électrophile sera défini comme la stabilisation énergétique due au transfert de charge on le note ω :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (\text{II.48})$$

La comparaison entre deux pouvoirs électrophiles de deux molécules n'a pas de sens que si les deux molécules sont effectivement des électrophiles. En effet, si le potentiel chimique est

positif, ce qui est fréquent pour les anions, la charge acquise est négative, i.e. que ces substances auront tendances à donner des électrons. Il serait donc logique pour généraliser ce concept, d'utiliser la charge acquise à la place de la stabilisation énergétique [43, 48].

II.6.2.2. Descripteurs de réactivité locaux

Ils s'occupent de la sélectivité du site d'un atome dans une molécule.

II.6.2.2.1. Densité électronique $\rho(\vec{r})$

La densité électronique est sans aucun doute le descripteur local de réactivité le plus intuitif. Il traduit la réponse de l'énergie électronique à une variation de potentiel externe à nombre d'électrons constant. Dans le cadre DFT, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est donnée par [50, 51]:

$$\rho(\vec{r}) = \left(\frac{\delta E(\rho)}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \quad (\text{II.49})$$

II.6.2.2.2. Fonction de Fukui

La fonction de Fukui (FF) est l'un des descripteurs de réactivité locale largement utilisés dans la modélisation de la réactivité chimique et de la sélectivité des sites.

La fonction de Fukui est définie comme la réponse de la densité électronique lorsque le nombre d'électrons change.

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \quad (\text{II.50})$$

Dans l'équation précédente, la discontinuité sur la pente de la courbe $\rho(\vec{r})$ en fonction de N à l'intégrale N, fournit trois types de fonctions de Fukui qui expliquent respectivement les attaques nucléophiles, électrophiles et radicalaires, à un site de réaction particulier. Ces trois fonctions peuvent être exprimées sous une forme différente en utilisant des différences finies et des approximations de noyau figé comme suit :

$$f^+(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})}^+ \cong \rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r}) \approx \rho_{LUMO}(\vec{r}) \text{ (Pour attaque nucléophile)} \quad (\text{II.51})$$

$$f^-(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})}^- \cong \rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r}) \approx \rho_{HOMO}(\vec{r}) \text{ (Pour attaque électrophile)} \quad (\text{II.52})$$

$$f^0(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})}^0 \cong \frac{1}{2}(\rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r})) \approx \frac{1}{2}(\rho_{HOMO}(\vec{r}) + \rho_{LUMO}(\vec{r})) \text{ (Pour une attaque radicale)} \quad (\text{II.53})$$

Les équations précédentes fournissent une correspondance entre les paramètres locaux et la théorie orbitale frontière de la réactivité chimique. Une valeur élevée de f^+ , f^- ou f^0 sur n'importe quel site indique la probabilité d'attaques respectives sur ce site qui correspondrait à un changement important du potentiel chimique.

Les fonctions condensées de Fukui sont proposées par Yang et al.[50], considérant une méthode de différences finies et le schéma d'analyse de population de Mulliken (MPA) :

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (\text{II.54})$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad (\text{II.55})$$

$$f_k^0 = [q_k(N+1) - q_k(N-1)]/2 \quad (\text{II.56})$$

Où q_k est la population électronique de l'atome k dans une molécule [50].

II.6.3. Simulation moléculaire

La simulation moléculaire est une technique basée sur des calculs numériques menés sur un modèle moléculaire. Cela peut être configuré à différents niveaux de précision. Un certain nombre de techniques de simulation ont été conçues comme la simulation de Monte Carlo (MC), la simulation de Monte Carlo biaisée conformationnelle (Configurational bias Monte Carlo, CBMC), la simulation de dynamique moléculaire (MD), ...etc [45].

Pour toutes ces méthodes de simulation, le système considéré est décrit séparément comme un groupe de particules de taille plus ou moins grande. Les méthodes de simulation se distinguent alors du niveau de description du système, qui sont définis en fonction de la nature des informations requises et de la puissance de calcul disponible. D'autre part, toutes les méthodes de simulation

moléculaire sont basées sur les concepts et les lois de la physique statistique, ce qui permet de relier les grandeurs microscopiques calculées aux observations macroscopiques [52].

L'utilisation des méthodes de dynamique moléculaire (MD) et de Monte Carlo (MC) remonte aux années 1950, et l'intérêt pour ces techniques continue de croître dans la communauté des matériaux. Outre l'augmentation de la puissance des ressources de calcul, les raisons de cet engouement sont les développements récents de la théorie de la matière condensée, les progrès étonnants des techniques de caractérisation au niveau atomique, laissant un grand nombre de concepts ouverts dans la science des matériaux [53].

Les méthodes de mécanique moléculaire ont été utilisées notamment pour simuler les interactions surface-liquide. Les calculs de mécanique moléculaire sont appelés calculs de fonction de potentiel efficace dans la littérature sur l'état solide. Les méthodes de Monte Carlo sont utiles pour déterminer l'orientation que prendra le solvant près d'une surface. La dynamique moléculaire peut être utilisée pour modéliser les réactions de surface et d'adsorption si le champ de force est correctement paramétré [54].

II.6.3.1. Simulations de Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo est une technique numérique très puissante utilisée pour évaluer les intégrales multidimensionnelles en mécanique statistique et dans d'autres branches de la physique et de la chimie [27].

La méthode de Monte Carlo consiste à un échantillonnage aléatoire à partir d'un espace de configurations de système, afin de sélectionner un ensemble de configurations représentatives. Chaque configuration est alors générée à partir de la précédente par des mouvements stochastiques et arbitrairement choisis. Les mouvements peuvent être des mouvements de translation ou de rotation ou bien consister en de grands déplacements, ce qui permet un échantillonnage efficace de toutes les zones de l'espace des phases. Cependant, dans cette approche, seule la partie configurationnelle de l'espace des phases est explorée, le temps n'étant pas une variable explicite, uniquement les propriétés statiques et thermodynamiques du système pourront être calculées [52]. Cette méthode a été développée par Von Neumann (1945) ainsi que par Metropolis et Ulam (1949). L'algorithme de la méthode fut mis au point par Metropolis, Rosenbluth et Teller (1953) [20].

Du point de vue des applications, cette méthode est aujourd'hui est utilisée dans plusieurs domaines : la finance, la mise au point de nouveaux microcomposants électroniques, la sismologie, les télécommunications, l'ingénierie, la biologie, en physique et en chimie. Par exemple, en chimie, en physique, ou même en biologie, de nombreux problèmes exigent l'analyse des propriétés dynamiques d'un nombre tellement grand d'objets que ceci ne peut se faire que par des techniques de type Monte Carlo [55].

Les problèmes traités par la méthode de Monte Carlo sont de deux types : probabilistes ou déterministes suivant qu'ils concernent directement ou non le comportement et le résultat du processus aléatoire.

- Si le problème traité serait de nature probabiliste, on utilise la méthode de Monte Carlo direct, par exemple l'étude prévisionnelle des réacteurs nucléaires, des relations téléphoniques.
- Si le problème posé est de nature déterministe, on utilise la méthode Monte Carlo élaboré, par exemple la détermination de la constante.

En général les méthodes Monte Carlo sont utilisées pour l'évaluation des équations intégrales et différentielles. Tout calcul de Monte Carlo qui conduit à des résultats quantitatifs peut être considéré comme estimant la valeur d'une intégrale multiple [56].

II.6.3.2. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (DM) étudie l'évolution d'un système dans le temps en simulant le mouvement intra- et intermoléculaire. Elle est largement utilisée pour simuler les propriétés des matériaux solides, des liquides et des gaz, et pour la compréhension des mécanismes réactionnels. Elle est devenue un moyen incontournable dans la recherche scientifique aussi bien théorique qu'expérimentale. En effet, cette méthode, qui s'est considérablement développée grâce aux progrès constants de l'informatique, constitue une véritable expérience par le calcul. C'est une méthode purement déterministe dans laquelle on construit la trajectoire de phases du système étudié en intégrant les équations du mouvement pour calculer ses propriétés microscopiques (fonction de corrélation de pair, fonction d'autocorrélation des vitesses,...) et macroscopiques (énergie, chaleur massique,...) [30].

La dynamique moléculaire implique le calcul du mouvement en fonction du temps de chaque atome dans une molécule. Généralement, les forces déterminées par la dynamique moléculaire

empirique impliquent le calcul du mouvement dépendant du temps de chaque atome dans une molécule. Les forces déterminées par les champs de force empiriques sont utilisées en combinaison avec les lois du mouvement de Newton (équations IV.39 et 40).

$$F = m \cdot a = -\frac{dE}{dr} = m \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (\text{II.39})$$

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = a_i = \frac{F_i}{m_i}; \quad F_i = \frac{\delta E}{\delta r_i} \quad (\text{II.40})$$

où F_i est la force exercée sur la particule i de masse m_i , de position r_i avec une accélération de a_i et E est l'énergie potentielle [57].

Connaissant la position de la particule $r_i(t)$ au temps t ainsi que la force $F_i(t)$ exercée sur cette particule, il est possible de déterminer au temps $t+\Delta t$ la position et la force de cette même particule, $r_i(t+\Delta t)$ et $F_i(t+\Delta t)$, respectivement [58].

Les changements de vitesses et de coordonnées avec le temps sont enregistrés dans des trajectoires. Les pas de temps des cycles de dynamique moléculaire doivent être d'un ordre de grandeur inférieur à celui de la plus grande fréquence de vibration trouvée dans le système. Comme il s'agit souvent de l'étirement C-H, qui est d'environ 10^{-14} s, les pas de temps typiques sont de quelques femtosecondes. En raison des limites de la puissance de calcul et du stockage, la durée des simulations de dynamique moléculaire est limitée, généralement à des centaines de nanosecondes au maximum. Il s'ensuit que la dynamique moléculaire n'est souvent efficace que pour explorer l'espace conformationnel local et n'est pas efficace pour le croisement grandes barrières énergétiques ou pour une recherche globale. Afin d'obtenir une recherche plus rapide et plus complète, des températures élevées peuvent être utilisées [57].

La simulation dynamique se fait en combinaison avec un champ de force, c'est-à-dire un ensemble d'équations qui décrivent les paramètres des différentes contributions à l'énergie potentielle totale d'un système chimique. Plusieurs champs de force existent, et ils sont utilisés en fonction de la nature chimique du système à modéliser. Ces fonctions représentent un bon compromis entre temps de calcul et précision. Ils sont calibrés à la fois par des données expérimentales et les résultats de calculs mécaniques quantiques effectués sur des petites particules.

En général, les champs de force sont calibrés pour représenter la matière dans un état d'énergie minimale, c'est-à-dire des calculs dynamiques simulant uniquement des systèmes thermodynamiquement équilibrés. Parmi les champs de forces les plus couramment utilisés, on peut citer : COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation), CVFF (Consistent Valence Force Field), AMBER (Assisted Model Building and Energy Refinement) [59].

II.6.3.3. Simulation par dynamique moléculaire de l'inhibition de la corrosion des métaux ferreux :

Les études par simulation numérique de l'inhibition de la corrosion des métaux en utilisant la dynamique moléculaire (DM) fournissent un aperçu significatif du mécanisme et de l'interaction entre une surface métallique et des molécules inhibitrices à un coût minimal. Alors que la DM a été introduite pour la première fois en 1956 par Berni Alder, son utilisation pour l'application d'inhibition de la corrosion des métaux n'a été rapportée que en 2003 par Bartley et al. [60], qui ont étudié l'inhibition de la corrosion du cuivre à l'aide d'un composé d'ester d'alkyle. Depuis, l'utilisation de la DM pour simuler l'interaction surface métallique-inhibiteur a attiré l'attention des scientifiques et des chercheurs du monde entier et a considérablement progressé dans le domaine de la science de la corrosion.

La simulation de dynamique moléculaire (DM) est utilisée pour calculer la trajectoire ou les propriétés de transport d'une structure macromoléculaire. En termes plus simples, elle détermine comment les atomes ou les molécules se déplacent dans un laps de temps spécifié en effectuant des calculs par ordinateur. L'objectif de la simulation de DM peut varier en fonction de l'intérêt de chacun, mais elle est généralement menée pour obtenir les propriétés d'équilibre du système.

Dans le contexte d'un système de corrosion, par exemple, une molécule inhibitrice entourée de molécules d'eau qui imitent une solution corrosive positionnée à côté des atomes de fer qui représentent la surface du métal, la simulation DM est destinée à atteindre l'état le plus stable (énergie la plus faible à l'équilibre) de la molécule inhibitrice. Sur la base des résultats, on peut déterminer si la molécule inhibitrice préfère être adsorbée ou désorbée de la surface métallique. En dehors de cela, la force de l'adsorption peut également être obtenue en termes d'énergie qui peut être utilisée pour cribler des molécules inhibitrices avant de mener une véritable expérience.

Les étapes de la simulation par DM peuvent être illustrées sur la figure suivante :

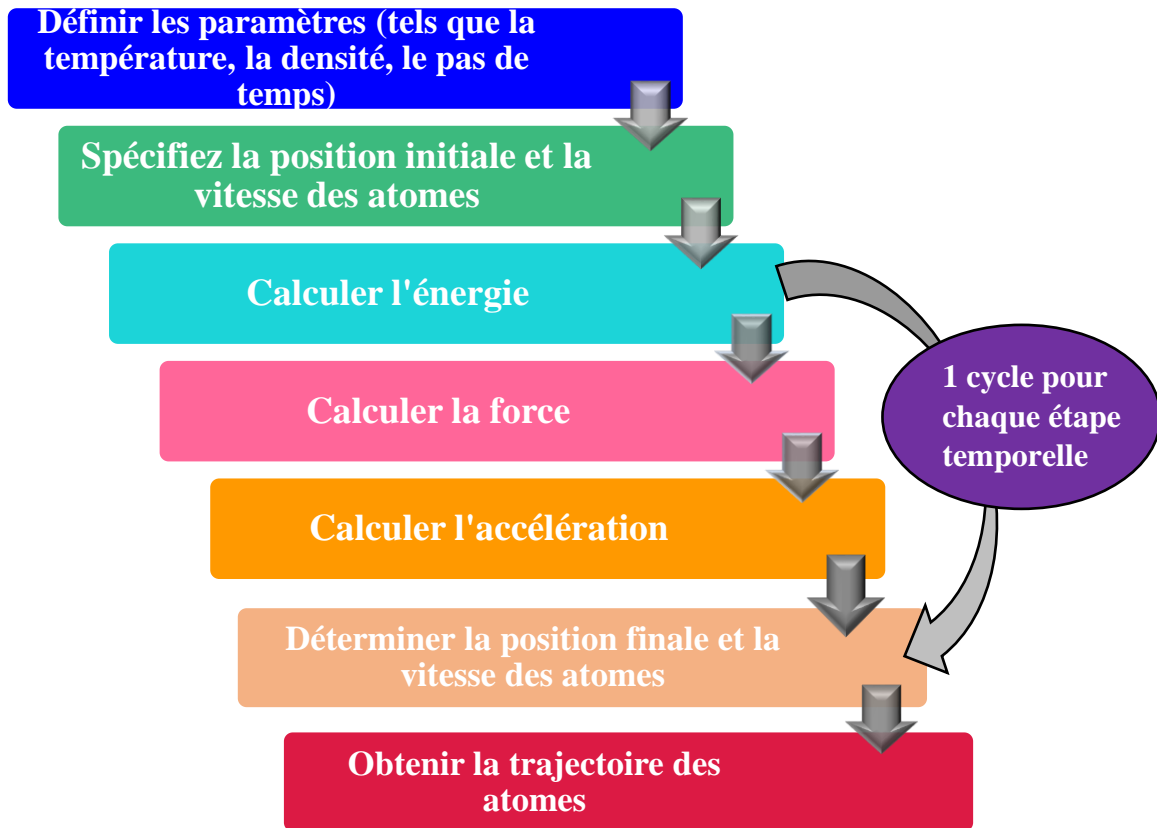


Figure II.15 : Flux de calcul de la simulation de dynamique moléculaire.

Le principe d'une simulation DM est simple et direct. Étant donné les positions initiales (coordonnées) et la vitesse de tous les atomes d'un système, la force agissant sur chaque atome par tous les autres atomes du système en termes d'énergie potentielle peut être obtenue. L'énergie potentielle qui agit sur un atome peut être classée en deux : potentiels de liaison (liaisons, angles et dièdres) et potentiels de non-liaison (Van der Waals et Colombien). En connaissant l'énergie potentielle, la force peut être dérivée de la fonction énergétique. Cette étape de calcul de la force est de la plus haute importance pour obtenir un résultat de simulation fiable et précis.

Enfin, la loi du mouvement de Newton est intégrée afin de calculer l'accélération de chaque atome, permettant de prédire la nouvelle position de chaque atome en fonction du temps. Encore une fois, la nouvelle énergie potentielle, la force et l'accélération peuvent être obtenues à partir de la position et de la vitesse mises à jour de chaque atome. Comme cette étape est répétée, il est possible de simuler la trajectoire de chaque atome qui décrit chaque configuration des atomes dans un petit intervalle de temps en temps réel [61]

Références

- [1] H. Günther, NMR spectroscopy: basic principles, concepts and applications in chemistry, John Wiley & Sons, 2013.
- [2] F. Rouessac, A. Rouessac, Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques, John Wiley & Sons, 2013.
- [3] E. Hahn-Deinstrop, Applied thin-layer chromatography: best practice and avoidance of mistakes, John Wiley & Sons, 2007.
- [4] M.S.H. Akash, K. Rehman, Essentials of pharmaceutical analysis, Springer, 2020.
- [5] S.-C. Cheng, M.-Z. Huang, J. Shiea, Thin layer chromatography/mass spectrometry, Journal of Chromatography A, 1218 (2011) 2700-2711.
- [6] M. Finšgar, J. Jackson, Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review, Corrosion science, 86 (2014) 17-41.
- [7] B.W. Rossiter, J.F. Hamilton, Physical methods of chemistry, 1986.
- [8] P. Pedferri, M. Ormellese, Corrosion science and engineering, Springer, 2018.
- [9] P. Boummersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, in, Ph. D. Dissertation, Toulouse University, France, 2005.
- [10] D. Landolt, Corrosion and surface chemistry of metals, CRC press, 2007.
- [11] M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium, Corrosion science, 47 (2005) 485-505.
- [12] M. Gniadek, A. Dąbrowska, The marine nano-and microplastics characterisation by SEM-EDX: the potential of the method in comparison with various physical and chemical approaches, Marine pollution bulletin, 148 (2019) 210-216.
- [13] M. Scimeca, S. Bischetti, H.K. Lamsira, R. Bonfiglio, E. Bonanno, Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis, European journal of histochemistry: EJH, 62 (2018).

- [14] M. Abd Mutalib, M. Rahman, M. Othman, A. Ismail, J. Jaafar, Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy, in: Membrane characterization, Elsevier, 2017, pp. 161-179.
- [15] G.H. Michler, Electron microscopy of polymers, Springer Science & Business Media, 2008.
- [16] J.-P. Deville, A. Cornet, Physique et ingénierie des surfaces, EDP Sciences, 2012.
- [17] A. Cornet, Physique et ingénierie des surfaces/A. Cornet,... J.-P. Deville, EDP sciences, 1998.
- [18] I. Obot, D. Macdonald, Z. Gasem, Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview, Corrosion science, 99 (2015) 1-30.
- [19] C.D. Taylor, H. Ke, Investigations of the intrinsic corrosion and hydrogen susceptibility of metals and alloys using density functional theory, Corrosion Reviews, 39 (2021) 177-209.
- [20] H. Ke, C.D. Taylor, Density functional theory: an essential partner in the integrated computational materials engineering approach to corrosion, Corrosion, 75 (2019) 708-726.
- [21] C. Hercend, Contribution de la modélisation moléculaire à l'étude de pathologies humaines: Application au transporteur ATP7B et au récepteur 5HT2B, in, Université René Descartes-Paris V, 2012.
- [22] M. Kfoury, Préparation, caractérisation physicochimique et évaluation des propriétés biologiques de complexes d'inclusion à base de cyclodextrines: applications à des principes actifs de type phénylpropanoïdes, in, Littoral, 2015.
- [23] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, Inorganic chemistry, Pearson Education, 2008.
- [24] E.R. Johnson, I.D. Mackie, G.A. DiLabio, Dispersion interactions in density-functional theory, Journal of Physical Organic Chemistry, 22 (2009) 1127-1135.
- [25] M. Chrysos, Introduction à la mécanique quantique: cours et exercices corrigés:[1er cycle], Dunod, 2000.
- [26] R.S. Mulliken, C.C. Roothaan, Broken bottlenecks and the future of molecular quantum mechanics, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 45 (1959) 394.

- [27] N.E. Henriksen, F.Y. Hansen, Theories of molecular reaction dynamics: the microscopic foundation of chemical kinetics, Oxford University Press, 2018.
- [28] T. Jecko, Autour de l'approximation de Born-Oppenheimer de collisions moléculaires, in, Université Rennes 1, 2004.
- [29] H. Salami, Étude des spectres électroniques et courbes de potentiel de dimères alcalins hétéronucléaires, in, Université Claude Bernard-Lyon I, 2007.
- [30] N. Harchaoui, Contribution a l'etude de la structure ionique des metaux simples et alliage en phase liquide, in, Universite Mouloud Mammeri, 2010.
- [31] P. Cornette, Approche expérimentale et théorique de l'inhibition de corrosion de surfaces métalliques, in, Paris Sciences et Lettres (ComUE), 2018.
- [32] K. Mathivon, Étude théorique de l'interaction molécule-substrat, in, Paris Est, 2013.
- [33] S. Chabbal, Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-DFT, Ir-WFT et leurs applications à quelques cas critiques de la DFT, in, Stuttgart, Univ., Diss., 2011 und Toulouse, Univ., Diss., 2011.
- [34] A. Bellili, Étude théorique et expérimentale de molécules d'intérêt astrochimique, in, Université Paris-Est, 2016.
- [35] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical review, 136 (1964) B864.
- [36] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, John wiley & sons, 2017.
- [37] H. HAZHAZI, Etude par la modélisation moléculaire de la réactivité chimique et l'activité biologique de quelques composés organiques, in, université Mohamed Khider Biskra, 2018.
- [38] S. Fiorucci, Activités biologiques de composés de la famille des flavonoïdes: Approches par des méthodes de chimie quantique et de dynamique moléculaire, in, Université de Nice Sophia-Antipolis (UNS), 2006.
- [39] M. Orio, Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre, in, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.

- [40] N. Perron, Etude microphysique des transferts d'énergie lors des phénomènes de rentrée atmosphérique, in, Bordeaux 1, 2005.
- [41] C. Adamo, E. Rebolini, A. Savin, Décrire la structure électronique avec des fonctionnelles de la densité, l'actualité chimique, (2014).
- [42] L. Lu, H. Hu, H. Hou, B. Wang, An improved B3LYP method in the calculation of organic thermochemistry and reactivity, Computational and Theoretical Chemistry, 1015 (2013) 64-71.
- [43] I.Y. Zhang, J. Wu, X. Xu, Extending the reliability and applicability of B3LYP, Chemical Communications, 46 (2010) 3057-3070.
- [44] N.J. Tro, T.D. Fridgen, L. Shaw, R.S. Boikess, Chemistry: A molecular approach, Pearson Boston, MA, 2017.
- [45] K. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori, Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications, Springer Science & Business Media, 2008.
- [46] D.A. De Vito, Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique : adsorption du méthanol sur une surface de γ -alumine: échange de molécules d'eau dans des complexes hexaaquo de rhodium (III) et iridium (III), in, University of Geneva, 2003.
- [47] A.M. née Ghomri, Contribution à l'étude de la réactivité chimique à l'aide de la DFT conceptuelle, Application à la chimie des hétérocycles, (2012).
- [48] C. Morell, Un nouveau descripteur de la réactivité chimique : étude théorique et applications à la sélectivité de quelques réaction chimiques, in, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2006.
- [49] N. Islam, S. Kaya, Conceptual density functional theory and its application in the chemical domain, CRC Press, 2018.
- [50] S.C. Basak, Mathematical structural descriptors of molecules and biomolecules: Background and applications, in: Advances in mathematical chemistry and applications, Elsevier, 2015, pp. 3-23.
- [51] V. Labet, Etude Théorique de Quelques Aspects de la Réactivité des Bases de l'ADN- Définition de nouveaux outils théoriques d'étude de la réactivité chimique, in, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2009.

- [52] A. Ortiz, Étude par simulation moléculaire de la flexibilité des matériaux nanoporeux: propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques, in, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2014.
- [53] C. Becquart, M. Perez, Dynamique moléculaire appliquée aux matériaux, Techniques de l'Ingénieur, (2010) 169.
- [54] D. Young, Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems, John Wiley & Sons, 2004.
- [55] G. RUBINO, B. TUFFIN, Simulations et méthodes de Monte Carlo, Ed. Techniques Ingénieur, 2007.
- [56] R. BOUDEFLA, Étude numérique du modèle Ashkin Teller, in, Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.
- [57] P. Comba, T.W. Hambley, B. Martin, Molecular modeling of inorganic compounds, John Wiley & Sons, 2009.
- [58] A. Perret, Etude des propriétés de transport du CO₂ et de l'éthanol en solution hydroalcoolique par dynamique moléculaire classique : Application aux vins de Champagne, in, Reims, 2014.
- [59] E. Salmon, Étude des mécanismes du craquage thermique par simulation dynamique moléculaire de géopolymères organiques avec un champ de force réactif (ReaxFF), in, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [60] J. Bartley, N. Huynh, S. Bottle, H. Flitt, T. Notoya, D. Schweinsberg, Computer simulation of the corrosion inhibition of copper in acidic solution by alkyl esters of 5-carboxybenzotriazole, Corrosion science, 45 (2003) 81-96.
- [61] N.I.N. Haris, S. Sobri, Y.A. Yusof, N.K. Kassim, An overview of molecular dynamic simulation for corrosion inhibition of ferrous metals, Metals, 11 (2021) 46.

Chapitre III

*Synthèse, caractérisation et étude de
l'inhibition de la corrosion de l'acier*

III.1. Introduction

Il est impossible d'empêcher complètement la corrosion, cependant, il est possible de la contrôler ou de la restreindre dans une plage limitée. Pour empêcher la corrosion indésirable dans la paroi interne des pipelines, des réservoirs, des tubes enroulés et dans de nombreuses autres surfaces métalliques de la paroi interne, les acides flottés doivent être inhibés en utilisant une solution efficace d'inhibiteur de corrosion [1, 2].

Selon les rapports de la littérature, les inhibiteurs de corrosion organiques sont les plus largement utilisés en raison de leur facilité et de leur synthèse facile, de leur capacité de protection élevée et de leur facilité d'application dans les milieux corrosifs. Plusieurs formes d'inhibiteurs de corrosion organiques tels que des médicaments, des extraits de plantes, des composés polymères, des molécules synthétisées ...etc. ont été développés et sont utilisés [3]. L'inhibiteur de corrosion est la substance chimique qui réduit ou empêche efficacement la corrosion métallique dans le milieu agressif. Lorsque des inhibiteurs de corrosion sont ajoutés en petites quantités à de l'eau, de l'acide et de la vapeur, ils produisent un film de surface et réduisent ainsi le taux de corrosion de la surface métallique exposée.

III.2. Molécules organiques cibles

L'objectif de ces travaux de thèse est la synthèse des dérivés d'Amines et bases de Schiff en vue de tester leur activité pour la première fois dans le domaine de la corrosion de l'acier dans un milieu agressif (**Schéma III-1**). Les groupements nitro (NO₂), hydroxyle (OH), Cyanure (CN), Chlorure (Cl), et les cycles aromatiques de ces molécules semble de même capable d'améliorer l'activité inhibitrice, ils s'adsorbent simplement à la surface du métal en déplaçant les molécules d'eau. Ils se fixent sur le métal par leurs groupements fonctionnels polaires et bloquent la surface active en formant un film protecteur par leur partie hydrophobe et volumineuse.

Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. La structure moléculaire de la partie non polaire peut aussi influencer la capacité des centres actifs à donner des électrons. Des études ont montré que l'insaturation est favorable pour établir un lien entre une molécule organique et la surface métallique chargée positivement [4]. L'introduction de cycles aromatiques peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice de nos molécules cibles en milieu acide. Bentiss et al. [1, 5], ont étudié le rôle de composés hétérocycliques comme inhibiteurs organiques qui possèdent au moins

un groupe fonctionnel. D'autres études ont montré que l'introduction de groupements hydroxyles sur le noyau aromatique améliore grandement l'activité inhibitrice des molécules. Les hétérocycles contenant des amines et bases de Schiff se comportent comme des donneurs d'électrons pour la surface métallique par leurs doublets électroniques libres [5, 6].

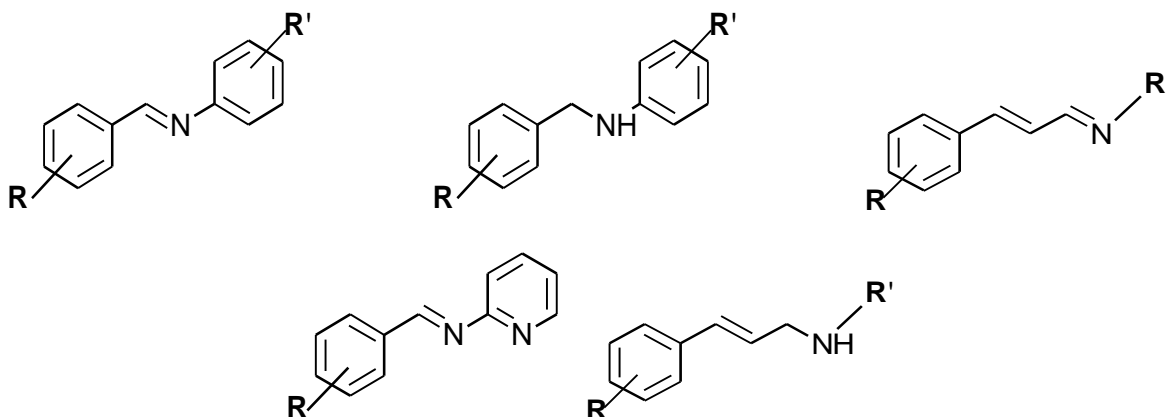


Schéma III-1 : Structure générale des dérivés Amines et bases de Schiff.

III.3. Synthèse des inhibiteurs organiques

III.3.1. Synthèse des imines intermédiaires

Les amines testés dans ce travail ont été synthétisées suivant une synthèse à deux étapes. La première étape consiste à synthétiser des imines intermédiaires à partir de quantités équimolaires d'amine primaire et de composés carbonylés par addition nucléophile formant un hémiaminal (α -aminoalcool), suivi d'une déshydratation (**Schéma III-2**) dans un volume de méthanol à une température légère de 60-80°C. En fin de réaction, les produits finaux ont été récupérés sous forme de cristaux jaune-blanc après filtration et recristallisation dans un mélange eau-méthanol.

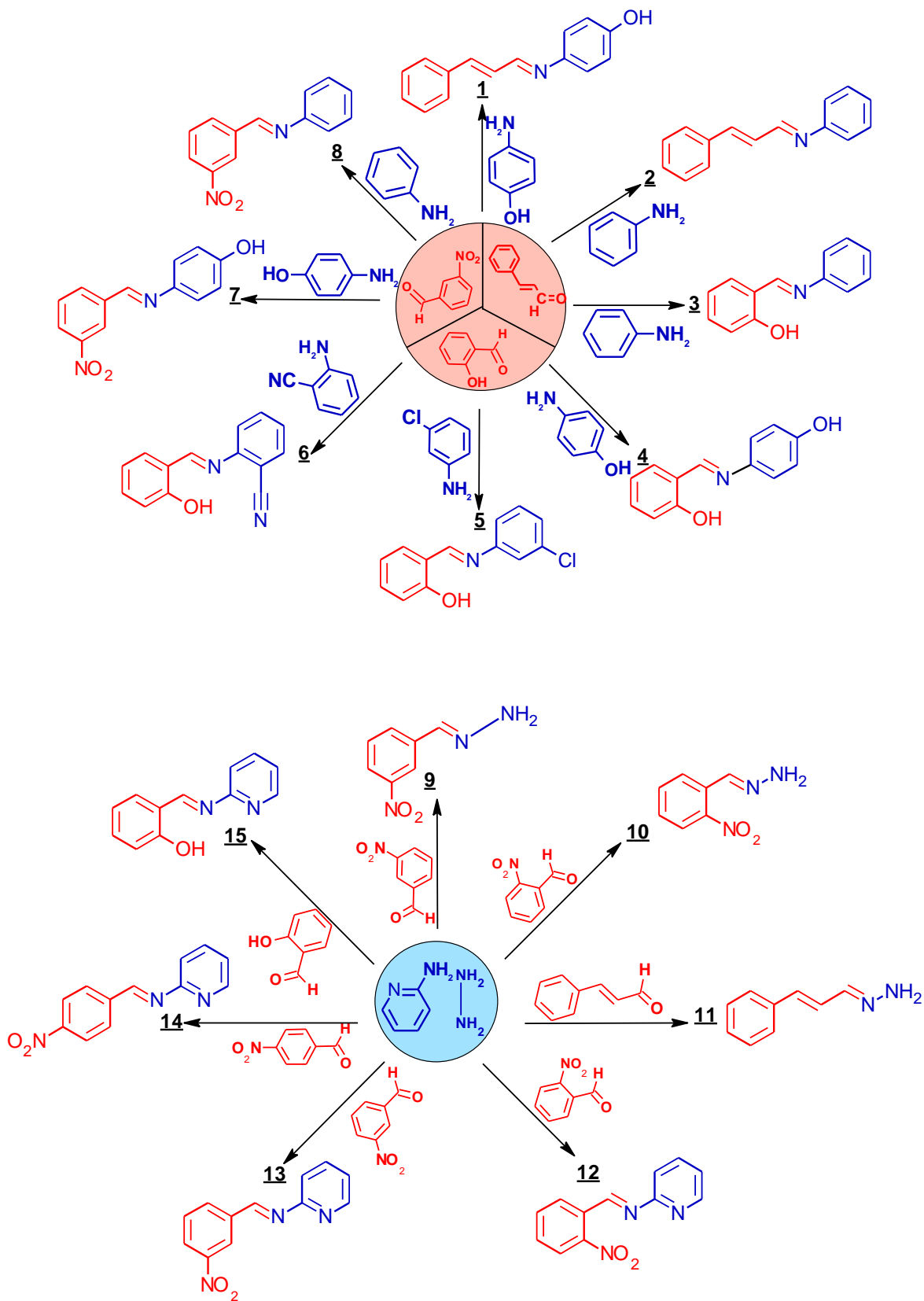


Schéma III-2 : Synthèse des imines 1-15

III.3.2. Synthèse des amines par réduction des imines

Les amines synthétisées **16-23** (**Schéma III-3**) sont le produit d'une réaction de réduction des imines **1-8** par action du borohydrure de sodium (NaBH_4) dans le MeOH à basse température (0°C). En fin de réaction, les produits finaux ont été récupérés sous forme de cristaux ou de poudres après filtration et recristallisation dans un mélange eau-méthanol.

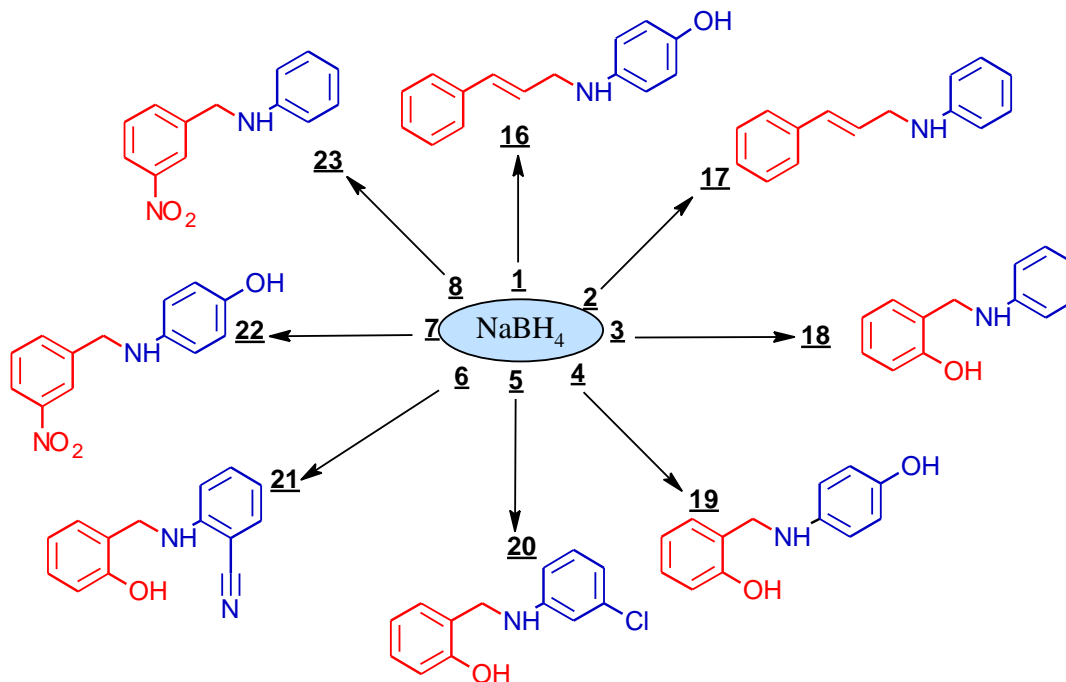


Schéma III-3 : Synthèse des amines **16-23**

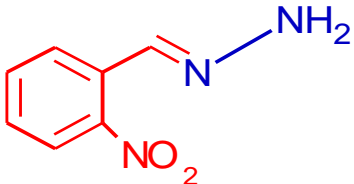
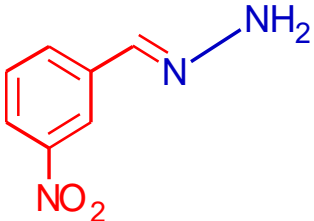
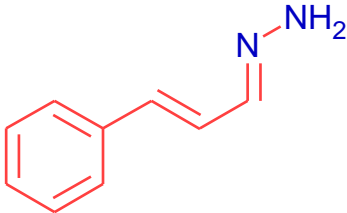
III.3.3. Caractérisation structurale des amines synthétisées

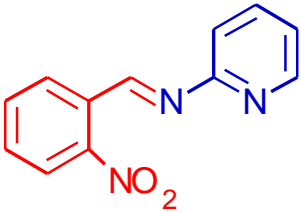
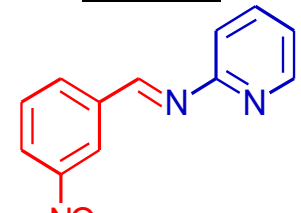
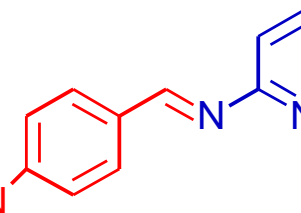
Les spectres infra-rouge (IR) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker dans un intervalle de nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) sont effectués sur un appareil Bruker Avance-400 MHz (à 400 MHz pour ^1H et 101 MHz pour ^{13}C). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm, et les abréviations suivantes sont utilisées pour la RMN ^1H : singulier (s), doublet (d), doublet-doublet (dd), triplet (t), quadruplet (q) et multiplet (m).

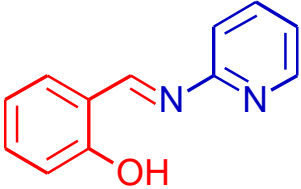
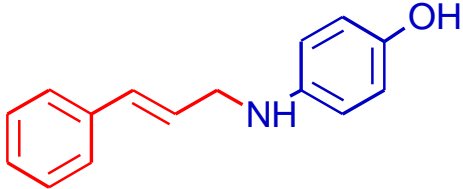
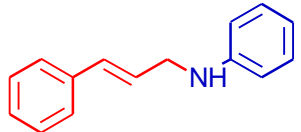
Les analyses chromatographiques sur couches minces (CCM) ont été effectuées sur des plaques en aluminium recouvertes de gel de silice 60F₂₅₄ (Merck) et la révélation a été réalisée avec une lampe UV ($\lambda = 254$ ou 365 nm). Les points de fusion des différentes molécules synthétisées ont été mesurés à l'aide d'un banc-Kofler préalablement étalonné.

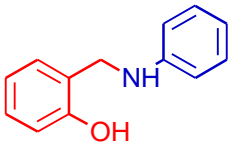
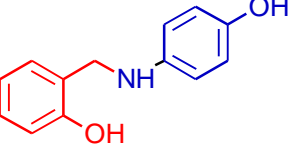
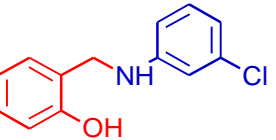
Le **Tableau III-1** suivant regroupe l'ensemble des caractéristiques des imines et amines synthétisés. Les produits obtenus montrent que ces composés ont été obtenus sous forme de cristaux ou de poudre avec des rendements moyens.

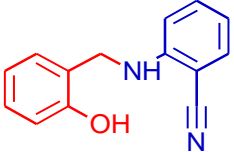
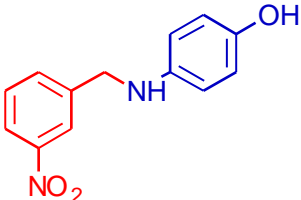
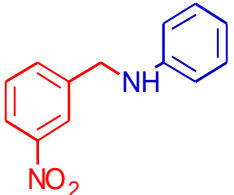
Tableau III-1 : Les caractéristiques des imines et amines synthétisés

Composés	Aspect	RMN ¹ H, RMN ¹³ C et IR
<p>NBH-9</p>  <p><i>(1E)</i>-(2-nitrobenzylidene)hydrazine</p>	Poudre jaune clair	<p>T_f: 153.5 °C. IR (KBr 1 %, ν cm⁻¹) : 3078 (CHAr), 1693 (C=N), 1513, 1340 (NO₂).</p> <p>¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 7.77-7.93(m, 3H), 8.15(t, 2H, CHAr, J = 7.7 Hz), 8.93(s, 1H, NH), 10.26(s, 1H, NH).</p> <p>¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 125.02, 128.24, 129.96, 132.75, 134.04, 149.28, 158.30 (C=N).</p>
<p>NBH-10</p>  <p><i>(1E)</i>-(3-nitrobenzylidene)hydrazine</p>	Poudre jaune clair	<p>T_f: 196 °C. IR (KBr 1 %, ν cm⁻¹) : 3088 (CHAr), 1618 (C=N), 1513, 1351 (NO₂).</p> <p>¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 7.82 (m, 3H), 8.32 (d, 1H, CHAr, J = 7.7 Hz), 8.37 (d, 1H, CHAr, J = 8.2 Hz), 8.71 (s, 1H, NH), 8.90 (s, 1H, NH).</p> <p>¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 123.08, 126.24, 131.10, 134.89, 135.74, 148.72, 160.79(C=N).</p>
<p>PPH-11</p>  <p><i>(1E)</i>-[(2E)-3-phenylprop-2-en-1-ylidene]hydrazine</p>	Poudre jaune clair	<p>T_f: 168.5 °C. IR (KBr 1 %, ν cm⁻¹) : 3090 (CHAr), 1610 (C=N),</p> <p>¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 7.16 (dd, 1H, CH=CH-CH, J = 16.0, 9.5 Hz), 7.30 (d, 1H, CH=CH, J = 16.0 Hz), 7.37-7.44 (m, 5H, 3CHAr + NH₂), 7.65 (d, 2H, CHAr, J = 7.3 Hz), 8.38 (d, 1H, =CH-CH, J = 9.5 Hz).</p> <p>¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 125.82, 127.97, 129.39, 129.96, 136.10, 143.74, 163.49 (C=N).</p>

<p><u>NMPA-12</u></p>  <p><i>N-[(E)-(2-nitrophenyl)methylidene]pyridin-2-amine</i></p>	Cristaux jaunes	<p>T_f: 154 °C. IR (KBr 1 %, ν cm^{-1}) : 3076 (CHAr), 1720 (C=N), 1538, 1351 (NO₂).</p> <p>¹H NMR (400 MHz, CD₃OD, δ ppm) : 6.65 (m, 1H, CH), 6.88 (d, 1H, CHAr, J = 8.5 Hz), 7.30 (t, 1H, CHAr, J = 8.7 Hz), 7.47 (t, 1H, CHAr, J = 7.7 Hz), 7.61 (t, 1H, CHAr, J = 7.5 Hz), 7.72-7.76 (m, 2H, CHAr), 7.80-7.87 (m, 2H, CHAr).</p> <p>¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD, δ ppm) : 112.88, 116.76, 123.51, 124.30, 127.06, 127.56, 128.88, 129.38, 132.89, 134.14, 149.06, 170.37 (C = N).</p>
<p><u>NMPA-13</u></p>  <p><i>N-[(E)-(3-nitrophenyl)methylidene]pyridin-2-amine</i></p>	Poudre blanche	<p>T_f: 205.5 °C. IR (KBr 1 %, ν cm^{-1}) : 3069 (CHAr), 1612 (C=N), 1513, 1345 (NO₂).</p> <p>¹H NMR (400 MHz, DMSO-<i>d</i>₆, δ ppm) : 6.51 (m, 1H), 6.98 (m, 1H, CHAr), 7.82 (m, 1H, CHAr), 7.90 (t, 1H, CHAr, J = 8.0 Hz), 8.34 (m, 2H, CHAr), 8.51 (m, 2H, CHAr), 8.69 (s, 1H, CHAr).</p> <p>¹³C NMR (100 MHz, DMSO-<i>d</i>₆, δ ppm) : 115.02, 116.79, 122.58, 124.49, 128.89, 131.39, 131.61, 134.15, 135.36, 135.66, 151.96, 170.02 (C = N).</p>
<p><u>NMPA-14</u></p>  <p><i>N-[(E)-(4-nitrophenyl)methylidene]pyridin-2-amine</i></p>	Poudre jaune	<p>T_f: 147 °C. IR (KBr 1 %, ν cm^{-1}) : 3088 (CHAr), 1612 (C=N), 1544, 1351 (NO₂).</p> <p>¹H NMR (400 MHz, DMSO-<i>d</i>₆, δ ppm) : 6.95 (m, 1H, CHAr), 6.50 (t, 1H, CHAr, J = 8.1 Hz), 7.92 (d, 1H, CHAr, J = 8.7 Hz), 7.95 (s, 1H, CH), 8.17 (d, 2H, CHAr, J = 8.8 Hz), 8.35 (d, 1H, CHAr, J = 8.7 Hz), 8.42 (d, 2H, CHAr, J = 8.7 Hz).</p> <p>¹³C NMR (100 MHz, DMSO-<i>d</i>₆, δ ppm) : 124.21, 124.72, 129.27, 130.31, 131.09, 131.61, 134.15, 135.99, 140.55, 170.02 (C = N).</p>

<p><u>PMP-15</u></p>  <p>2-[(E)- (pyridin-2-ylimino)methyl]phenol</p>	Poudre orange	<p>T_f: 209 °C. IR (KBr 1 %, ν cm^{-1}) : 3060 (CHAr), 1659 (C=N), ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD, δ ppm) : 5.50 (s, 1H, CH=N), 6.46 (t, 1H, CHAr, J = 7.8 Hz), 6.62 (d, 1H, CHAr, J = 8.3 Hz), 6.70 (m, 2H, CHAr), 7.06 (t, 1H, CHAr, J = 7.4 Hz), 7.12 (t, 1H, CHAr, J = 7.1 Hz), 7.22 (d, 1H, CHAr, J = 7.7 Hz), 7.70 (d, 1H, CHAr, J = 8.0 Hz). 9.9 (s, 1H, OH). ¹³C NMR (100 MHz, CD₃OD, δ ppm) : 101.02, 115.18, 115.25, 116.35, 118.78, 127.27, 129.37, 131.26, 133.59, 151.40, 155.16, 170.20 (C=N).</p>
<p><u>PPAP-16</u></p>  <p>4-[(2E)-3-phenylprop-2-en-1- yl]amino}phenol</p>	Poudre marron	<p>T_f: 112 °C. IR (KBr 1 %, ν cm^{-1}) : 3356 (NH), 3088 (CHAr), 2835(CHali), 1621 (C=N). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 3.82 (s, 2H, CH₂), 5.50 (s, 1H, NH), 6.47-6.50 (m, 3H, CHAr), 6.55-6.61 (m, 2H, CHAr), 6.77-6.81 (d, 1H, CH=CH), 7.28-7.35 (m, 1H, CH=), 7.37-7.43 (m, 2H, CHAr), 7.68 (t, 2H, CHAr), 8.40 (s, 1H, OH). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 42.04, 116.52, 124.21, 127.65, 127.74, 129.25, 130.41, 137.36, 142.13, 142.78, 159.00.</p>
<p><u>PPA-17</u></p>  <p>N-[(2E)-3-phenylprop-2-en-1- yl]aniline</p>	Poudre orange clair	<p>T_f: 105 °C. IR (KBr 1 %, ν cm^{-1}) : 3345, 3053, 1525, 1485, 1435, 1310. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 3.84 (d, 2H, CH₂, J = 5.7 Hz), 5.33 (s, 1H, NH), 6.31-6.38 (m, 3H, CHAr), 7.02-7.11 (m, 3H, CHAr), 7.05-7.09 (t, 2H, CHAr), 7.19-7.22 (t, 2H, CHAr), 7.28-7.34 (m, 1H, CH=), 7.38-7.42 (d, 1H, CH=). ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 42.07, 116.46, 124.21, 126.55, 127.71, 129.04, 129.30, 130.62, 135.96, 144.87, 158.23.</p>

<p><u>PAMP-18</u></p>  <p>2-[(phenylamino) methyl] phenol</p>	Cristaux blanche	<p>T_f: 122.1–123.2 °C, IR (KBr 1 %, ν cm^{-1}) : 3200 (N-H), 1560-1640 (N-Hstr.).</p> <p>1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ ppm) : 4.19 (s, 2H, CH₂), 5.89 (s, 1H, NH), 6.55 (d, 1H, CHAr, J = 7.8 Hz), 6.67 (m, 2H, CHAr), 6.73-6.80 (m, 3H, CHAr), 7.00 (m, 2H, CHAr), 7.19 (d, 1H, CHAr, J = 7.5 Hz), 9.43(s, 1H, OH).</p> <p>^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6, δ ppm) : 41.87 (CH₂), 112.66, 115.07, 116.07, 119.22, 126.27, 127.89, 128.69, 129.24, 149.27, 155.68.</p>
<p><u>HAMP-19</u></p>  <p>2-[(4-hydroxyphenyl)amino] methyl phenol</p>	Cristaux blanche	<p>T_f: 134-135.7°C. IR (KBr 1 %, ν cm^{-1}) : 3200 (N-H), 3000-3100 (C-H_{Ar}).</p> <p>1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ ppm) : 4.11(d, 2H, CH₂), 5.40 (s, 1H, NH), 6.48 (d, 2H, CHAr, J = 7.6 Hz), 6.53 (d, 2H, CHAr, J = 7.4 Hz), 6.70 (t, 1H, CHAr, J = 8.0 Hz), 6.80 (d, 1H, CHAr, J = 7.7 Hz), 6.98 (t, 1H, CHAr, J = 8.0 Hz), 7.19 (d, 1H, CHAr, J = 7.9 Hz), 8.37 (s, 1H, OH), 8.88 (s, 1H, OH).</p> <p>^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6, δ ppm) : 43.32 (CH₂), 114.23, 115.33, 116.10, 119.45, 123.08, 126.61, 127.81, 142.13, 148.88, 157.40.</p>
<p><u>CAMP-20</u></p>  <p>2-[(3-chlorophenyl)amino]methyl phenol</p>	Poudre jaune clair	<p>T_f: 112-114°C. IR (KBr 1 %, ν cm^{-1}) : 2900 (CH_{ali}), 1560-1640 (N-Hstr.), 1230 (C-O).</p> <p>1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6, δ ppm) : 4.16 (s, 2H, CH₂), 6.34 (s, 1H, NH), 6.34-6.58 (m, 3H, CHAr), 6.75(t, 1H, CHAr), 6.83 (d, 1H, CHAr), 7.03(m, 3H, CHAr), 7.14 (s, 1H, OH).</p> <p>^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6, δ ppm) : 41.49(CH₂), 111.26, 111.63, 115.34, 115.40, 119.29, 125.59, 128.14, 128.70, 130.74, 134.01, 150.79, 155.49.</p>

<p>HABN-21</p>  <p>2-[(2-hydroxybenzyl)amino]benzonitrile</p>	Poudre blanche	<p>T_f: 120-120.7°C. IR (KBr 1 %, v cm⁻¹) : 3200 (N-H), 2200 (C≡N).</p> <p>¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 4.33 (d, 2H, CH₂), 4.80 (s, 1H, NH), 6.52 (t, 1H, CHAr), 6.61(d, 1H, CHAr), 6.74 (m, 3H, CHAr), 6.96 (t, 1H, CHAr), 7.08 (d, 1H, CHAr), 7.32 (t, 1H, CHAr), 7.44(s, 1H, OH).</p> <p>¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 42.60 (CH₂), 94.91 (C≡N), 112.00, 116.13, 116.38, 116.45, 118.54, 125.17, 128.20, 128.28, 133.36, 134.71, 151.18, 159.52.</p>
<p>NBAP-22</p>  <p>4-[(3-nitrobenzyl)amino]phenol</p>	Poudre rouge brique	<p>T_f: 105.6°C. IR (KBr 1 %, v cm⁻¹) : 3350–3500 (O–H), 1450–1590 (C=CAr), 1513, 1351 (NO₂).</p> <p>¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 4.33 (s, 2H, CH₂), 5.50 (s, 1H, NH), 7.30 (d, 2H, CHAr), 7.61 (m, 2H, CHAr), 8.08 (d, 1H, CHAr), 8.36 (m, 2H, CHAr), 8.80 (t, 1H, CHAr), 9.57 (s, 1H, OH).</p> <p>¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 42.24 (CH₂), 114.49, 115.36, 116.45, 122.53, 125.70, 130.26, 141.76, 144.38, 149.50, 157.81.</p>
<p>NBA-23</p>  <p>N-(3-nitrobenzyl)aniline</p>	Poudre orange foncé	<p>T_f: 74.2°C. IR (KBr 1 %, v cm⁻¹) : 1600 (N–H), 1450–1590 (C=CAr), 675–765 (C–HAr), 1400 (C–N), 1513, 1351 (NO₂).</p> <p>¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 4.42 (s, 2H, CH₂), 5.60 (s, 1H, NH), 6.51–6.59 (m, 3H, CHAr), 7.02–7.1 (m, 2H, CHAr), 7.82 (t, 1H, CHAr), 8.09 (d, 1H, CHAr), 8.21 (s, 1H, CHAr), 8.38 (d, 1H, CHAr).</p> <p>¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆, δ ppm) : 43.06 (CH₂), 113.20, 116.86, 122.26, 123.61, 128.56, 130.42, 134.31, 143.62, 148.23, 157.28.</p>

III.4. Etude électrochimique du pouvoir inhibiteur de la corrosion dans le milieu acide

III.4.1. Suivi de la densité du courant et du potentiel de corrosion en fonction du temps

L'Open Circuit Potential (OCP, potentiel en circuit ouvert), également défini par potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, fait référence à la différence de potentiel entre l'électrode de travail et de référence, dans notre cas celui de l'électrode au calomel saturée, en l'absence de tout courant ou valeur de potentiel appliqué. Il correspond donc au potentiel de corrosion dans le milieu d'étude (E_{corr}). Cette mesure nous permet de déterminer la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire avant de réaliser les tests électrochimiques de corrosion tels que les courbes de polarisation et d'impédance électrochimique. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable.

Le suivi du potentiel libre donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte. La **Figure III. 1** présente l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps (2 h d'immersion) de l'acier doux, à la température ambiante avec et en présence de l'inhibiteur PPAP-16.

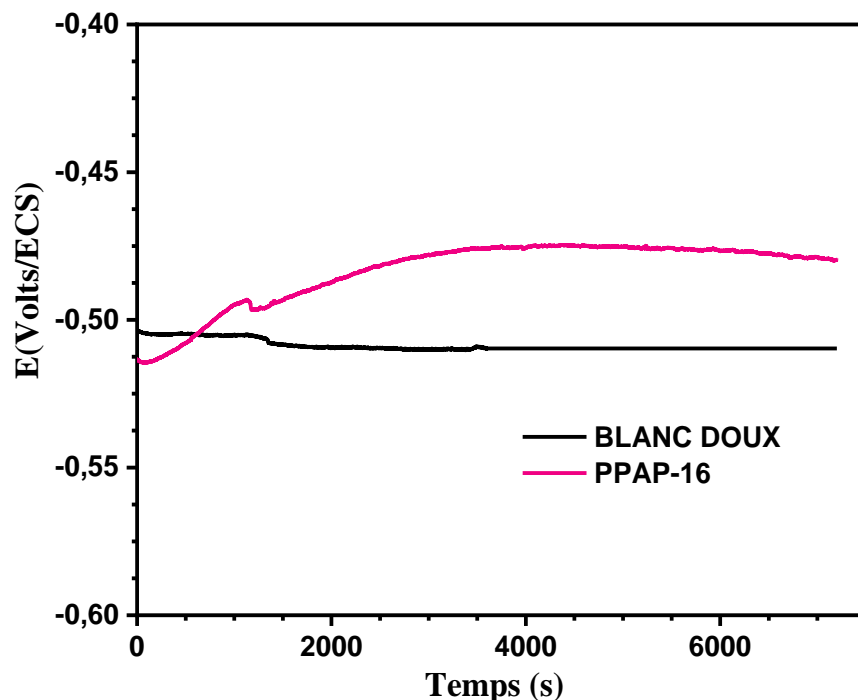


Figure III.1 : Suivi de l'évolution de la densité du courant de l'acier doux en présence de HCl 1M sans et avec l'inhibiteur PPAP-16 en mode OCP.

L'évolution du potentiel libre, pour l'essai réalisé sans inhibiteur, en fonction du temps est quasi-stationnaire, une très faible variation est obtenue. En présence de nos molécules synthétisées on remarque que le potentiel libre augmente avec le temps d'immersion (un anoblissement) avant d'atteindre une valeur stable, ce qui signifie que sur la surface métallique se forme une couche protectrice. Il faut environ 1h pour atteindre un état stable, donc afin de s'assurer que nos composés dissouts dans le HCl 1 M se sont bien déposés sur l'électrode de travail, on utilise un temps d'immersion de 2 h pour les mesures électrochimiques [7-10].

III.4.2. Etude de la corrosion des deux aciers dans le milieu acide

III.4.2.1. Les courbes de polarisation

Dans les mesures électrochimiques potentiodynamiques, le potentiel appliqué à l'échantillon varie dans un intervalle de ± 250 mV autour du potentiel de corrosion (E_{corr}) obtenu en mode Open Circuit Potentiel (OCP) avec une vitesse de balayage de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Ces courbes de polarisations ont été obtenues après deux heures d'immersion de l'électrode de travail dans la solution électrolytique à E_{corr} .

Les courbes de polarisation ($I = f(E)$) sont obtenues par variation continue du potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique jusqu'au domaine anodique en enregistrant la densité de courant correspondante pour chaque valeur du potentiel. La valeur de l'intensité du courant de corrosion I_{corr} est déterminée à partir de courbe $\log I = f(E)$. Ce courant de corrosion peut alors être obtenu en extrapolant la droite de Tafel, cathodique et anodique, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} .

La **Figure III. 2** montre les courbes de polarisation pour les deux aciers dans une solution de HCl 1M après 2h d'immersion. Le processus de corrosion implique divers aspects, qui traitent des réactions anodiques et cathodiques, de la migration électrophorétique des espèces ioniques au sein de l'électrolyte, des réactions chimiques secondaires entre le métal et les produits anodiques ou cathodiques [11].

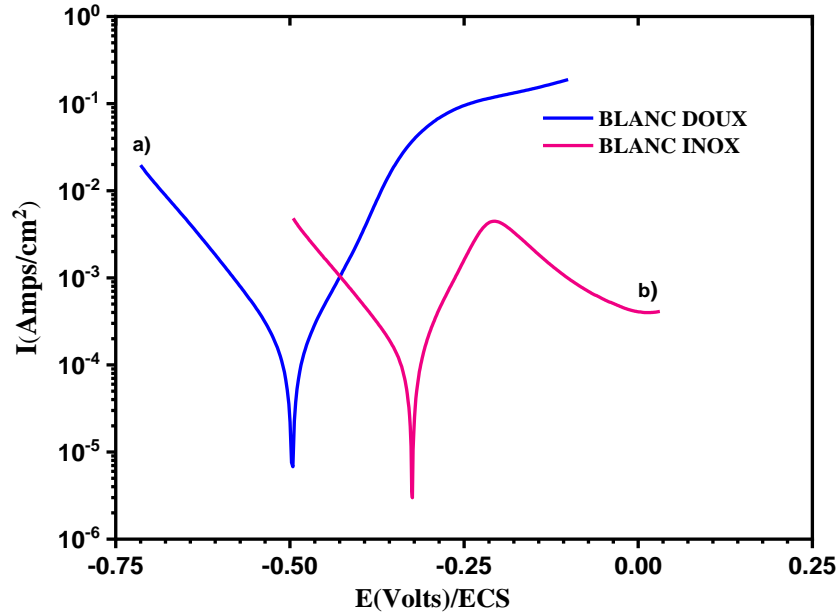
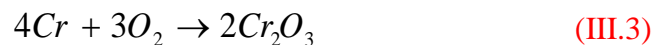
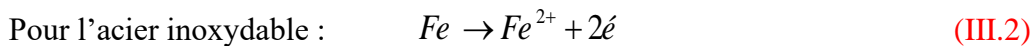
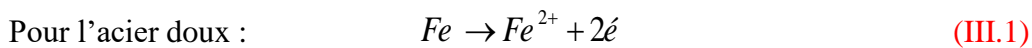


Figure III.2 : Courbes potentiodynamiques pour a) l'acier doux et b) l'acier inoxydable à température ambiante en milieu acide.

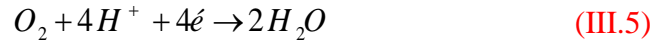
La corrosion métallique en solution acide se traduit simultanément par la présence d'une réaction d'oxydation du métal et une réaction de réduction de l'agent corrosif, H^+ dans notre cas. A l'anode, les réactions qui ont lieu sont des réactions d'oxydation. Il est le siège de la formation d'ions métalliques dans la solution par dissolution ainsi que la formation de complexes. Il comprend également la précipitation des ions métalliques à la surface du métal selon le type d'acier étudié :



La branche cathodique, où le métal est en immunité, est caractérisée par la réduction des H^+ . Les électrons libérés par les réactions anodiques sont consommés à la surface de la cathode, ce phénomène est commun pour les deux aciers :



La présence de l'oxygène gazeux dissous dans la solution aqueuse acide donne naissance à une réaction de réduction de l'oxygène selon l'équation électrochimique suivante :



Une autre réaction cathodique pertinente peut avoir lieu dans ces conditions et qui est la réduction du chlore en chlorure [12, 13]:



Lorsque les cations et les anions interagissent entre l'anode et la cathode, un précipité d'hydroxyde ferreux insoluble est susceptible de se former selon l'équation III.7. En excès d'oxygène, l'hydroxyde ferreux est rapidement oxydé en hydroxyde ferrique (Eq.III.8). La rouille que l'on trouve généralement à la surface du métal est la forme déshydratée d'hydroxyde ferrique, qui est l'oxyde de fer(III), également appelé oxyde ferrique (Fe_2O_3 , Eq. III.9) [14,15]. **Figure III.3** illustre les processus d'un système de corrosion des métaux ferreux en solution acide :

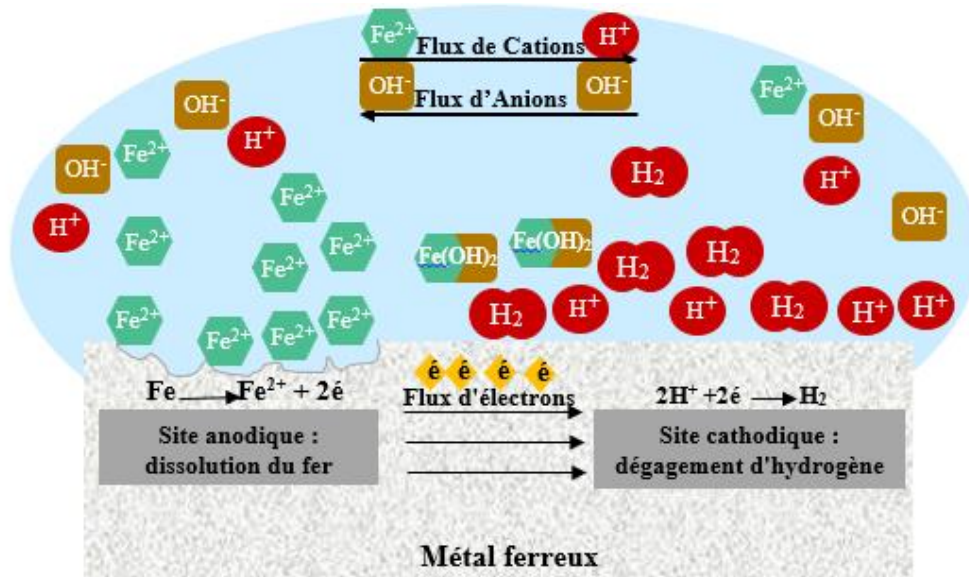
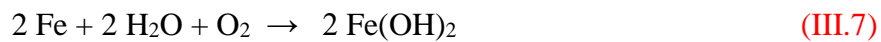


Figure III.3 : Processus électrochimique de corrosion des métaux ferreux en solution acide.

Si l'allure de la courbe cathodique est la même pour les deux types d'acier (**Figure III.2**), la courbe anodique est complètement différente et dépend du type d'acier dans notre milieu corrosif

(HCl 1M). On peut aussi observer une différence entre les valeurs du potentiel de corrosion et les densités de courant obtenues pour chaque matériau (**Tableau III.2**).

D'après la figure ci-dessus, l'acier doux est le matériau le moins noble et le moins résistif à la corrosion avec un potentiel de corrosion de l'ordre de -0,506 V/ECS et une densité de courant plus élevée (143,93 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Tableau III.2 : Les valeurs de E_{corr} et I_{corr} pour les deux matériaux obtenus à partir de l'extrapolation des droites de Tafel.

Matériau	E_{corr} vs ECS (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Acier doux	-0,506	143,93
Acier inoxydable	-0,339	76,6

L'acier inoxydable et comme son nom l'indique, est le plus résistant à la corrosion, on observe clairement la présence du palier de passivation avec une diminution notable dans la valeur de la densité de courant de corrosion (76,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ce phénomène est dû à la formation d'une couche protectrice à sa surface (couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3) en milieu acide qui réduit considérablement la surface de contact. L'ajout de quelques éléments chimiques à un acier doux même à faible quantité, notamment le Chrome, permet donc d'augmenter la résistance à la corrosion et présente un effet bénéfique avec une diminution de la vitesse de corrosion et le potentiel de corrosion se décale vers des valeurs plus noble (-0,339 V/ECS).

III.4.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures spectroscopiques d'impédances sont effectuées entre 10^{+5} Hz et 10^{-2} Hz en prenant 11 points par décade de fréquence. L'amplitude du signal alternatif appliquée est de 10 mV et dans les conditions du circuit ouvert (OCP). L'allure typique des diagrammes d'impédances obtenus au potentiel de corrosion après 2 heures d'immersion des deux aciers dans une solution HCl 1M sans la présence des inhibiteurs organiques est représentée dans la Figure suivante :

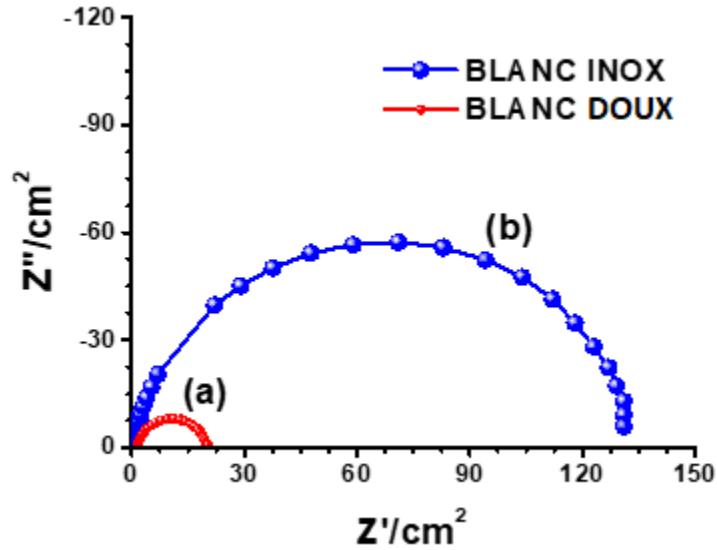


Figure III.4: Présentation de Nyquist pour (a) l'acier doux, (b) l'acier inoxydable

Parmi les nombreux circuits équivalents qui ont été proposés pour modéliser les interfaces électrochimiques, seuls quelques-uns s'appliquent réellement dans le cadre d'un système librement corrosif, le circuit électrique équivalent le plus simple pouvant décrire une interface métal/électrolyte est le circuit équivalent de la figure suivante :

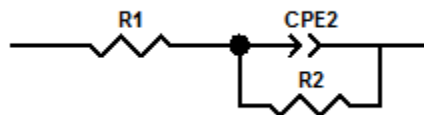


Figure III.5 : Circuit électrique équivalent utilisé pour modéliser les données expérimentales de la SIE dans le milieu acide sans inhibiteur [15, 16].

Ce modèle électrique équivalente est composé d'une résistance en série attribuée à la résistance de l'électrolyte (R_1), qui représente la chute ohmique au sein de la solution électrolytique, et d'un élément capacitif (CPE) placé en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_2 ou R_{tc}), qui décrit le comportement électrique de l'interface électrode-solution sous forme d'un demi-cercle. L'élément à phase constante (CPE), attribué à la capacité double couche, a été utilisé à la place de la capacité pure (C) en raison de l'inhomogénéité de la surface de l'acier, telle que la rugosité ainsi que la formation de produits de corrosion ou de porosité [17].

Un exemple typique de modélisation d'un des spectres d'impédance électrochimique obtenu est représenté sur la **Figure III.6**. Pour les deux aciers testés, on peut observer deux réactions différentes coté anodique dans le même milieu corrosif où l'acier doux est le moins résistant d'après sa faible valeur de résistance R_{tc} ($18,79 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Cette résistance est plus importante dans le cas de l'acier inoxydable où sa valeur est de $133,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ confirmant sa bonne passivation. L'ajout du chrome dans ce type d'acier améliore largement ses propriétés anticorrosives par formation d'une couche passivante d'oxyde de chrome (Cr_2O_3). Cet état de passivité peut être rompu lorsqu'il est travaillé, décapé ou agressé ce qui occasionnera la corrosion de l'acier inoxydable.

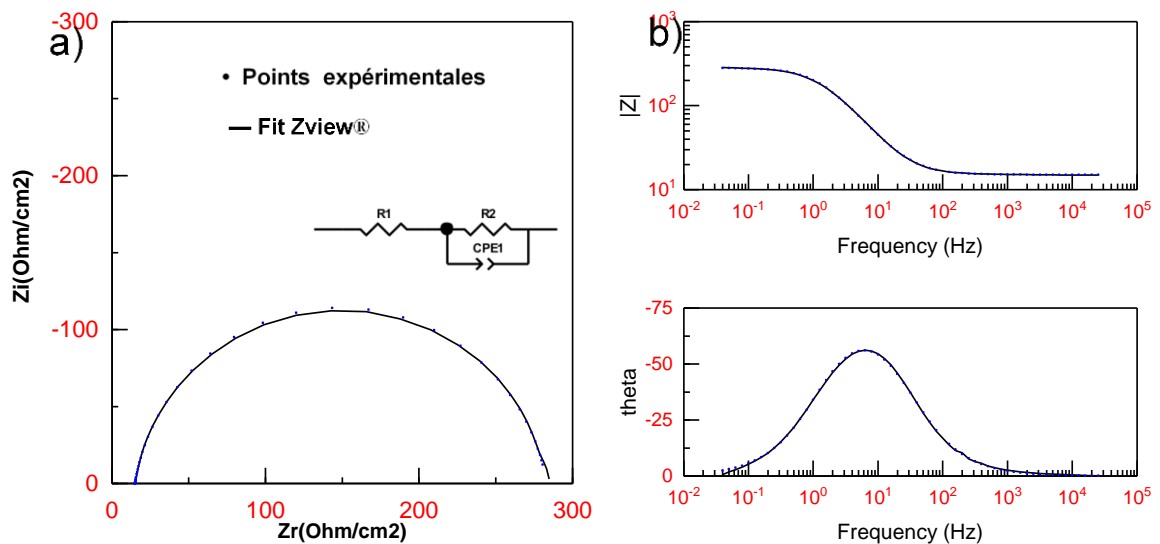


Figure III.6 : Modélisation d'un spectre d'impédance électrochimique en utilisant le circuit équivalent de **Figure III.5**. a) Représentation de Nyquist, b) Représentation de Bode.

III.4.3. Etude de l'efficacité des inhibiteurs organiques sélectionnés de la corrosion de l'acier doux en milieu acide

III.4.3.1. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'acier doux sans et avec l'addition des composés organiques dans un milieu d' HCl 1M, pour une concentration d'inhibiteurs de 10^{-4} M sont regroupées dans la **Figures III.7**.

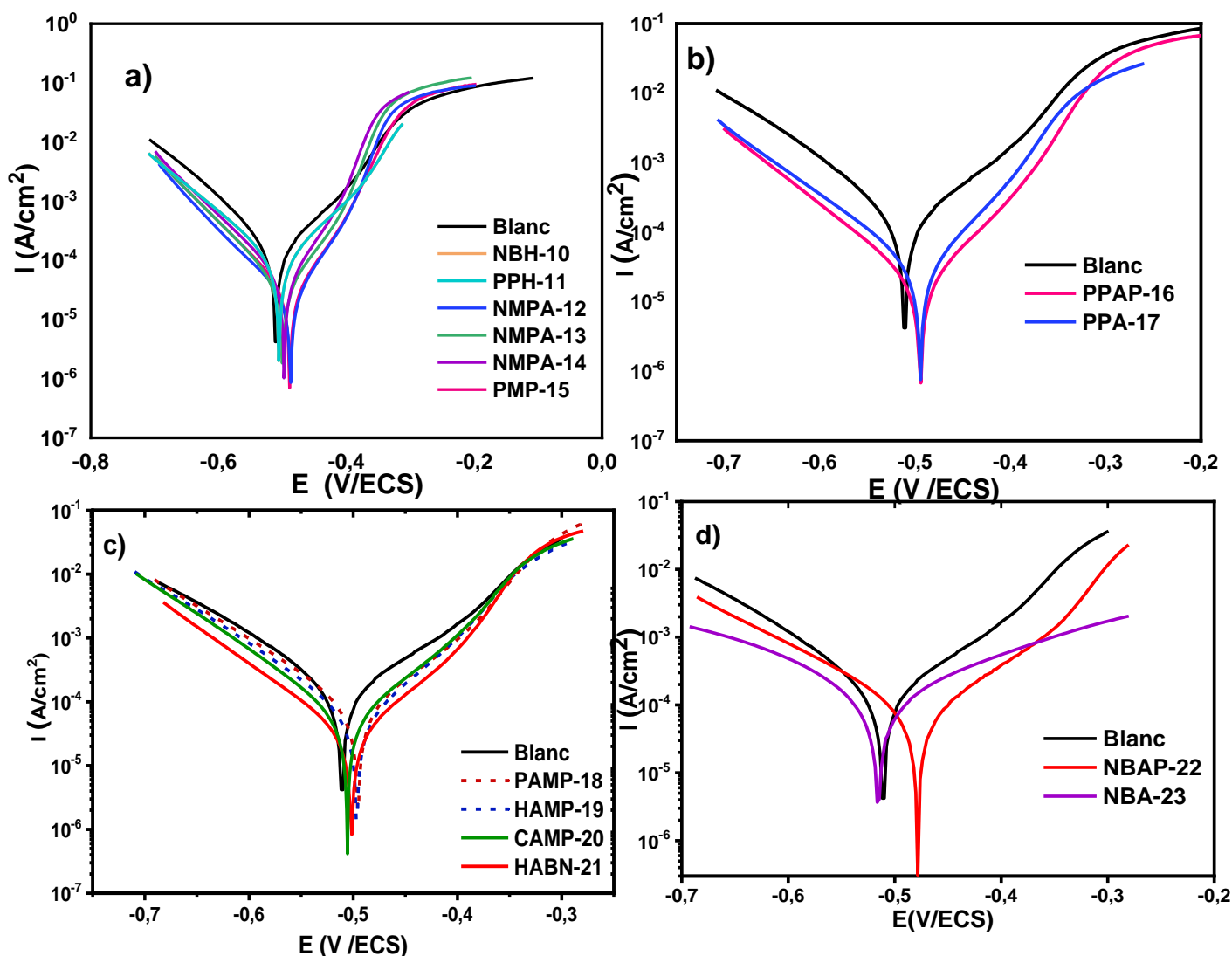


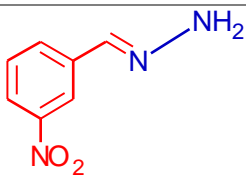
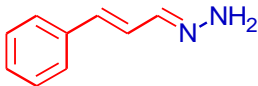
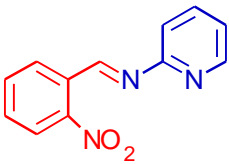
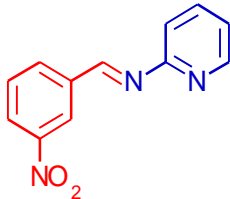
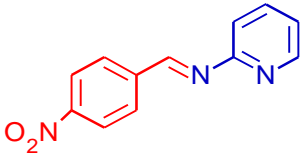
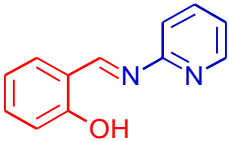
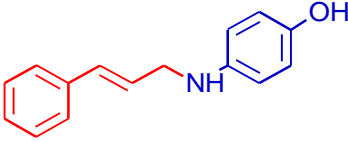
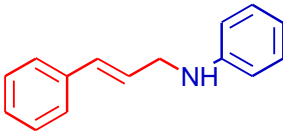
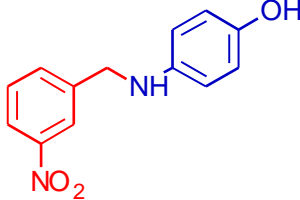
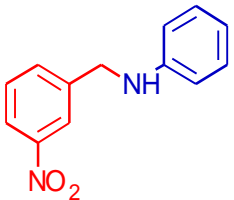
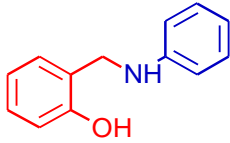
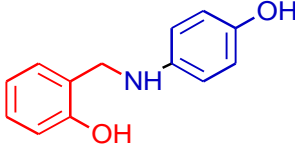
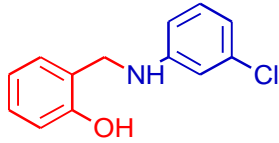
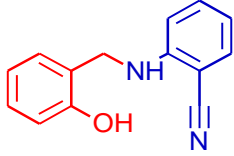
Figure III.7 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans 1 M HCl avec et sans présence des inhibiteurs organiques de concentration 10^{-4} M à 298 K

Les inhibiteurs dérivés d'amines et bases de Schiff testés dans cette étude peuvent être classés comme des inhibiteurs de type mixte en raison du déplacement de potentiel de corrosion (E_{corr}) en présence des inhibiteurs à des valeurs inférieures à 33 mV. En effet, ce comportement confirme les études précédentes reportés dans la littérature et déjà regroupées dans le **Tableau I.1** concernant les composés organiques en milieu acide.

L'ajout des inhibiteurs induit une augmentation des valeurs E_{corr} dans la quasi-totalité des composés testés, c'est-à-dire un anoblissement de l'acier avec une diminution importante dans les valeurs du courant de corrosion qui se traduit par une diminution de la vitesse de corrosion.

Afin de comparer l'efficacité inhibitrice des composés organiques testés dans cette étude et de déterminer l'effet de la présence des groupes fonctionnels tels que NO_2 , OH , CN et Cl , ces molécules sont divisées en quatre familles selon la structure des composés et le type de fonction qu'elles contiennent.

Tableau III.3. Distribution des composés synthétisés en quatre familles selon la structure des composés et le type de fonction.

<i>Les bases de Schiff</i>			
			
NBH-10	PPH-11	NMPA-12	
			
NMPA-13	NMPA-14	PMP-15	
<i>Les Amines avec une élongation de la chaîne carbonée</i>		<i>Les Amines portant un groupe Nitro (-NO₂) et Hydroxyle (-OH)</i>	
			
PPAP-16	PPA-17	NBAP-22	NBA-23
<i>Les Amines portant un groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure (-Cl)</i>			
			
PAMP-18	HAMP-19	CAMP-20	HABN-21

III.4.3.1.1. Les Amines portant un groupe Nitro (-NO₂) et Hydroxyle (-OH) :

D'après la littérature, les inhibiteurs de corrosion à base d'azote offrent de bonnes performances pour la diminution de la corrosion et en particulier les amines [18]. En effet, la présence de substituant (-NO₂) augmente l'efficacité de la protection. L'intégration du substituant (-NO₂) avec un atome d'azote et deux atomes d'oxygène dans des molécules plus petites augmente leur taille moléculaire et donc augmente l'efficacité d'inhibition [19].

La **Figure III.7d** présente les courbes de polarisation obtenue sans et avec l'addition des deux composés d'inhibiteurs dans un milieu d'HCl 1M, pour une concentration d'inhibiteurs de 10⁻⁴ M. Les valeurs de densités de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la résistance de polarisation (R_p), l'efficacité inhibitrice et la vitesse de corrosion (V_{corr}) pour chaque inhibiteur sont résumés dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4 : Paramètres de Tafel après immersion dans une solution de HCl 1 M d'acier ordinaire sans et avec inhibiteurs des Amines portant de groupe Nitro (-NO₂) et Hydroxyle (-OH) de concentration 10⁻⁴ M à 298 K.

	E_{corr}/SCE (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	IE (%)	V_{corr} ($\mu m/jour$)
Blanc	-0,506	143,93	31,18	/	4,572
NBAP-22	-0,482	10,466	389,08	92,73	0,332
NBA-23	-0,507	19,115	234,79	86,72	0,607

La molécule de référence NBA-23 avec un groupement NO₂ et un cycle aromatique présente une efficacité inhibitrice de l'ordre de 86.72%. L'ajout d'un groupement OH a la molécule (NBAP-22) induit un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles (-0,482 V/ECS) et une amélioration notable de la densité de courant de corrosion (10,466 $\mu A/cm^2$) où l'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 92.73%. Ce qui implique une diminution de la vitesse de corrosion (0,332 $\mu m/jour$) avec une augmentation notable de résistance de polarisation (389,08 $\Omega.cm^2$). L'introduction de cycle aromatique et un groupement OH dans les composés organiques portant un groupe Nitro (-NO₂) est très favorable pour l'abaissement de la vitesse de corrosion.

Ces résultats confirment ceux trouvés dans la littérature et rapportés par Lgaz et al. [20] qui ont montré que les composés portant le groupement Nitro (-NO₂) sont efficaces dans l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M, où les résultats ont montré que le composé avec NO₂ (P2) présentait une meilleure protection que celui avec -Me (P1).

III.4.3.1.2. Les Amines portant un groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure (-Cl)

Dans cette catégorie, le composé PAMP-18 est considéré comme composé de référence avec un groupe OH fonctionnel, son efficacité d'inhibition (η %) atteint 70,64 %. La présence de différents groupements dans les amines testées diminue sensiblement les densités de courant de corrosion pour atteindre 10,71 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans le cas du composé HABN-21 (Figure III.7c et Tableau III.5). L'ajout d'un deuxième groupe OH fonctionnel au deuxième cycle aromatique (HAMP-19) améliore l'efficacité inhibitrice pour atteindre 80,47 %.

Tableau III.5 : Paramètres de Tafel après immersion dans une solution de HCl 1 M d'acier doux sans et avec inhibiteurs des Amines portant de groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure (-Cl) de concentration 10^{-4} M à 298 K.

	E_{corr}/SCE (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	IE (%)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{jour}$)
Blanc	-0,506	143,93	31,18	-	4,572
PAMP-18	-0,495	42,26	162,8	70,64	1,342
HAMP-19	-0,496	28,11	200,40	80,47	0,893
CAMP-20	-0,505	14,06	315,24	90,23	0,447
HABN-21	-0,500	10,71	508,04	92,56	0,340

La substitution de la fonction OH par Cl (CAMP-20) ou CN (HABN-21) déplace le potentiel de corrosion E_{corr} vers la direction anodique (anoblissement) d'une part. D'autre part, elle augmente l' η % à des valeurs plus élevées 90,23 et 92,56 % pour CAMP-20 et HABN-21, respectivement.

Ces résultats confirment que la présence des cycles aromatiques (électrons π de la double liaison) et des groupements OH, CN, Cl sur le cycle aromatique est très favorable pour améliorer

l'efficacité inhibitrice des molécules organiques dans un milieu acide. Cela vient une autre fois confirmé les travaux de recherche publiés où l'efficacité peut être améliorée en présence de certains ions halogènes dans les solutions acides [21].

III.4.3.1.3. Les Amines avec une élévation de la chaîne carbonée

La longueur de la chaîne hydrocarbonée attachée à une molécule d'inhibiteur de corrosion peut jouer un rôle crucial dans la modulation de l'hydrophobie et du comportement de formation de film des inhibiteurs de corrosion. Cela peut avoir une influence directe sur le mécanisme d'adsorption et les performances d'inhibition. Le nombre de chaînes alkyle, le nombre d'unités hydrocarbonées présentes dans une chaîne et la présence de liaisons et d'hétéroatomes liés directement aux chaînes alkyles peuvent avoir une importance sur les caractéristiques de mouillage d'une molécule et sur la force d'adsorption [22].

Tableau III.6 : Paramètres de Tafel après immersion dans une solution de HCl 1 M d'acier doux sans et avec inhibiteurs des Amines avec une élévation de la chaîne carbonée de concentration 10^{-4} M à 298 K.

	E_{corr}/SCE (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	IE (%)	V_{corr} ($\mu m/jour$)
Blanc	-0,506	143,93	31,18	/	4,572
PPAP-16	-0,495	4,717	897,08	96,72	0,150
PPA-17	-0,495	26,503	216,29	81,59	0,842

L'ajout d'inhibiteurs PPAP-16 et PPA-17 (**Tableau III.6**) conduit à une augmentation significative de l'efficacité d'inhibition à 96,72 et 81,59 %, respectivement. Cette amélioration est visible dans les courbes de polarisation (**Figure III.7b**) avec un abaissement des densités de courant des branches anodique et cathodique. Le potentiel de corrosion présente un léger décalage vers des valeurs plus nobles après l'ajout des inhibiteurs. Cela confirme une autre fois le type mixte de ces inhibiteurs dans un milieu acide avec une action à la fois sur les processus anodiques et cathodiques.

En effet, ces molécules agissent sur le mécanisme de la réaction cathodique de l'hydrogène et le blocage des sites actifs à la surface du métal. Le composé le plus efficace est celui avec une

élongation de la chaîne carbonée (PPAP-16) avec toujours l'apport bénéfique de la présence d'un groupement OH sur le cycle aromatique lorsque on compare deux composés ayant la même chaîne carbonée (PPAP-16 et PPA-17).

III.4.3.1.4. Les bases de Schiff

Dans la classe des bases de Schiff, on a synthétisé deux molécules à une liaison hydrazine et quatre molécules d'azote hétérocycliques, testées pour la première fois en milieu acide HCl. Les molécules hétérocycliques azotées ont la particularité d'avoir un azote de types pyridine, un groupement Nitro en différente position ainsi que la présence sur l'une des molécules d'un groupe OH et cela dans le but de tester l'effet de la présence de ce groupe.

La classification de ces composés en termes d'efficacité inhibitrice donne l'ordre suivant : NMPA-12 > NMPA-14 > PMP-15 > NMPA-13 > NBH-10 > PPH-11 (**Figure III.7a** et **Tableau III.7**), donc on constate que le meilleur inhibiteur est le composé NMPA-12 avec un groupe fonctionnel NO₂ en position ortho.

La présence d'un groupement nitro (NO₂) à la position ortho (NMPA-12) par rapport au groupement (OH) à la même position (PMP-15) induit un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles et un abaissement de la densité de courant de corrosion avec une efficacité inhibitrice de l'ordre de 95,55 %. On constate que la présence d'un groupement (NO₂) en position ortho est plus favorable par rapport à la présence d'un groupe OH en même position.

A l'inverse, le changement de la position du groupement nitro (NO₂) de la position ortho (NMPA-12) vers la position méta (NMPA-13) ou para (NMPA-14) est accompagné par une augmentation de la vitesse de corrosion et une diminution de l'efficacité inhibitrice à 91,74 et 93,97%, respectivement. La position ortho est la plus favorable pour ces composés testés. Il faut souligner aussi qu'un composé ayant un groupe NO₂ en position ortho (NMPA-12) et en position méta (NMPA-13) est toujours plus intéressant en termes d'efficacité inhibitrice qu'un composé ayant même un groupe OH en position ortho (PMP-15). Pour les molécules à une liaison hydrazine, il y a une grande convergence dans le taux d'inhibition NBH-10 (75.32%) et PPH-11(74.47%) tandis que les molécules d'azote hétérocycliques présentent des efficacités largement supérieures. On peut conclure que non seulement le type de groupe fonctionnel influe sur l'inhibition de la corrosion mais aussi la position de ce groupe dans la molécule.

Tableau III.7 : Paramètres de Tafel après immersion dans une solution de HCl 1 M d'acier doux sans et avec inhibiteurs des bases des Schiff de concentration 10^{-4} M à 298 K

	E_{corr}/SCE (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	IE (%)	V_{corr} ($\mu m/jour$)
Blanc	-0,506	143,93	31,18	/	4,572
NBH-10	-0,506	35,513	124,72	75,32	1,128
PPH-11	-0,505	36,75	118,98	74,47	1,167
NMPA-12	-0,488	6,405	476,63	95,55	0,203
NMPA-13	-0,503	11,876	371,19	91,74	0,377
NMPA-14	-0,497	8,527	451,88	93,97	0,271
PMP-15	-0,487	10,29	371,98	92,85	0,327

III.4.3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une deuxième technique utilisée dans notre étude afin de confirmer les résultats obtenus en utilisant les courbes de polarisations. Cette technique nous permet de déterminer l'efficacité d'inhibition de nos composés organiques en milieu acide en utilisant l'équation suivante :

$$\eta\% = \frac{R_{P(inh)} - R_p}{R_{P(inh)}} \times 100 \quad (III.10)$$

Où $R_{P(inh)}$ et R_p sont les valeurs des résistances de polarisation du matériau avec et sans addition des inhibiteurs, respectivement.

L'allure des spectres de la SIE obtenus en mode de présentation Nyquist pour les quatre familles de composés organiques testés pour l'acier doux dans HCl 1 M sont regroupés dans la **Figure III.8**.

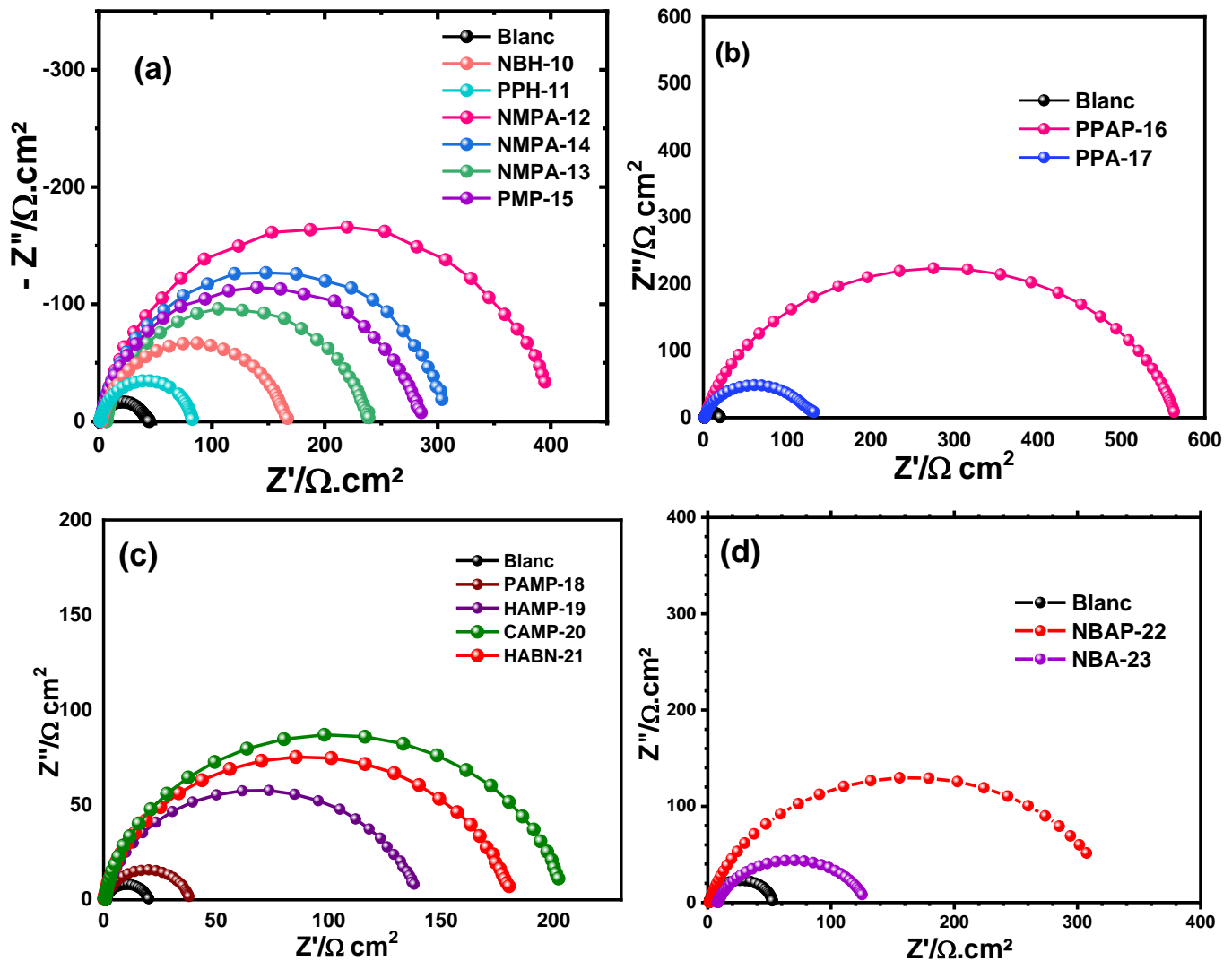


Figure III.8 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier ordinaire dans HCl 1 M en absence et en présence des différents inhibiteurs organiques (10^{-4} M) à 298 K.

Les formes différentes des diagrammes d'impédance obtenus, nous a conduit à les modélisés en utilisant différents circuits électriques équivalents, au total deux modèles. Le premier circuit déjà présenté auparavant (**Figure III.4**), utilisé pour décrire le comportement de l'acier dans un milieu acide sans inhibiteurs. Dans le cas de la présence des inhibiteurs et à cause de l'aplatissement du demi-cercle attestant l'existence de deux constantes de temps qui dans certains cas difficiles à les séparer. Ce phénomène se manifeste dans le diagramme de Bode (**Figure III.9b**) par la présence d'un plateau mieux visible.

La modélisation des spectres est réalisée dans ce cas en utilisant une résistance de l'électrolyte (R_1) en série avec une CPE2 attribuée à la couche formée par la déposition des molécules organiques et le produit de corrosion en parallèle avec la résistance de ce film ($R_2 = R_f$). Cette résistance est placée en série avec un élément capacitif (CPE3) de la double couche formée à l'interface Métal/électrolyte. Cette capacité double couche est en parallèle avec la résistance de transfert de charge (R_3) liée au processus de corrosion (**Figure III.9c**). Par conséquent, la résistance de polarisation (R_p) totale du phénomène de transfert de charge et du film peut être considérée comme étant la somme des deux résistances ($R_p = R_2 + R_3$).

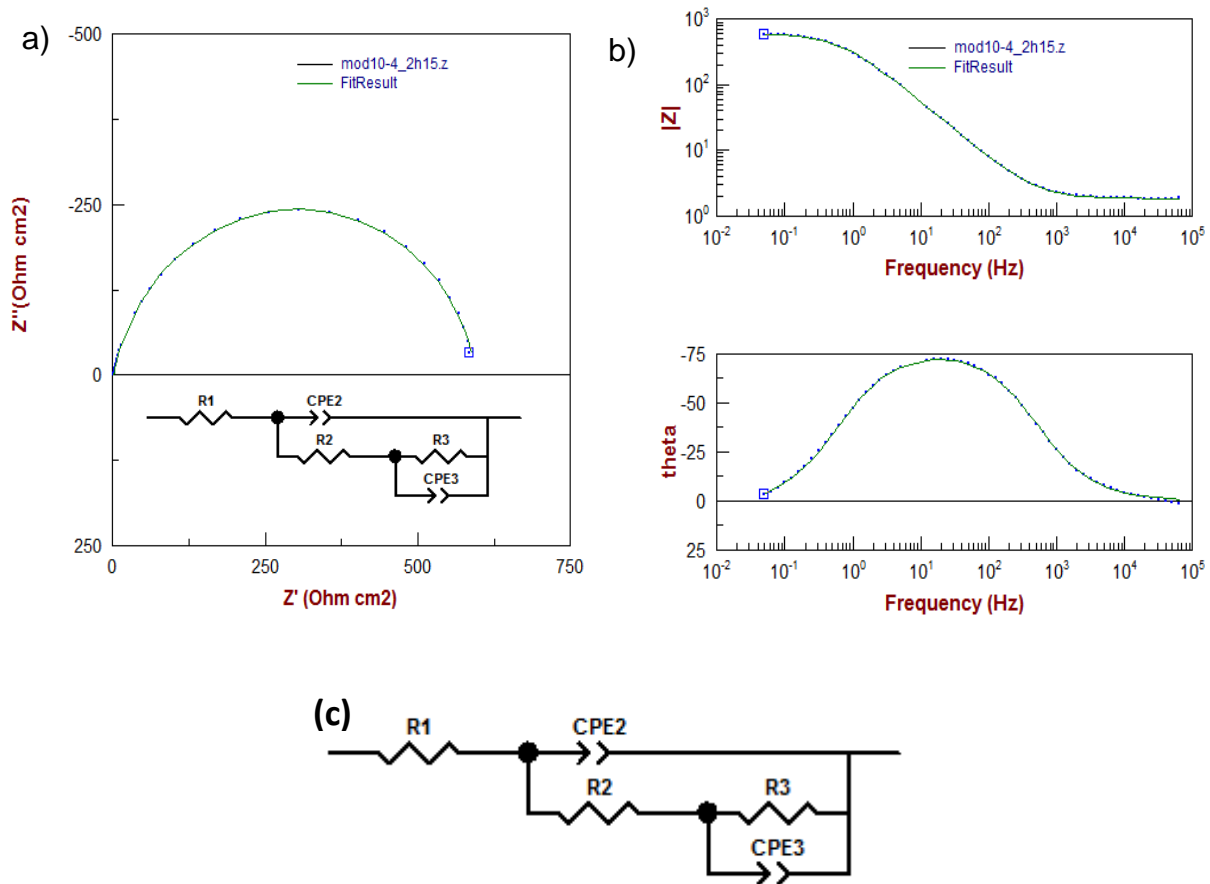


Figure III.9: Exemple de modélisation d'un spectre d'impédance électrochimique

a) représentation de Nyquist et b) représentation de Bode, c) circuit équivalent utilisé.

III.4.3.2.1. Les Amines portant un groupe Nitro (-NO₂) et Hydroxyle (-OH) :

Les paramètres caractéristiques des diagrammes d'impédances de la **Figure III.8d** obtenus après modélisation de ces spectres en utilisant le circuit équivalent de la **Figure III.9c** sont regroupés dans le **Tableau III.8**.

L'addition des inhibiteurs à une concentration de 10⁻⁴ M augmente fortement la résistance de polarisation. Des valeurs comprises entre 120,6 et 327,6 Ω.cm² ont été obtenues avec une valeur maximale du taux d'efficacité de l'ordre de de 94,26% pour le composé NBAP-22. L'augmentation de R_p en présence d'inhibiteurs atteste de l'existence et de l'efficacité du film organique adsorbé à la surface de l'acier doux. Un tel phénomène s'est accompagné d'une augmentation de la résistance au transfert de charge qui améliore considérablement la résistance à la corrosion.

Selon les résultats de la SIE, l'inhibiteur NBAP-22 présente la meilleure résistance à la corrosion en accord total avec les résultats obtenus à partir des courbes courant-potential et confirme une fois de plus l'activité d'inhibition élevée de l'acier doux en milieu HCl 1M non seulement de ce composé mais aussi des deux autres inhibiteurs.

Tableau III.8 : Paramètres EIS pour l'acier doux dans 1 M HCl sans et avec inhibiteurs d'Amines portant de groupe Nitro (-NO₂) et Hydroxyle (-OH) (10⁻⁴ M).

	Blanc	NBAP-22	NBA-23
Re (Ω.cm²)	1,104	1,307	8,028
Rp (Ω.cm²)	18,79	327,6	120,6
η (%)	-	94,26	84,42

III.4.3.2.2. Les Amines portant un groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure(-Cl)

L'examen des valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique regroupées dans le **Tableau III.9**, nous permet de constater que l'addition de l'inhibiteur CAMP-20 a augmenté la R_p de 18,79 à 204,46 Ω.cm². L'augmentation des valeurs de la résistance de polarisation peut être attribuée à l'adsorption des molécules des inhibiteurs organiques à la surface de l'acier formant une couche protectrice. En effet, la double couche formée à l'interface acier-solution acide est considérée comme un

condensateur électrique, dont sa capacité diminue avec le déplacement des molécules d'eau et d'acide présente à l'interface en faveur des molécules organiques adsorbées à la surface de l'acier, tout en réduisant le nombre de sites actifs de corrosion.

Selon les résultats obtenus, les inhibiteurs CAMP-20 et HABN-21 présentent la meilleure résistance à la corrosion en accord total avec l'étude de polarisation potentiodynamique. Cette évolution est due à l'effet de la nature des substituants dans chaque composé. La légère différence entre les valeurs de la SIE et les résultats de polarisation peut être liée à la différence dans le principe de mesure des deux techniques ainsi qu'aux erreurs expérimentales et de modélisation.

Tableau III.9 : Paramètres EIS pour l'acier doux dans 1 M HCl sans et avec inhibiteurs d'Amines portant de groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure (-Cl) (10^{-4} M).

	Blanc	PAMP-18	HAMP-19	CAMP-20	HABN-21
Re ($\Omega.cm^2$)	1,104	0,558	1,074	0,403	0,318
Rp ($\Omega.cm^2$)	18,79	37,67	142,00	204,46	181,28
η (%)	-	50,12	86,77	90,81	89,63

III.4.3.2.3. Les Amines avec une élongation de la chaîne carbonée

Dans le cas des composés amines avec une élongation de la chaîne carbonée, leurs présences dans le milieu d'étude a augmenté la résistance de polarisation de $18,79 \Omega.cm^2$ pour l'échantillon sans inhibiteur à $563,80$ et $127,20 \Omega.cm^2$ avec les composés PPAP-16 et PPA-17, respectivement. Cela est dû à la substitution des molécules H_2O et des ions de la solution acide (H^+ , Cl^-) à la surface de l'acier par les molécules des composés testés (PPAP-16 et PPA-17). De même, l'augmentation de la concentration en inhibiteurs augmente la valeur de Rp et l'efficacité d'inhibition (η %) et atteste la croissance de l'épaisseur du film organique adsorbé à la surface de l'acier ordinaire et une diminution importante de l'activité de corrosion.

L'étude comparative révèle que l'inhibiteur de PPAP-16 présentait la meilleure efficacité d'inhibition et atteint une valeur maximale de $96,67$ %. Cette efficacité évolue dans le sens suivant : PPAP-16 > PPA-17 en accord avec l'ordre déjà trouvé à partir des courbes de la polarisation.

Tableau III.10 : Paramètres EIS pour l'acier doux dans 1 M HCl sans et avec inhibiteurs d'Amines avec une élévation de la chaîne carbonée (10^{-4} M).

	Blanc	PPAP-16	PPA-17
Re ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1,104	1,589	1,664
Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	18,79	563,80	127,2
η (%)	-	96,67	85,23

III.4.3.2.4. Les bases de Schiff

Dans le cas des bases de Schiff, l'addition de ces composés à une concentration de 10^{-4} M augmente fortement la résistance de polarisation. Des valeurs comprises entre 82,09 et 405,39 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ont été obtenues. L'efficacité inhibitrice des quatre composés hétérocycliques azotés testés est supérieure à 92 %, tandis que pour les molécules à une liaison hydrazine est supérieure à 76 %.

Il est clair que l'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier peut se produire directement par des interactions accepteur-donneur entre les doublets libres des hétéroatomes, les électrons (π) des molécules des bases de Schiff et les orbitales (d) vacantes du fer. Ces composés agissent sur la dissolution de l'acier en contrôlant à la fois la réaction cathodique et anodique. En solution acide, les composés contenant des atomes d'azote tels que les bases de Schiff peuvent s'adsorber sur les sites actifs cathodiques de la surface d'acier en réduisant le dégagement d'hydrogène. De plus, ces composés sont aussi capables de s'adsorber sur un des sites anodiques en présence des groupements électrodonneurs comme les hétéroatomes (N, O), le groupe nitro ($-\text{NO}_2$), le groupe Hydroxyle ($-\text{OH}$), les cycles aromatiques et les hétérocycles azotés ; ce qui permet de diminuer considérablement la dissolution de l'acier.

Tableau III.11 : Paramètres EIS pour l'acier doux dans 1 M HCl sans et avec inhibiteurs de bases de Schiff (10^{-4} M).

	Blanc	NBH-10	PPH-11	NMPA-12	NMPA-13	NMPA-14	PMP-15
Re($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1,104	1,874	1,045	1,208	5,819	2,984	0,320
Rp($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	18,79	165,8	82,09	405,39	238,58	331,12	294,48
η (%)	-	88,66	76,45	95,36	92,12	94,33	93,62

III.4.3.3. Effet de la concentration

Notre première étude électrochimique était pour objectif de tester l'efficacité inhibitrice des molécules synthétisées pour une concentration 10^{-4} M dans un milieu HCl 1M. Cette deuxième partie sera consacrée à l'étude de l'effet de la concentration des inhibiteurs sur l'efficacité inhibitrice. Pour cela, des courbes de polarisation ont été réalisées pour trois autres concentrations d'inhibiteurs 5×10^{-5} , 10^{-5} et 5×10^{-4} M.

Le taux de recouvrement de la surface métallique pour chacun des composés organiques a été calculée par l'équation III.11 et est répertorié dans le **Tableaux III.12**

$$\theta = \frac{\eta(\%) }{100} = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \quad \text{(III.11)}$$

Où I_{corr} et $I_{corr(inh)}$ sont les valeurs de densité du courant sans et avec addition de l'inhibiteur, respectivement, déterminées par l'exploitation des droites de Tafel.

Tableau III.12: Paramètres électrochimique obtenus à partir des courbes de polarisation à différentes concentrations dans le cas de l'acier doux.

	C_{inh} (x 10^{-4} M)	$E_{corr/ECS}$ (V)	I_{corr} (μ A/cm ²)	Rp (Ω .cm ²)	IE (%)	θ	V_{corr} (μ m/jour)
Blanc	0	-0,506	143,93	31,18	-	-	4,572
Les Bases de Schiff							
NBH-10	0,1	-0,526	39,377	111,35	72,64	0,72	1,251
	0,5	-0,510	37,363	120,90	74,04	0,74	1,187
	1	-0,506	35,513	124,72	75,32	0,75	1,128
	5	-0,507	32,858	136,66	77,17	0,77	1,044
PPH-11	0,1	-0,515	39,397	111,36	72,62	0,72	1,251
	0,5	-0,518	38,865	115,48	72,99	0,72	1,235
	1	-0,505	36,75	118,98	74,47	0,74	1,167
	5	-0,476	36,144	120,90	74,48	0,74	1,148
NMPA-12	0,1	-0,496	13,796	311,95	90,41	0,90	0,438
	0,5	-0,497	10,638	399,56	92,61	0,93	0,338
	1	-0,488	6,405	476,63	95,55	0,96	0,203
	5	-0,460	5,067	885,80	96,48	0,96	0,161
NMPA-13	0,1	-0,495	17,813	251,85	87,62	0,88	0,566
	0,5	-0,502	14,753	283,45	89,75	0,90	0,469
	1	-0,503	11,876	371,19	91,74	0,92	0,377
	5	-0,505	8,578	519,66	94,04	0,94	0,272

NMPA-14	0,1	-0,493	15,885	264,25	88,96	0,89	0,505
	0,5	-0,498	13,8	324,79	90,41	0,90	0,438
	1	-0,497	8,527	451,88	93,97	0,94	0,271
	5	-0,481	5,778	758,65	95,99	0,96	0,184
PMP-15	0,1	-0,494	16,308	273,50	88,66	0,87	0,518
	0,5	-0,499	13,868	295,23	90,36	0,90	0,441
	1	-0,487	10,29	371,98	92,85	0,93	0,327
	5	-0,501	8,074	555,80	94,39	0,94	0,256
Les Amines							
PPAP-16	0,1	-0,502	18,667	260,71	87,03	0,87	0,593
	0,5	-0,497	11,615	275,94	91,93	0,92	0,369
	1	-0,495	4,717	897,08	96,72	0,97	0,150
	5	-0,501	3,902	925,01	97,29	0,97	0,124
PPA-17	0,1	-0,483	35,312	101,53	75,47	0,75	1,122
	0,5	-0,488	29,702	154,39	79,36	0,79	0,944
	1	-0,495	26,503	216,29	81,59	0,82	0,842
	5	-0,514	18,660	314,39	87,04	0,87	0,593
PAMP-18	0,1	-0,493	73,90	61,43	48,65	0,49	2,348
	0,5	-0,500	67,68	75,52	52,98	0,53	2,150
	1	-0,495	42,26	162,8	70,64	0,71	1,342
	5	-0,503	33,57	157,05	76,68	0,77	1,066
HAMP-19	0,1	-0,483	55,48	85,13	61,45	0,61	1,762
	0,5	-0,498	34,26	151,57	76,20	0,76	1,088
	1	-0,496	28,11	200,40	80,47	0,80	0,893
	5	-0,489	25,78	203,95	82,09	0,82	0,819
CAMP-20	0,1	-0,502	15,58	309,82	89,17	0,89	0,495
	0,5	-0,500	14,35	350,58	90,03	0,90	0,456
	1	-0,505	14,06	315,24	90,23	0,90	0,447
	5	-0,500	11,00	400,88	92,36	0,92	0,349
HABN-21	0,1	-0,492	17,85	300,87	87,60	0,88	0,567
	0,5	-0,496	11,64	430,40	91,91	0,92	0,370
	1	-0,500	10,71	508,04	92,56	0,93	0,340
	5	-0,473	8,04	590,30	94,41	0,94	0,255
NBAP-22	0,1	-0,489	13,455	333,47	90,65	0,90	0,427
	0,5	-0,481	11,562	346,44	91,96	0,91	0,367
	1	-0,482	10,466	389,08	92,73	0,92	0,332
	5	-0,481	9,913	445,42	93,11	0,93	0,315
NBA-23	0,1	-0,504	31,746	141,34	77,94	0,77	1,008
	0,5	-0,505	19,992	224,31	86,10	0,86	0,635

1	-0,507	19,115	234,79	86,72	0,86	0,607
5	-0,505	17,773	252,46	87,65	0,87	0,565

Les histogrammes de la **Figure III.10** montrent les pourcentages d'efficacité inhibitrices des composés obtenus par ordre croissant de la concentration. Comme on peut le voir, la concentration accrue d'inhibiteurs dans le milieu corrosif a induit une augmentation de l'efficacité inhibitrice de ces composés organiques, ce qui indique que le film adsorbant des inhibiteurs sur les surfaces en acier devient plus stable et rigide. De plus, cette efficacité est observée même à de faibles concentrations ce qui confirme que les molécules organiques ont été adsorbées à la surface de l'acier avec formation d'un film protecteur.

Concernant les composés d'Amines, PPAP-16 est de loin le meilleur inhibiteur de cette famille dans un milieu acide avec une efficacité d'inhibition de l'ordre de 97% pour une concentration d'inhibiteur de 0,5 mM (**Tableau III.12**). En ce qui concerne les bases de Schiff, le composé NMPA-12 est le meilleur inhibiteur efficace en solution de HCl avec l'efficacité d'inhibition la plus élevée de 96,48 % à une concentration de 0,5 mM. Par conséquent, ces composés peuvent être considérés comme des inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique, et une longueur de chaîne alkyle plus longue peut améliorer leurs performances inhibitrices, ce qui est parfaitement conforme aux résultats obtenus dans la première partie de cette étude.

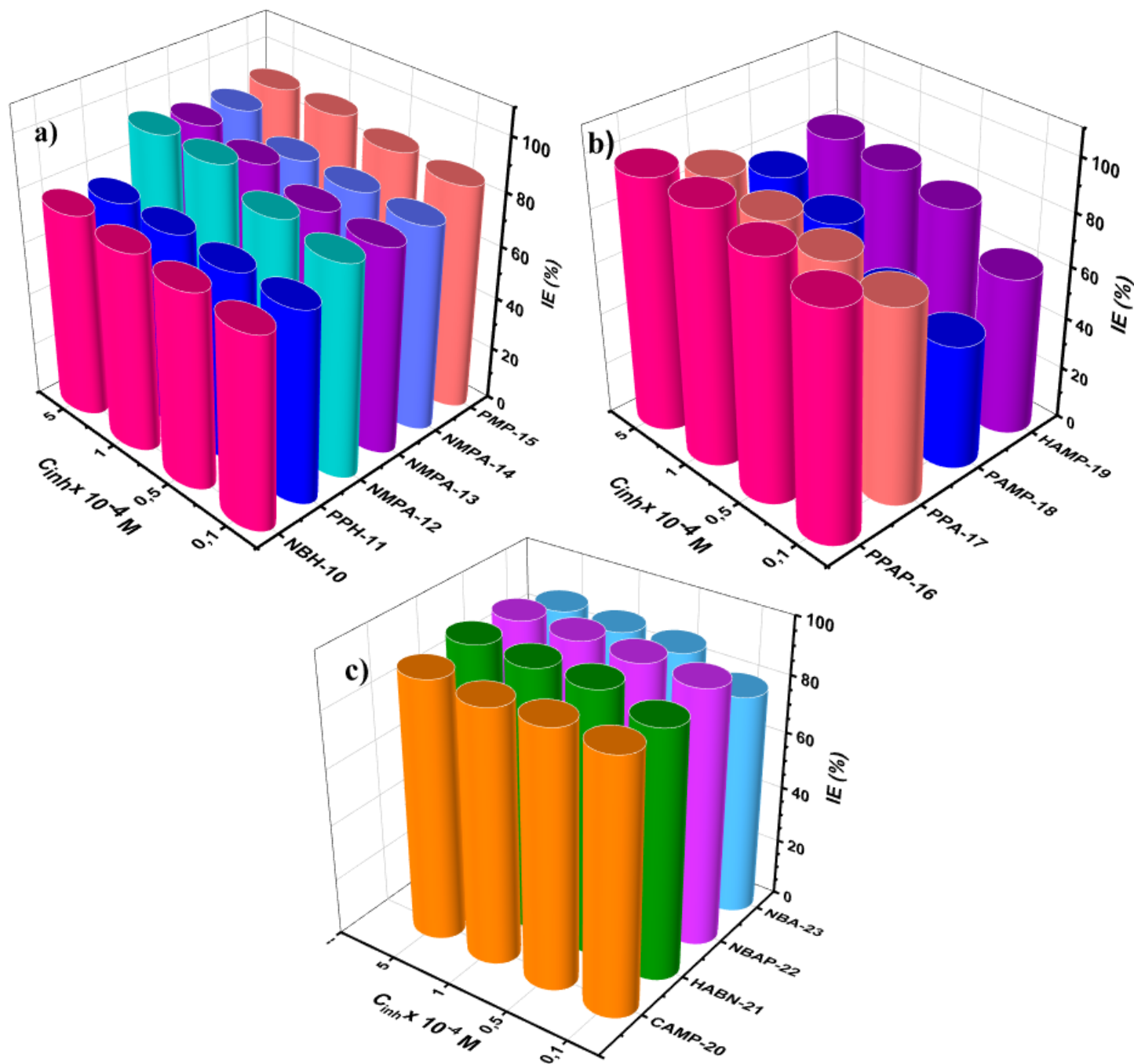


Figure III.10 : Histogrammes de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'acier doux dans HCl 1M à 298 K : a) les bases de Schiff, b) et c) les Amines.

III.4.3.4. Isotherme d'adsorption

Fréquemment, la première réaction des inhibiteurs organiques qui se produit en solution acide est de s'adsorber sur la surface de l'acier, cette action dépend des propriétés électroniques de l'acier et des espèces impliquées. L'isotherme d'adsorption permet de mieux décrire la nature de l'interaction entre les inhibiteurs synthétisés et la surface de l'acier dans le processus de corrosion. L'isotherme d'adsorption est alors un complément important permettant la détermination du mécanisme électrochimique conduisant à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface de l'acier. Afin d'obtenir l'isotherme, le taux de recouvrement (θ) de la surface d'acier en fonction de la concentration en inhibiteur doit être connu.

La grande concordance entre nos résultats expérimentaux et les modèles d'isothermes testés (Langmuir, Temkin et Frumkin) a été obtenue en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Elle est fréquemment utilisée pour représenter des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition. Son utilisation suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée. Tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement. Sur la base de cette isotherme le taux de recouvrement (θ) est lié à la concentration de l'inhibiteur C_{inh} par ce qui suit :

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

Où K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte. K_{ads} est obtenu à partir du tracé de $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de C_{inh} et représente l'intersection de la droite sur l'axe $\frac{C_{inh}}{\theta}$.

K_{ads} est lié à l'énergie libre d'adsorption standard (ΔG_{ads}^0) par l'équation suivante :

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

Où $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ est la constante universelle des gaz, T (K) est la température et 55,5 est la concentration molaire de l'eau en solution (mol/L).

Le graphique de C_{inh}/θ en fonction de C_{inh} (**Figure III.11**) présente des droites avec un coefficient de corrélation (R^2) et une pente proche de 1 pour tous les inhibiteurs (**Tableau III.13**). Ce qui indique que l'adsorption de nos inhibiteurs organiques sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte.

Les valeurs négatives de ΔG_{ads}^0 indiquent la spontanéité et la forte stabilité d'adsorption des molécules en surface. Généralement, la théorie distingue deux types différents de mécanisme d'adsorption, l'un est la chimisorption par interactions chimiques avec un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes, il se produit lorsque ΔG_{ads}^0 est avoisine -40 kJ mol^{-1} ou plus négatif. Par contre, le deuxième type est la physisorption par interactions de van der Waals; il se produit lorsque ΔG_{ads}^0 est d'environ -20 kJ mol^{-1} ou moins négatif [22, 23].

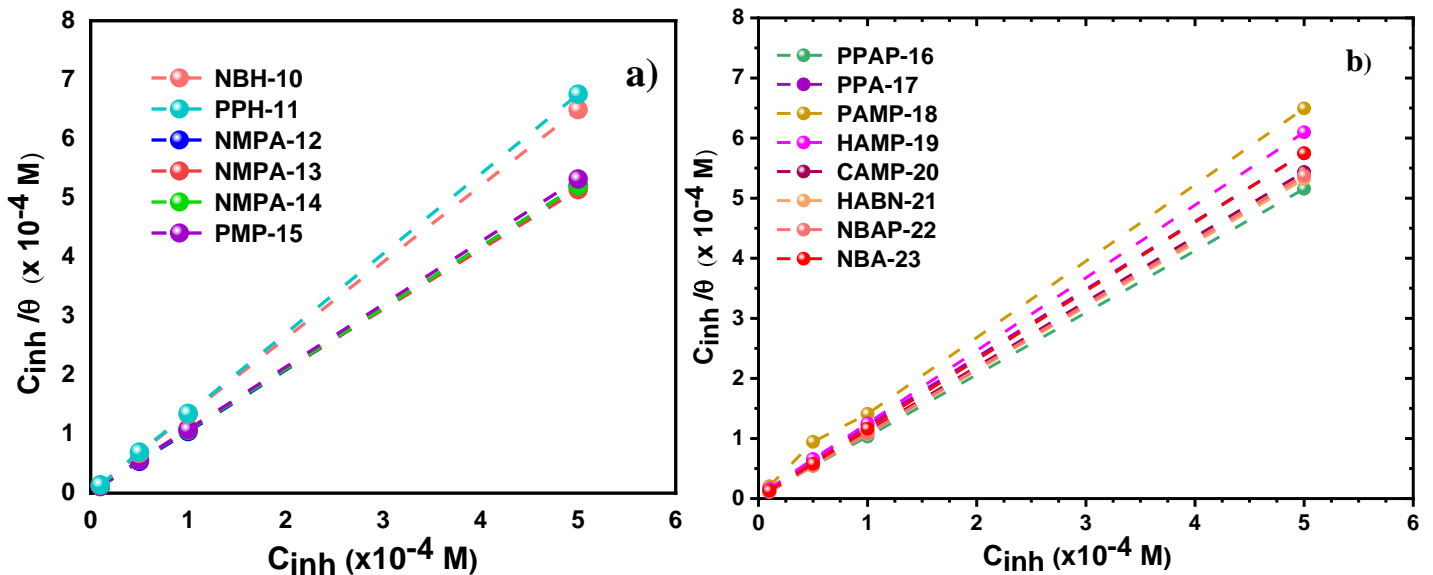


Figure III.11 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des inhibiteurs a) bases de Schiff et b) Amines dans 1 M HCl pour l'acier doux à 298 K.

Les valeurs élevées pour les K_{ads} en présence des inhibiteurs impliquent la forte adsorption sur la surface d'acier et donc une meilleure efficacité d'inhibition. Ceci est décrit par la présence d'hétéroatomes et de doubles liaisons dans les structures des inhibiteurs. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre (ΔG_{ads}^0) obtenues indiquent une forte adsorption des inhibiteurs à la surface de l'acier ainsi que la spontanéité du processus d'adsorption.

Dans notre cas on peut remarquer que les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption du **Tableau III.13** varient entre -36,96 et -44,394 kJ mol⁻¹ pour l'adsorption de nos inhibiteurs organiques sur la surface de l'acier. Ainsi, le processus d'adsorption peut être classé comme chimisorption qui correspond à un transfert de charge entre l'inhibiteur et le métal en formant des liaisons de coordination avec une tendance à la physisorption dans le cas de la famille des Amines.

Tableau III.13 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption d'inhibiteur sur l'acier doux dans HCl 1M à 298 K.

	K_{ads} (x 10 ⁴ l/mol)	<i>Pente</i>	R^2	ΔG^0_{ads} (kJ/mol)
Les Bases de Schiff				
NBH-10	40,551	1,29	0,999	-41,923
PPH-11	116,686	1,34	0,999	-44,540
NMPA-12	109,051	1,03	0,999	-44,394
NMPA-13	25,654	1,02	0,999	-40,809
NMPA-14	42,607	1,03	0,999	-42,066
PMP-15	62,305	1,06	0,999	-43,007
Les Amines				
PPAP-16	55,036	1,02	1,000	-42,700
PPA-17	18,999	1,13	0,999	-40,065
PAMP-18	5,430	1,26	0,984	-36,960
HAMP-19	22,220	1,21	0,999	-40,450
CAMP-20	83,330	1,08	1,000	-43,730
HABN-21	46,290	1,04	0,999	-42,270
NBAP-22	103,734	1,07	0,999	-44,249
NBA-23	76,982	1,14	1,000	-43,510

III.4.3.5. Effet de la température

La température est un facteur critique, elle a un effet important sur le taux de corrosion électrochimique des métaux où la vitesse de corrosion augmente de façon exponentielle avec

l'augmentation de la température en cas de corrosion en milieu acide. Cette augmentation peut avoir un impact important sur la formation du film d'inhibiteur. En effet, une élévation de la température favorise le phénomène de désorption et la dissolution l'acier.

Afin d'évaluer l'influence de la température sur le pouvoir inhibiteur des composés organique, nous avons tracé les courbes de polarisation de l'acier sans et avec addition des inhibiteurs en milieu HCl 1M, dans un intervalle de température allant de 25 à 40 °C après 120 minutes de temps d'immersion. Malheureusement, La réalisation des essais à des températures supérieures nécessite l'utilisation d'un dispositif expérimental avec une jonction électrolytique spéciale pour l'électrode de référence (ECS) afin d'assurer des résultats fiables et reproductibles et qui est indisponible dans les deux laboratoires de réalisation de cette étude.

Le **Tableau III.14** répertorie l'ensemble des paramètres électrochimiques associées à la corrosion et les valeurs des efficacités inhibitrices obtenus à partir des courbes de polarisation à différentes températures de l'acier en milieu HCl 1M de l'ensemble des composés organiques testés.

- A partir des résultats électrochimiques obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes :
- Acier dans HCl 1M sans inhibiteurs : le potentiel de la corrosion varie légèrement vers des valeurs plus nobles. On observe aussi que la densité de courant augmente d'une manière régulière et rapide, confirmant une dissolution croissante de l'acier avec l'augmentation de la température et une accélération de la vitesse de corrosion de l'acier ce qui atteste l'effet néfaste de la température sur le phénomène de la corrosion des aciers.
 - Acier dans HCl 1M avec inhibiteurs : l'augmentation de la température induit un accroissement des valeurs de la densité de courant de corrosion dans tout le domaine de température étudié. Néanmoins, cette augmentation du courant de corrosion avec la température en présence d'inhibiteurs est plus faible que celle obtenue dans le milieu acide sans inhibiteurs.
 - L'ajout des inhibiteurs à permet d'abaisser la vitesse de corrosion quel que soit la température et même de conserver les bonnes performances en termes d'efficacité inhibitrice pour plusieurs composés testés tels que : PPAP-16 (89,08 à 40 °C) et PPA-17 (80,10 à 40 °C). En effet, la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température a été expliquée dans la littérature comme étant le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface métallique et les molécules du composé organique. Ces interactions sont très sensibles à

l'agitation thermique et sont très faciles à rompre dès que celle-ci augmente. L'élévation de la température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur des composés organiques testés [24, 25].

Tableau III.14 : Paramètres électrochimique obtenus à partir des courbes de polarisation à différentes températures de l'acier doux dans HCl 1M.

	T (C°)	$E_{corr}/$ ECS(V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	η (%)
Blanc	25	-0,506	143,93	31,18	/
	30	-0,491	158,21	30,456	/
	35	-0,497	218,21	27,168	/
	40	-0,493	272,52	21,835	/
Les Bases de Schiff					
NBH-10	25	-0,506	35,513	124,72	75,32
	30	-0,535	47,475	92,35	67,01
	35	-0,536	53,236	73,49	63,01
	40	-0,535	64,976	49,69	54,85
PPH-11	25	-0,505	36,75	118,98	74,47
	30	-0,504	39,476	112,56	72,57
	35	-0,510	45,317	87,29	68,51
	40	-0,509	68,113	46,133	52,67
NMPA-12	25	-0,488	6,405	476,63	95,55
	30	-0,502	19,949	217,54	86,14
	35	-0,501	30,719	124,49	78,65
	40	-0,496	43,724	70,86	69,62
NMPA-13	25	-0,503	11,876	371,19	91,74
	30	-0,508	23,777	185,35	83,48
	35	-0,506	31,222	125,25	78,31
	40	-0,496	53,051	59,28	63,14
NMPA-14	25	-0,497	8,527	451,88	93,97
	30	-0,502	20,622	203,40	85,67
	35	-0,501	32,475	120,43	77,44
	40	-0,497	47,064	66,16	67,30
PMP-15	25	-0,487	10,29	371,98	92,85
	30	-0,512	22,662	193,95	84,25
	35	-0,511	33,352	118,15	76,83
	40	-0,505	51,025	61,59	64,55
Les Amines					
PPAP-16	25	-0,495	4,717	897,08	96,72
	30	-0,527	10,368	318,16	93,45
	35	-0,512	21,057	297,4	90,35

	40	-0,511	29,766	190,64	89,08
PPA-17	25	-0,495	26,503	216,29	81,59
	30	-0,524	29,728	208,93	81,21
	35	-0,497	43,018	190,72	80,29
	40	-0,531	54,225	114,98	80,10
NBAP-22	25	-0,482	10,466	389,08	92,73
	30	-0,541	14,582	300,35	89,86
	35	-0,523	24,441	160,15	83,03
	40	-0,527	65,766	47,49	54,30
NBA-23	25	-0,507	19,115	234,79	86,71
	30	-0,520	58,477	74,28	59,37
	35	-0,513	66,51	57,80	53,79
	40	-0,515	83,701	37,65	41,84

L'adsorption des inhibiteurs de corrosion peut altérer l'énergie d'activation des réactions anodiques ou cathodiques dans les systèmes inhibés. L'énergie d'activation (E_a) affecte directement le mécanisme d'inhibition de la corrosion et l'efficacité des inhibiteurs de corrosion, ainsi, l'équation d'Arrhenius suivante a été utilisée pour calculer l'énergie apparente d'activation [26, 27] :

$$\ln(I_{corr}) = \ln A + \left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{III.14})$$

Où

I_{corr} : est la densité de courant de corrosion.

A : est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius.

T : est la température absolue.

R : est la constante de gaz.

Les valeurs de E_a ont été déterminées à partir de la pente des tracés de $\ln(I_{corr})$ en fonction de l'inverse de la température absolue ($1/T$) (**Figure III.12**). Cette variation est une droite en absence et en présence des inhibiteurs. A partir de la relation d'Arrhenius, nous avons donc calculer les énergies d'activation et les résultats sont présentées dans le **Tableau III.15**

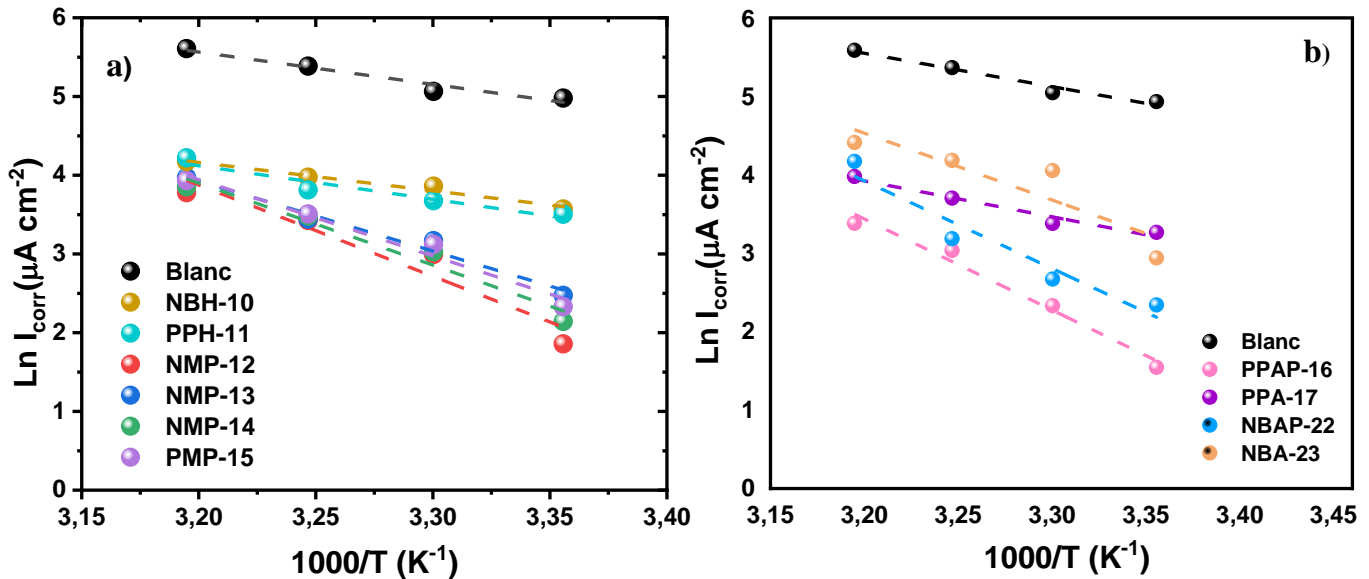


Figure III.12: Tracés d'Arrhenius de de la densité du courant de corrosion pour l'acier doux dans 1M HCl en l'absence et en présence de 10^{-4} M d'inhibiteurs : a) bases de Schiff et b) Amines.

L'enthalpie (ΔH_a) et l'entropie d'activation (ΔS_a) peuvent également être calculées à partir de l'état de transition comme suit :

$$\ln\left(\frac{I_{corr}}{T}\right) = \ln \frac{R}{N h} + \frac{\Delta S_a}{R} - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (III.15)$$

Où

h : est la constante de Plank.

N : est le nombre d'Avogadro.

ΔS_a : est l'entropie d'activation.

ΔH_a : est l'enthalpie d'activation.

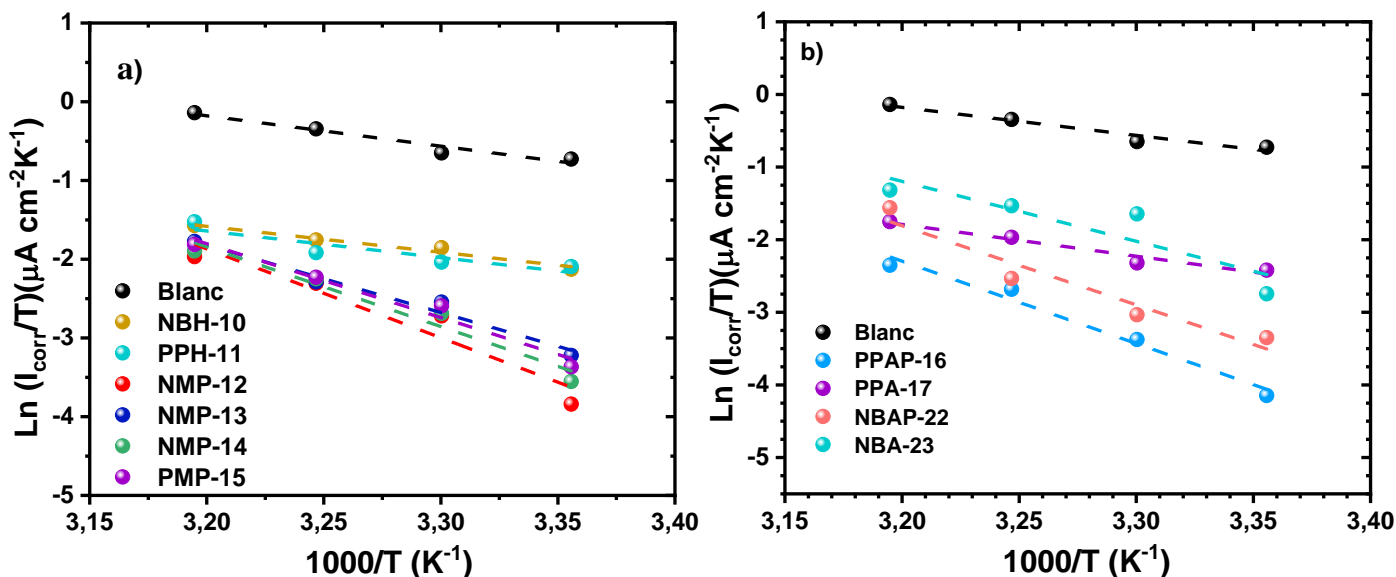


Figure III.13 : Tracés de la variation de $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ vs, $1/T$ pour l'acier doux dans 1M HCl en l'absence et en présence de 10^{-4} M d'inhibiteurs : a) bases de Schiff et b) Amines.

Les valeurs de l'entropie et de l'enthalpie standard en absence et avec des composés organiques dans 1 M HCl présentées dans le **Tableau III.15** ont été estimées à l'aide du graphique de $\ln(I_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$ comme le montre la **Figure III.13**. Les coefficients de régression linéaire (R^2) sont proches de 1 ce qui indique que la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M peut être élucidée à l'aide du modèle cinétique.

Les valeurs E_a pour la solution en présence des inhibiteurs sont plus élevées que celle pour la solution non inhibée (blanc), suggérant que la dissolution de l'acier doux est lente en présence d'inhibiteur. Cette augmentation peut être attribuée au phénomène de physisorption à travers les interactions électrostatiques entre les composés organiques et la surface de l'acier et aussi à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche. Mais, Fan Zhang [28] a expliqué que l'augmentation de l'énergie d'activation ne peut pas être considérée comme décisive en raison de l'adsorption compétitive avec l'eau dont l'élimination de la surface nécessite également une certaine énergie d'activation.

L'inhibiteur NBH-10 présente une énergie d'activation inférieure à ceux sans inhibiteurs, Radovich [29] explique que ce type d'inhibiteurs présentent une augmentation du pouvoir protecteur avec la température et les molécules organiques de l'inhibiteur dans ce cas s'adsorbent à la surface métallique par chimisorption avec des liaisons fortes.

Tableau III.15 : Paramètre d'activation du processus de corrosion dans HCl 1M en absence et présence des inhibiteurs synthétisés.

Inhibiteur	R ²	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ /mol)	ΔS_a (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Blanc	0,96	34,653	32,113	-96,310
Les Bases de Schiff				
NBH-10	0,974	29,913	27,368	-123,112
PPH-11	0,928	35,365	28,128	-121,175
NMPA-12	0,924	96,098	93,861	87,283
NMPA-13	0,976	73,904	70,995	15,710
NMPA-14	0,961	86,727	84,190	56,547
PMP-15	0,773	80,624	77,977	37,001
Les Amines				
PPAP-16	0,98	97,007	94,467	85,530
PPA-17	0,97	39,012	36,472	-95,766
NBAP-22	0,935	93,146	90,609	77,374
NBA-23	0,812	71,109	68,569	11,931

Les valeurs positives de l'enthalpie (ΔH_a) montrent que le processus de dissolution de l'acier est endothermique. Dans les solutions aqueuses, l'adsorption des inhibiteurs à l'interface métal-solution entraîne généralement la désorption des molécules d'eau de la surface métallique. L'examen de la littérature montre que l'enthalpie d'un processus de physisorption est inférieure à 40 kJ mol⁻¹ alors que l'enthalpie d'un processus de chimisorption se rapproche de 100 kJ mol⁻¹ [30]. Dans notre cas, les valeurs d'enthalpie de la grande partie des inhibiteurs testés sont supérieures à 40 mais inférieurs à 100 kJ mol⁻¹ suggèrent que le mode d'adsorption sur la surface d'acier est une combinaison de physisorption et de chimisorption.

Quant à l'entropie (ΔS_a), elle est utilisée pour décrire le phénomène d'ordonnement et de désordre du système. Les valeurs plus élevées d'entropie ΔS_a en présence d'inhibiteurs suggèrent une diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexes activés (complexes fer-molécules) dans la solution. En outre, cela peut être lié à l'augmentation de l'entropie du

solvant, qui entraîne l'adsorption des inhibiteurs organiques sur la surface métallique et la désorption des molécules d'eau de la surface métallique [27, 31].

III.4.4. Analyse de la surface de l'acier par microscopie électronique à balayage

Afin de confirmer la formation et la présence d'un film protecteur à la surface de l'acier par nos molécules organiques synthétisés, nous avons suivi l'état de surface de l'acier avec et sans inhibiteur après 24 h d'immersion dans une solution de HCl 1M par microscopie électronique à balayage. Ces analyses ont été effectuées à l'institut des Matériaux de Nantes (IMN, France) en utilisant un microscope électronique à balayage MEB-FEG JEOL JSM 7600LV sous vide poussé et au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC)-Ouargla en utilisant un microscope électronique à balayage Zeiss EVO LS-15.

La **Figure III.14** montre la micrographie de surface de l'acier doux avant et après 24 h d'immersion dans la solution agressive de HCl, respectivement, L'échantillon d'acier fraîchement poli montre une surface lisse et non corrodée avec des rayures de polissage (**Figure III.14 a**). La surface est fortement endommagée et corrodée après immersion avec l'apparition des déformations à la surface de l'échantillon ce qui a conduit à la perte de la rugosité de la surface de l'acier et la dissolution métallique dans ce milieu acide destructeur (**Figure III.14 b**). Ceci montre clairement que l'acier subit une corrosion quasi généralisée sur toute la surface en absence de l'inhibiteur.

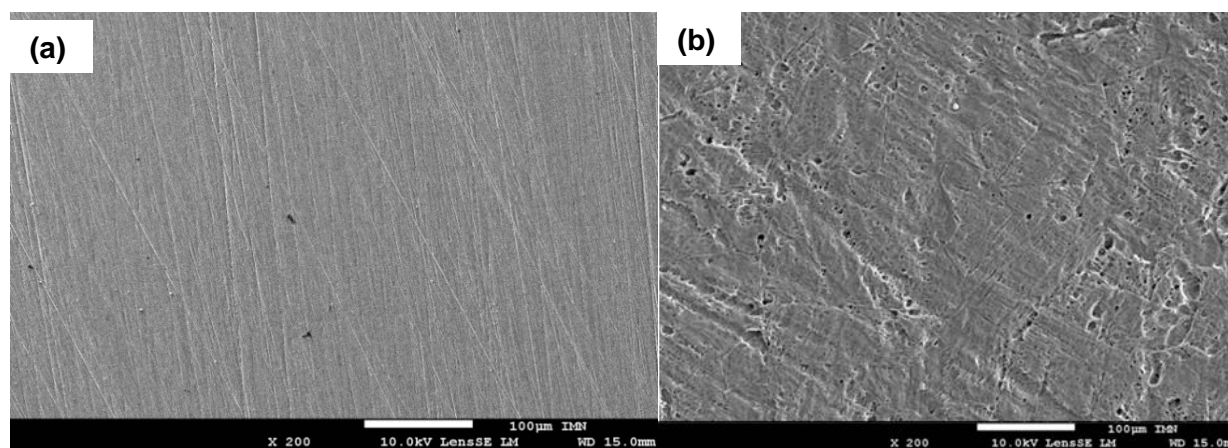


Figure III.14 : Images MEB d'échantillons d'acier doux (a) avant et (b) après 24 h d'immersion dans HCl 1M.

III.4.4.1. Analyse de la surface des Amines portant un groupe (-NO₂) et (-OH)

En présence des inhibiteurs NBAP-22 et NBA-23, une morphologie de surface d'acier relativement lisse et moins corrodée est observée (**Figure III.15**). Ces images montrent clairement la formation, par adsorption de molécules organiques, d'une couche protectrice des composés organiques d'Amines à la surface de l'acier qui sont responsable du ralentissement du processus de corrosion de l'acier dans la solution acide corrosive.

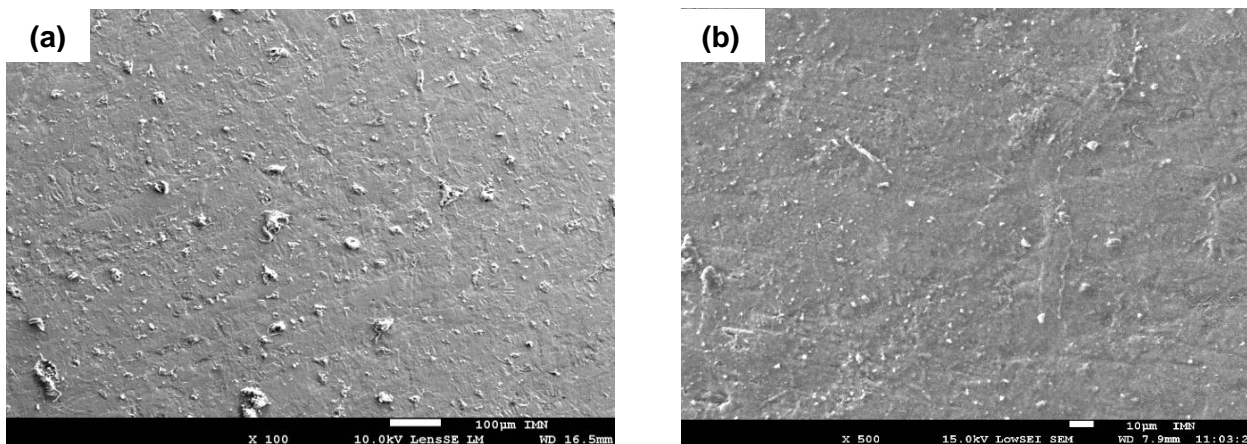


Figure III.15 : Images MEB d'échantillons d'acier doux) après 24 h d'immersion dans HCl 1M. avec 10⁻⁴ M d'inhibiteurs (a) NBAP-22 et (b) NBA-23.

Les performances inhibitrices élevées des composés étudiés suggèrent de fortes liaisons des molécules NBAP-22 et NBA-23 avec la surface métallique en raison de la présence de paires d'électrons libres, d'hétéroatomes et d'orbitales π , entraînant le blocage des sites actifs et par conséquent la réduction du taux de corrosion.

Le film protecteur est plus lisse, homogène et continu sur toute la surface de l'acier et en particulier dans le cas du composé NBAP-22. Ceci est dû au fait la présence un cycle aromatique et un groupement (OH). L'apport bénéfique du cycle aromatique est clairement démontré d'après ces figures ainsi que les tests électrochimiques.

III.4.4.2. Analyse de la surface des Amines portant un groupe (-OH), (-CN) et (-Cl) :

L'ajout des quatre inhibiteurs de cette deuxième famille à l'acier en présence du HCl a un effet positif sur la limitation du phénomène de corrosion (**Figure III.16**).

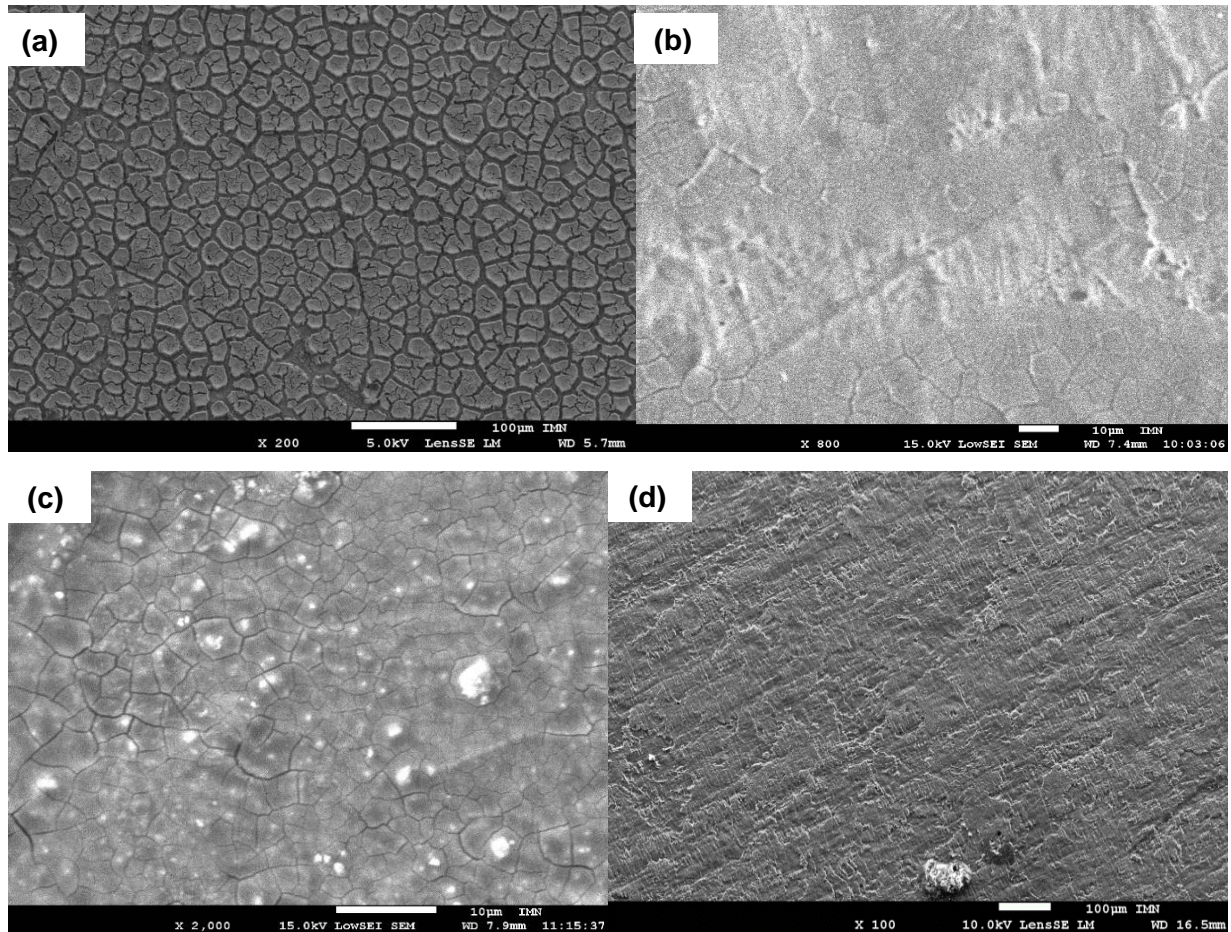


Figure III.16 : Images MEB d'échantillons d'acier doux après 24 h d'immersion dans HCl 1M. avec 10^{-4} M d'inhibiteurs (a) PAMP-18, (b) HAMP-19, (c) CAMP-20 et (d) HABN-21.

Un film homogène et continu a été déposé en surface, formant ainsi une couche protectrice limitant l'attaque en réduisant la réaction d'oxydation anodique. Dans le cas de l'inhibiteur de PAMP-18 (**Figure III.16a**), la surface n'était pas totalement recouverte et le film protecteur présente un dépôt avec des craquelures et quelques fissures et déformations ce qui explique la faible efficacité d'inhibition de ce composé par rapport aux autres inhibiteurs. En effet, l'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur de PAMP-18 est de 70,64%, inférieure à celle obtenue pour les autres inhibiteurs. Selon des études déjà publiées, cette différence d'état de surface a été observée lorsque on ajoute à la structure des molécules organiques avec des cycles aromatiques, un groupement OH, CN, Cl, etc...

III.4.4.3. Analyse de la surface des Amines avec une élongation de la chaîne carbonée

En présence des composés suivants PPAP-16 et PPA-17 (**Figure III.17**) dans le milieu acide, les dommages de la corrosion sont réduits considérablement. Des dépôts de film plus ou moins uniforme sont observés et cela sur l'entière surface de l'acier, notamment avec la présence de l'inhibiteur PPAP-16. Le film formé limite l'attaque de l'eau et des ions H^+ et Cl^- . Aucune fissure ni piqûre n'a été observée et la surface semble bien protégée par rapport à la surface en acier dans le milieu acide sans inhibiteurs de corrosion.

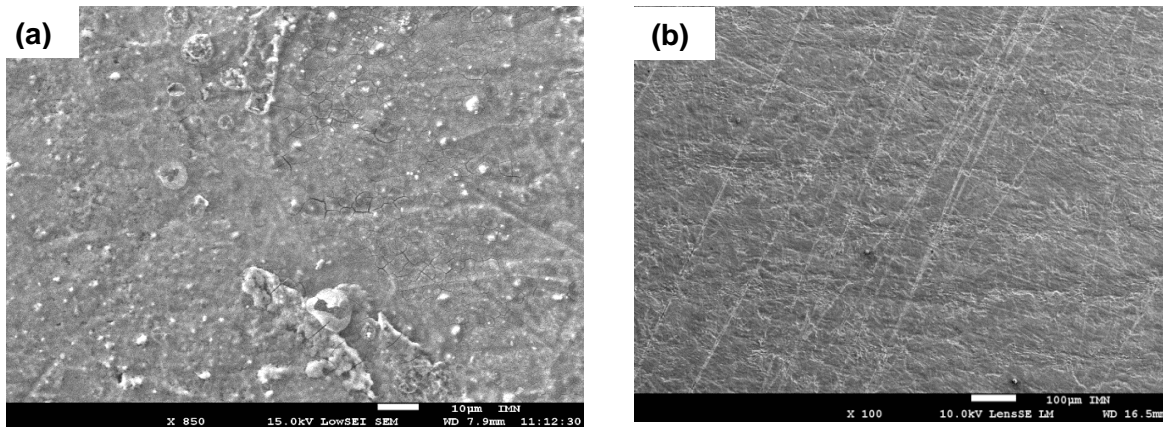


Figure III.17 : Images MEB d'échantillons d'acier doux après 24 h d'immersion dans HCl 1M. avec 10^{-4} M d'inhibiteurs (a) PPAP-16 et (b) PPA-17.

III.4.4.4. Les bases de Schiff

Dans le cas de la famille des bases de *Schiff*, l'ajout de ces composés à la solution acide a permis de modifier complètement l'état de surface de l'acier comme le prouve les photos MEB obtenues et présentées dans la **Figure III.18**. Néanmoins, l'état de surface est différent d'un composé à l'autre. En effet, la surface de l'acier en présence des deux composés NMPA-12 et NMPA-14 est plus propre et plus lisse en raison de la formation d'une couche dense protectrice sur toute la surface, et les rayures dues au polissage sont moins visibles et bien remplies. Cela confirme une autre fois les performances électrochimiques de ces deux composés. L'état de surface de l'acier en présence des quatre autres composés, NBH-10, PPH-11, NMPA-13 et PMP-15, est moins protégé avec l'apparition des fissures sur le film déposé (**Figure III.18 b**) affectant ainsi la qualité de ce film et sa capacité à protéger efficacement l'acier des attaques du milieu acide.

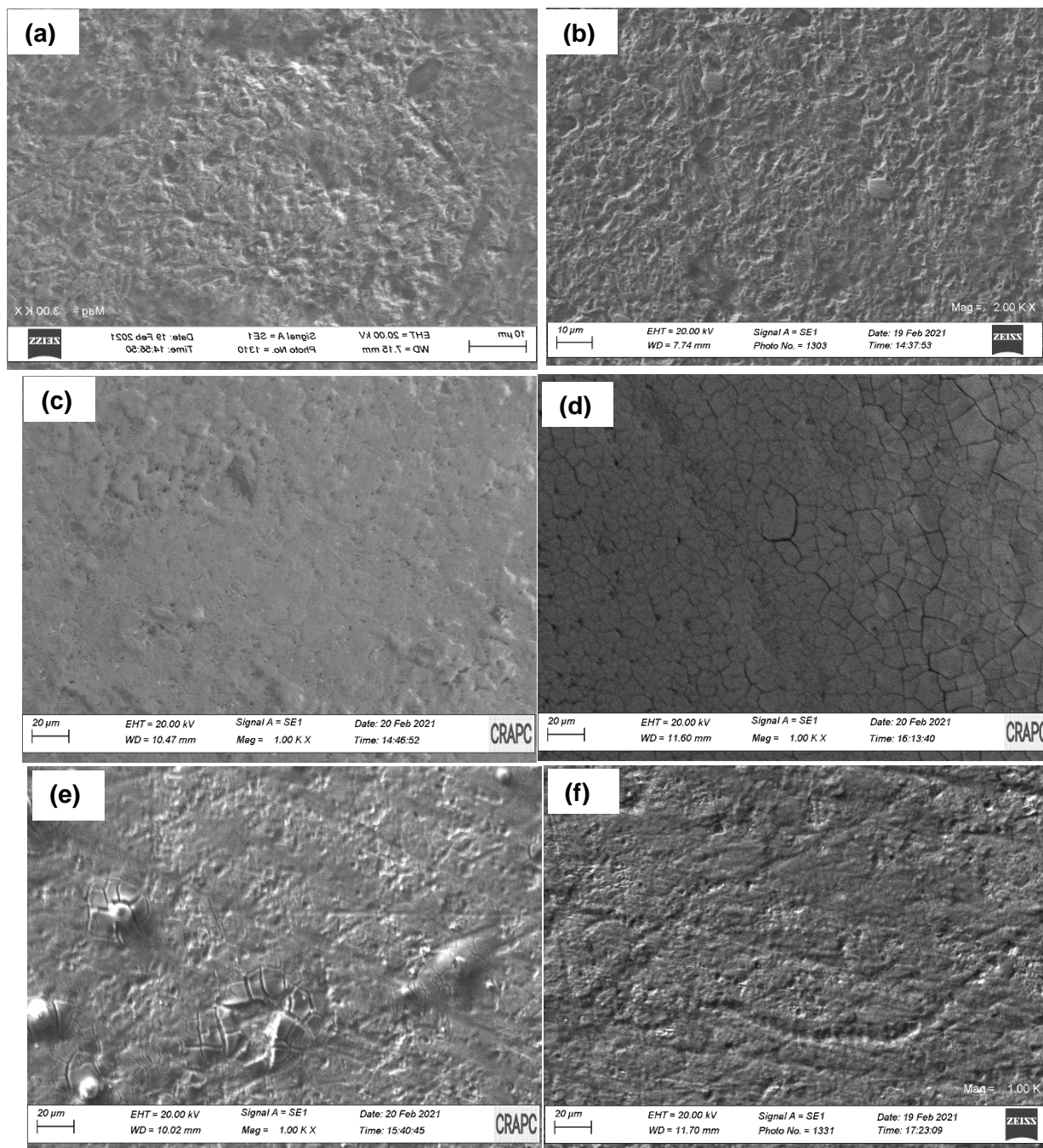


Figure III.18: Images MEB d'échantillons d'acier doux après 24 h d'immersion dans HCl 1M avec 10^{-4} M d'inhibiteurs des bases de Schiff (a) NBH-10, (b) PPH-11, (c) NMPA-12, (d) NMPA-13, (e) NMPA-14, (f) PMP-15.

Les bases de *Schiff* agissent en s'adsorbant sur la surface métallique à l'aide du groupement $>C=N-$ (imine). L'adsorption et l'affinité des liaisons des bases de *Schiff* sur la surface métallique dépendent fortement de la capacité de donner ou d'accepter des électrons des substituants présents

dans la molécule. Ces résultats viennent compléter les études déjà publiées sur l'efficacité inhibitrice des bases de *Schiff* en milieu acide [32]. Saha et al [33], ont testé avec succès trois nouvelles molécules organiques de base de *Schiff*. Les résultats prometteurs obtenus ont été attribué à la présence dans la structure d'un grand nombre d'atomes hétérogènes dans leur structure et la présence des groupes fonctionnels.

Les résultats d'analyse de surface complètent et confirment les performances prometteuses obtenues par mesure électrochimique avec le dépôt de ces composés synthétisés sur la surface de l'acier, ce qui influence directement les phénomènes anodiques en minimisant l'arrivée de la solution électrolytique agressive sur la surface métallique.

III.5. Etude de l'efficacité des composés organiques pour l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable 316L en milieu acide

III.5.1. Introduction

Les résultats présentés dans la première partie nous ont permis de mettre en évidence les propriétés inhibitrices de ces composés sur l'acier doux en milieu HCl 1M. Cela nous a conduit à tester l'efficacité inhibitrice de ces composés synthétisés sur l'acier inoxydable 316L.

La principale exigence pour les aciers inoxydables est qu'ils doivent être résistants à la corrosion pour une application ou un environnement spécifié. L'alliage d'acier inoxydable 316L offre une plus grande résistance à la corrosion dans de nombreux services standard. Les « variantes » à plus faible teneur en carbone (316L) ont été établies comme alternatives à la gamme de grades de carbone « standard » (316) pour surmonter le risque de corrosion intergranulaire qui a été identifiée comme un problème dans les premiers jours d'utilisation de ces aciers [34]. Ils sont largement utilisés dans diverses industries pétrochimiques et pharmaceutiques, la production d'électricité industrielle et les usines de dessalement, en raison de leur protection supérieure contre la corrosion grâce à la formation d'une couche d'oxyde passive sur leurs surfaces, lorsqu'ils sont exposés à des environnements aqueux [35,36].

Bien que la principale caractéristique de ces matériaux soit une haute résistance à la corrosion, mais au contact des ions chlorure [37], ils subissent une corrosion localisée et perdent leurs propriétés de passivité par les processus de décapage comprennent l'élimination du tartre, la dissolution complète de l'alliage appauvri en chrome (résultant de la migration du chrome de la

surface d'acier inoxydable dans le film d'oxyde) et la récupération de la passivité de surface la plus élevée compatible avec l'analyse chimique de l'alliage, où la résistance à la corrosion localisée de l'acier inoxydable est affectée négativement par la présence d'une couche résiduelle appauvrie en chrome. Étant donné que les acides sont un milieu agressif pour les équipements des puits de pétrole et de gaz, le moyen efficace de réduire leur attaque de corrosion sur les matériaux des tubes et des tubages consiste à injecter un inhibiteur de corrosion approprié qui pourrait être ajouté à la solution acide pendant le processus d'acidification [36,37].

III.5.2. Etude électrochimique

III.5.2.1. Les courbes de polarisation

Comme dans le cas de l'acier doux, les molécules synthétisées ont été testées dans les mêmes conditions expérimentales sur l'acier inoxydable 316L dans HCl 1M. La **Figure III.19** présente les courbes de l'acier inoxydable sans et avec inhibiteurs dans HCl 1M pour une concentration de 10^{-4} M. Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation sont répertoriés dans le **Tableau III.16**

La densité de courant de corrosion de l'acier inoxydable 316L sans inhibiteur est de 76,60 A/cm². L'ajout des inhibiteurs (10^{-4} M) à la solution de travail induit une diminution significative des densités de courant de corrosion qui se traduit par une réduction de la vitesse de corrosion et une efficacité d'inhibition entre 61,98 et 90,64 %, cela indique que ces inhibiteurs favorisent la passivation de l'acier inoxydable 316L par adsorption et diminution du dégagement d'hydrogène. Il a été rapporté que la réaction de dégagement d'hydrogène est généralement le processus cathodique local dominant dans la corrosion de l'alliage d'acier inoxydable 316L dans des solutions acides aqueuses, via la réduction des ions H⁺ ou des molécules H₂O, respectivement [30].

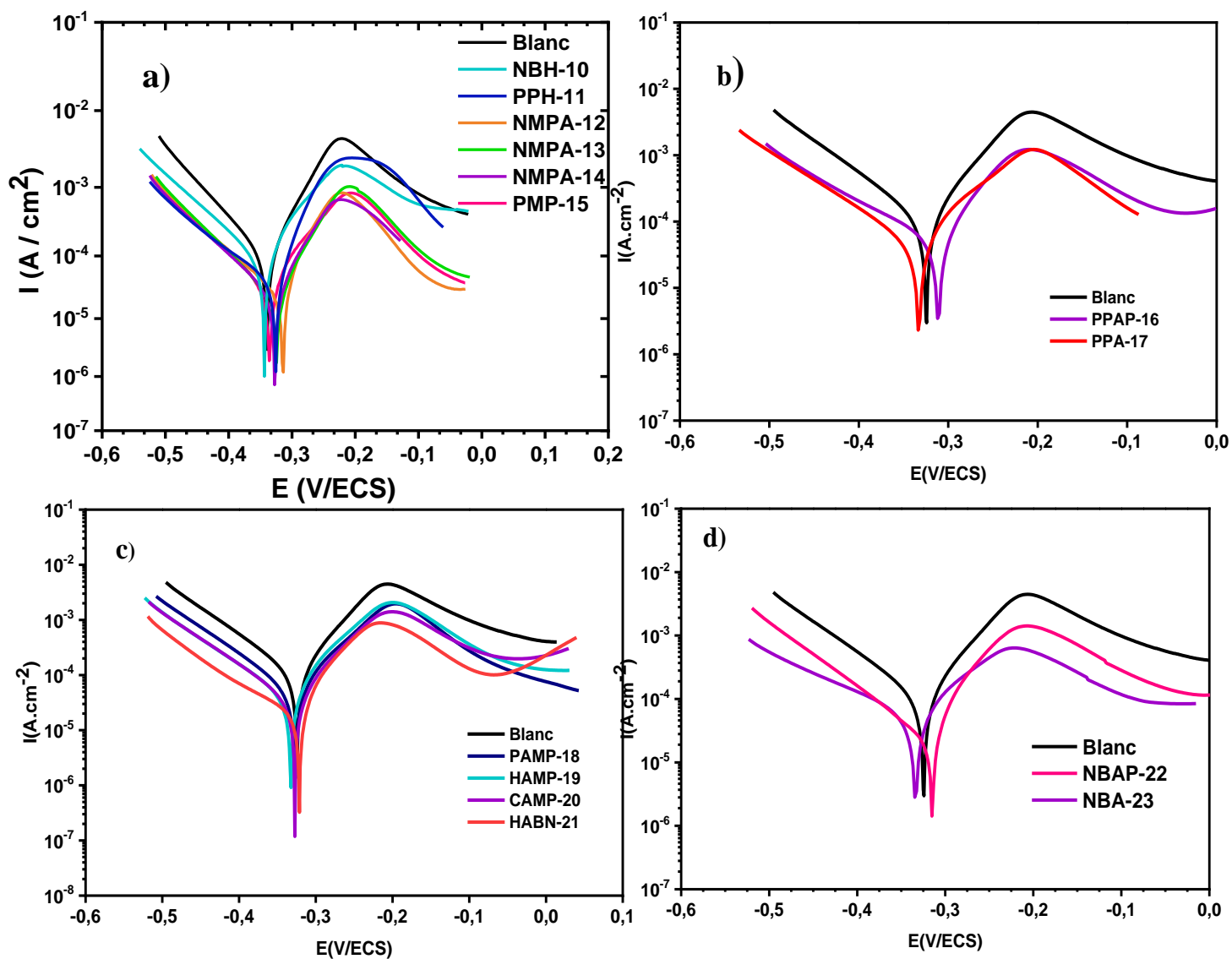


Figure III.19 : Courbes de polarisation pour l'acier inoxydable 316L dans 1 M HCl avec des **a)** Bases de Schiff **b)** Amines avec une élongation de la chaîne carbonée **c)** Amines portant un groupe (-OH), (-CN) et (-Cl) et **d)** Amines portant de groupe (-NO₂) et (-OH) de concentration 10⁻⁴ M à 298 K.

Tableau III.16 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisations pour l'acier inoxydable 316L dans une solution de HCl 1 M sans et avec inhibiteurs de concentration 10^{-4} M à 298 K

	E_{corr}/SCE (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	IE (%)	V_{corr} ($\mu m/jour$)
Blanc	-0,3392	76,60	127,46	/	2,447
Les bases de Schiff					
NBH-10	-0,331	21,912	439,5	71,41	0,700
PPH-11	-0,323	19,739	490,23	74,23	0,631
NMPA-12	-0,315	7,166	1274,6	90,64	0,229
NMPA-13	-0,325	10,685	900,42	86,05	0,341
NMPA-14	-0,327	8,46	990,9	88,95	0,270
PMP-15	-0,332	9,876	950,46	87,11	0,316
Les Amines					
PPAP-16	-0,312	13,604	708,11	82,25	0,435
PPA-17	-0,331	18,186	531,08	76,26	0,581
PAMP-18	-0,326	29,119	326,82	61,98	0,930
HAMP-19	-0,332	27,81	368,03	63,69	0,889
CAMP-20	-0,327	22,261	439,69	71,94	0,711
HABN-21	-0,322	8,853	1062,16	88,44	0,283
NBAP-22	-0,313	10,168	910,42	86,73	0,325
NBA-23	-0,329	15,762	619,34	79,42	0,504

Tous les composés agissent comme des inhibiteurs mixtes en bloquant les sites actifs de la surface métallique sans modifier les mécanismes de réaction anodique et cathodique. Dans le cas des Amines avec une élongation de la chaîne carbonée (**Figure III.19b**), le meilleur inhibiteur est PPAP-16 avec une efficacité 82,25 % ceci confirme que quel que soit le type d'acier, la molécule avec une élongation de la chaîne carbonée, un cycle aromatique et un groupement OH est plus favorable et plus efficace.

Pour les Amines portant un groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure (-Cl) (**Figure III.19c**), la diminution des densités de courant de corrosion est dans l'ordre suivant : PAMP-18>HAMP-19> CAMP-20> HABN-21, donc on constate que le meilleur inhibiteur est HABN-21 avec une efficacité inhibitrice 88,44 %. Ceci confirme que le groupement cyanure est plus favorable que les autres groupements.

Dans le cas des Amines portant un groupe (-NO₂) et (-OH) (**Figure III.19d**), la molécule portant un groupe (-NO₂) en position para et un cycle aromatique et un groupement OH (NBAP-22) présente les meilleures performances électrochimiques avec une valeur maximale de l'efficacité inhibitrice de l'ordre de 86,73 %. La molécule de référence NBA-23 avec un cycle aromatique présente une efficacité inhibitrice de l'ordre de 79,42%. L'ajout d'un groupement OH à la molécule (NBAP-22) induit un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles et augmente l'efficacité inhibitrice atteint une valeur de 86,73%. Ces résultats confirment ceux trouver dans la littérature, où l'introduction de cycle aromatique et groupement OH dans les composés organiques portant un groupe Nitro (-NO₂) est très favorable.

Les résultats des composés de bases de Schiff testés dans cette étude peuvent être classées selon l'ordre suivant : NMPA-12> NMPA-14>PMP-15> NMPA-13 > PPH-11> NBH-10 (**Tableau III.16**). L'ajout du groupement nitro (NO₂) en position ortho et para induit une augmentation du potentiel de corrosion avec un abaissement remarquable de la densité de courant de corrosion avec une efficacité inhibitrice de l'ordre 90,64 % et 88,95% pour NMPA-12 et NMPA-14, respectivement. On peut conclure que le type de groupe fonctionnel ainsi que sa position influent sur l'inhibition de la corrosion.

Il est commode de noter que les pentes de Tafel cathodique sont presque les mêmes. Ceci atteste la présence du même phénomène électrochimique, la réduction de l'hydrogène. A l'inverse, les courbes anodiques diffèrent d'un composé organique à l'autre. De plus, la diminution des densités de courant observée au niveau du plateau de passivation est due non seulement à la formation de la couche de chrome passivant (Cr₂O₃) mais aussi à la formation d'une couche organique à haute résistance aux potentiels de polarisation anodique. Ces résultats attestent que l'introduction soit de cycles aromatiques, une élongation de la chaîne carbonée et/ou des groupements CN, NO₂, Cl et OH sur les amines est très favorable en termes d'efficacité inhibitrice de ces molécules dans un milieu acide.

III.5.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les paramètres caractéristiques des diagrammes d'impédances de la **Figure III.20** obtenus après modélisation de ces spectres sont regroupés dans le **Tableau III.17**.

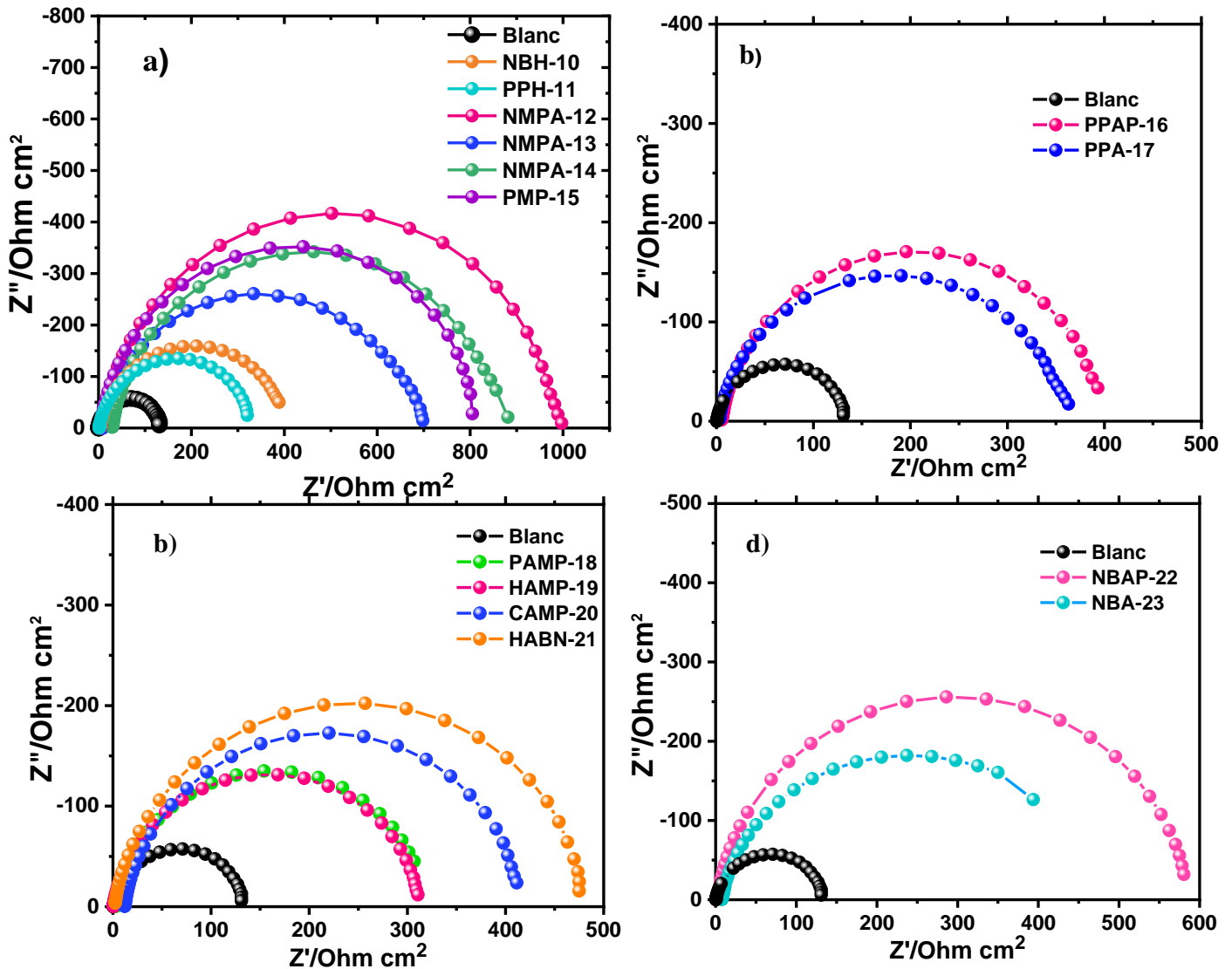


Figure III.20 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier inoxydable 316L dans HCl 1 M en absence et en présence des différents a) bases de Schiff b) c) et d) Amines (10^{-4} M) à 298 K.

La résistance de polarisation de l'acier inoxydable 316L dans le milieu acide sans ajout d'inhibiteur est $133,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ largement supérieure à celle obtenue dans le cas de l'acier doux attestant une autre fois sa capacité supérieure à résister à la corrosion. L'addition des inhibiteurs à une concentration de 10^{-4} M augmente fortement cette résistance avec une valeur maximale du taux

d'efficacité de l'ordre de 86,58 % dans le cas du composé NMPA-12. La présence d'inhibiteurs augmente l'efficacité de la couche protectrice avec la déposition de ces molécules organiques sur les sites actifs de la surface d'inox 316L tout en remplaçant les ions d'acide et les molécules H₂O.

Ces résultats confirment les performances déjà obtenues à partir des courbes courant-potentiel et attestent la bonne activité de ces composés en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier inoxydable 316L en milieu HCl 1M.

Tableau III.17 : Paramètres EIS pour l'acier inoxydable 316L dans 1 M HCl sans et avec inhibiteurs des Amines et bases de Schiff (10⁻⁴ M).

Les bases de Schiff						
	Blanc	NBH-10	PPH-11	NMPA-12	NMPA-13	NMPA-14
Re (Ω.cm²)	0,380	3,076	1,529	2,412	3,705	3,50
Rp(Ω.cm²)	133,9	397,4	323,8	997,94	698,14	881,21
η(%)	-	66,31	58,64	86,58	80,82	84,80
	Blanc	PMP-15				
Re (Ω.cm²)	0,380	2,763				
Rp(Ω.cm²)	133,9	805,6				
η(%)	-	83,38				
Les Amines						
	Blanc	PPAP-16	PPA-17	PAMP-18	HAMP-19	CAMP-20
Re (Ω.cm²)	0,380	5,241	2,738	2,966	0,602	11,95
Rp(Ω.cm²)	133,9	400,6	351,4	315,5	307,4	406
η(%)	-	66,57	61,89	57,56	56,44	67,02
	Blanc	HABN-21	NBAP-22	NBA-23		
Re (Ω.cm²)	0,380	1,757	1,93	1		
Rp(Ω.cm²)	133,9	477,1	851,6	461,6		
η(%)	-	71,93	76,98	70,99		

III.5.2.3. Effet de la concentration

Les histogrammes de la **Figure III.21** ont été tracé à partir des résultats d'efficacité inhibitrice du **Tableau III.18** présentant les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation des composés testés en fonction de la concentration des inhibiteurs.

Tableau III.18: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation à différentes concentrations dans le cas de l'acier inoxydable 316L.

	C_{inh} (x 10 ⁻⁴ M)	$E_{corr/SCE}$ (V)	I_{corr} (μ A/cm ²)	R_p (Ω .cm ²)	IE (%)	θ	V_{corr} (μ m/jour)
Blanc	0	-0,3392	76,6	127,46	-	-	2,447
Les bases de Schiff							
NBH-10	0,1	-0,346	38,012	254,90	50,38	0,50	1,214
	0,5	-0,358	28,715	294,69	62,51	0,63	0,917
	1	-0,333	21,912	439,5	71,41	0,71	0,700
	5	-0,339	17,917	593,84	76,61	0,77	0,572
PPH-11	0,1	-0,330	27,359	350,05	64,28	0,64	0,874
	0,5	-0,330	23,706	391,68	69,05	0,69	0,757
	1	-0,323	19,739	490,23	74,23	0,74	0,631
	5	-0,332	15,467	568,12	79,81	0,79	0,494
NMPA-12	0,1	-0,332	11,96	796,65	84,38	0,84	0,382
	0,5	-0,328	8,914	1075,10	88,36	0,88	0,285
	1	-0,315	7,166	1274,6	90,64	0,91	0,229
	5	-0,290	5,942	1622,52	92,24	0,92	0,190
NMPA-13	0,1	-0,327	18,157	533,57	76,29	0,76	0,580
	0,5	-0,326	15,926	650,9	79,21	0,79	0,509
	1	-0,325	10,685	900,42	86,05	0,86	0,341
	5	-0,326	8,987	989,90	88,27	0,88	0,287
NMPA-14	0,1	-0,329	13,396	691,6	82,51	0,83	0,428
	0,5	-0,324	10,004	975,65	86,94	0,87	0,320
	1	-0,327	8,46	990,9	88,95	0,89	0,270
	5	-0,305	7,508	1050,9	90,20	0,90	0,240
PMP-15	0,1	-0,335	15,057	899,29	80,34	0,80	0,481
	0,5	-0,331	12,06	925,36	84,56	0,85	0,385
	1	-0,332	9,876	950,46	87,11	0,87	0,316
	5	-0,317	8,101	986,43	89,42	0,89	0,259
Les Amines							
PPAP-16	0,1	-,349	29,955	374,76	66,12	0,66	0,957
	0,5	-0,349	20,009	479,29	73,88	0,74	0,639
	1	-0,312	13,604	708,11	82,25	0,82	0,435
	5	-0,312	9,817	980,46	87,18	0,87	0,314
PPA-17	0,1	-0,341	28,766	338,69	62,45	0,63	0,919
	0,5	-0,327	22,638	424,86	70,45	0,70	0,723
	1	-0,331	18,186	531,08	76,26	0,76	0,581

	5	-0,331	15,064	637,66	80,33	0,80	0,481
PAMP-18	0,1	-0,326	37,593	260,41	50,92	0,51	1,201
	0,5	-0,332	34,225	283,89	55,92	0,56	1,093
	1	-0,326	29,119	326,82	61,98	0,62	0,930
	5	-0,324	21,476	468,34	71,96	0,72	0,686
	0,1	-0,333	35,048	278,95	54,24	0,54	1,120
HAMP-19	0,5	-0,332	29,152	326,44	61,94	0,62	0,931
	1	-0,332	27,810	368,03	63,69	0,64	0,889
	5	-0,334	14,819	614,67	80,65	0,81	0,473
	0,1	-0,334	25,675	382,44	66,48	0,66	0,820
CAMP-20	0,5	-0,327	23,44	417,78	69,40	0,69	0,749
	1	-0,327	22,261	439,69	71,94	0,72	0,711
	5	-0,328	11,682	787,34	84,75	0,85	0,373
	0,1	-0,327	21,956	439,59	71,34	0,71	0,701
HABN-21	0,5	-0,318	15,155	637,30	80,22	0,80	0,484
	1	-0,322	8,853	1062,16	88,44	0,88	0,283
	5	-0,318	7,411	1270,60	90,32	0,90	0,237
	0,1	-0,320	16,055	606,98	79,04	0,79	0,513
NBAP-22	0,5	-0,325	14,330	681,50	81,29	0,81	0,458
	1	-0,313	10,168	910,42	86,72	0,87	0,325
	5	-0,316	8,248	1100,75	89,23	0,89	0,264
	0,1	-0,332	20,612	475,05	73,09	0,73	0,659
NBA-23	0,5	-0,321	17,573	554,17	77,05	0,77	0,561
	1	-0,329	15,762	619,34	79,42	0,79	0,504
	5	-0,343	13,004	747,76	83,02	0,83	0,415

La remarque générale qui découle de ces résultats est l'efficacité de ces composés organiques même à faible concentration. En effet, les molécules organiques ajoutées au milieu acide se retrouvent adsorbées à la surface de l'acier inoxydable 316L, formant ainsi un film protecteur permettant de ralentir la corrosion de l'acier. Le comportement de ces composés se manifeste par le phénomène de stabilité et de rigidité du film protecteur même à faible concentration.

Concernant les Amines, le composé NBAP-22 est le composé qui conserve son efficacité inhibitrice sur toute l'intervalle des concentrations avec des valeurs qui atteignent 89,23% pour une concentration de 0,5 mM. Toutefois, les inhibiteurs HABN-21 et NBA-23 présentent eux aussi des efficacités inhibitrices à une faible concentration 0,01 mM de l'ordre de 71,34 et 70,67%,

respectivement. Le composé NMPA-12 dans la famille des bases de Schiff est le meilleur inhibiteur testé dans cette famille avec une efficacité d'inhibition de plus de 92% à une concentration de 0,5 mM.

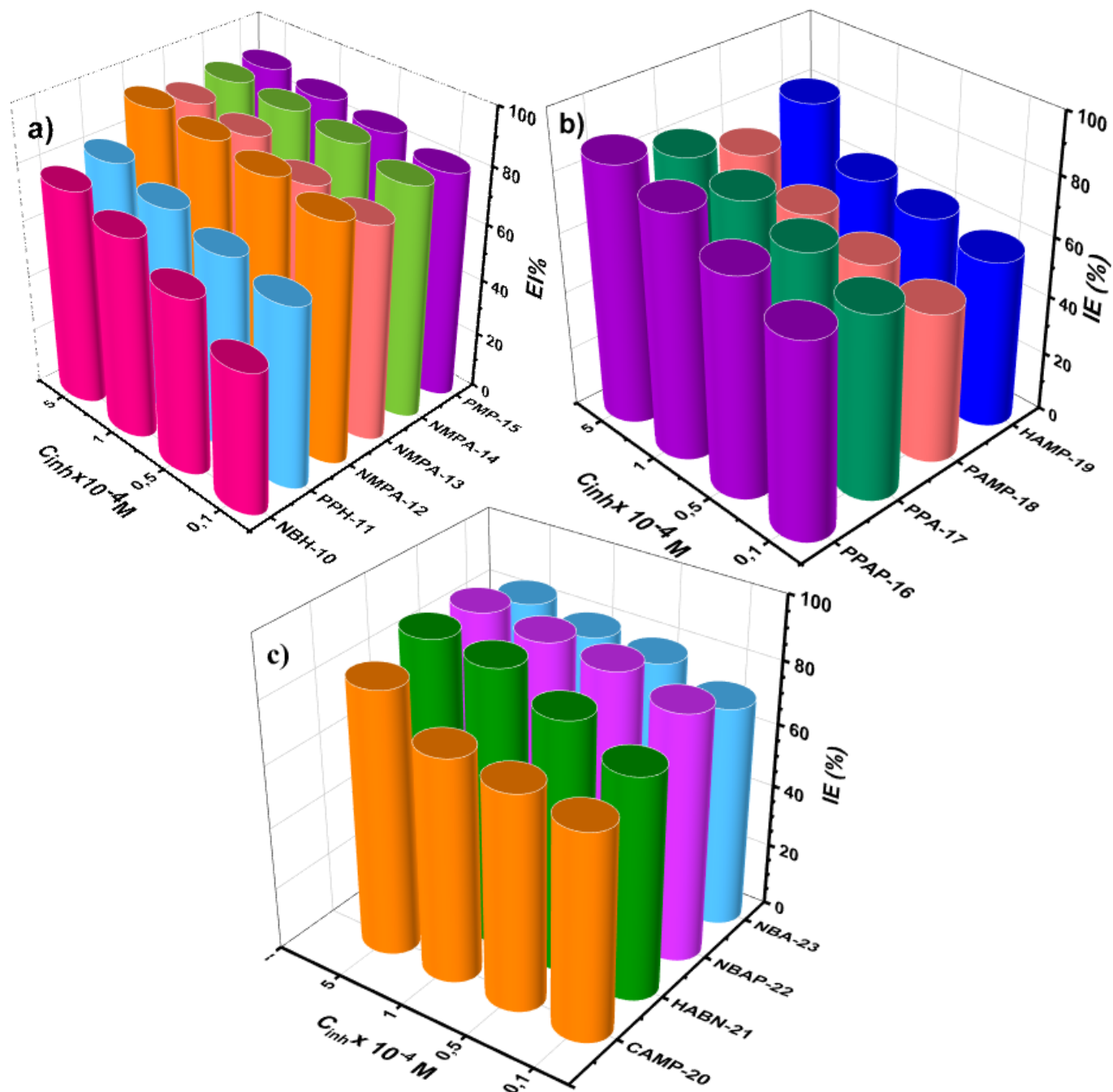


Figure III.21 : Histogrammes de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'acier inoxydable 316L dans HCl 1M à 298 K. a) les bases de Schiff, b) et c) les Amines.

III.5.2.4. Isotherme d'adsorption

Le tracé de C_{inh}/θ en fonction de C_{inh} (**Figure III.22**) montre des droites avec un coefficient de corrélation (R^2) proche de 1 pour tous les inhibiteurs (**Tableau III.19**). Les valeurs élevées pour K_{ads} en présence d'inhibiteur impliquent une forte adsorption sur la surface d'acier inoxydable 316L et donc une meilleure efficacité d'inhibition. Cela est due dans notre cas à la présence d'hétéroatomes et de doubles liaisons dans les structures des inhibiteurs organiques testés. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre (ΔG_{ads}^0) obtenue indique une forte adsorption des inhibiteurs à la surface de l'acier inoxydable 316L ainsi que la spontanéité du processus d'adsorption, et peuvent être utilisées pour interpréter la nature de l'adsorption.

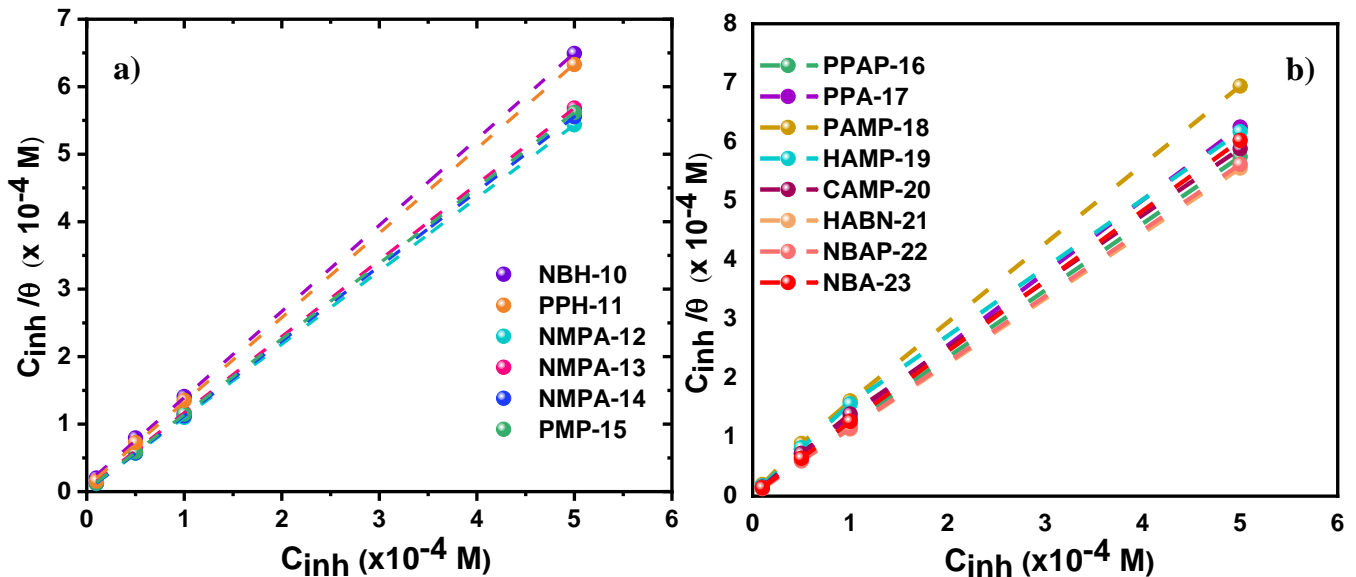


Figure III.22 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des inhibiteurs a) les bases de Schiff et b) les Amines dans 1 M HCl pour l'acier inoxydable 316L à 298 K.

Les résultats du **Tableau III.19** montrent que les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption (ΔG_{ads}^0) varient de -36,73 à -42,813 KJ mol⁻¹ attestant que le processus d'adsorption peut être classé comme chimisorption avec une tendance à la physisorption dans le cas de la plupart des Amines ainsi que la spontanéité du processus d'adsorption. Les valeurs élevées de K_{ads} en présence des bases de Schiff impliquent la forte adsorption de ces composés sur la surface d'acier et confirme

les bons résultats de l'efficacité d'inhibition. Ceci est décrit par la présence d'hétéroatomes et de doubles liaisons dans la structure de ces inhibiteurs.

Tableau III.19 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption d'inhibiteur sur l'acier inoxydable 316L dans HCl 1M à 298 K.

	K_{ads} (x 10^4 l/mol)	<i>Pente</i>	R^2	ΔG^0_{ads} (kJ/mol)
Les bases de Schiff				
NBH-10	8,460	1,27	0,999	-38,060
PPH-11	13,520	1,25	0,999	-39,222
NMPA-12	57,603	1,08	0,999	-42,813
NMPA-13	24,937	1,12	0,999	-40,738
NMPA-14	66,445	1,10	1,000	-43,166
PMP-15	42,735	1,11	0,999	-42,074
Les Amines				
PPAP-16	13,271	1,13	0,999	-39,176
PPA-17	14,613	1,23	0,999	-39,414
PAMP-18	5,897	1,35	0,998	-37,166
HAMP-19	4,948	1,20	0,996	-36,731
CAMP-20	7,520	1,15	0,998	-37,768
HABN-21	21,556	1,10	0,999	-40,377
NBAP-22	37,495	1,11	0,999	-41,749
NBA-23	23,579	1,19	0,999	-40,600

III. 6. Conclusion

Des dérivés d'Amines et bases de Schiff avec des groupements Nitro (NO₂), Hydroxyle (OH), Cyanure (CN) et Chlorure (Cl) ont été synthétisé et caractérisé par différentes techniques (RMN du ¹³C et ¹H, et IR) afin de confirmer leurs structures. L'efficacité de ces composés sur la tenue à la corrosion, de l'acier doux et inoxydable 316L, dans un milieu agressif d'acide chlorhydrique HCl 1M a été testé par des mesures du potentiel de corrosion, tracé des courbes de polarisation

potentiodynamique et mesures de l'impédance électrochimique. Les inhibiteurs testés peuvent être classés comme des inhibiteurs de type mixte en raison du déplacement de potentiel de corrosion (E_{corr}) en présence des inhibiteurs à des valeurs inférieures à 33 mV. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) nous a permis de confirmer la formation et la présence d'un film protecteur à la surface de l'acier par les molécules organiques synthétisés après 24 h d'immersion dans une solution de HCl 1M.

Références

- [1] N. Islam, S. Kaya, Conceptual density functional theory and its application in the chemical domain, CRC Press, 2018.
- [2] M. Finšgar, J. Jackson, Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review, *Corrosion science*, 86 (2014) 17-41.
- [3] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, E.E. Ebenso, Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 256 (2018) 565-573.
- [4] F. Christian, Inhibiteurs de corrosion, *Techniques de l'ingénieur Corrosion Vieillissement*, base documentaire : TIP570WEB (1990).
- [5] F. Bentiss, F. Gassama, D. Barbry, L. Gengembre, H. Vezin, M. Lagrenée, M. Traisnel, Enhanced corrosion resistance of mild steel in molar hydrochloric acid solution by 1, 4-bis (2-pyridyl)-5H-pyridazino [4, 5-b] indole: electrochemical, theoretical and XPS studies, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 2684-2691.
- [6] M.J. Incorvio, S. Contarini, X-ray photoelectron spectroscopic studies of metal/inhibitor systems: structure and bonding at the iron/amine interface, *Journal of the Electrochemical Society*, 136 (1989) 2493.
- [7] K.E. Mouaden, D. Chauhan, M. Quraishi, L. Bazzi, Thiocarbohydrazide-crosslinked chitosan as a bioinspired corrosion inhibitor for protection of stainless steel in 3.5% NaCl, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15 (2020) 100213.
- [8] D.S. Chauhan, M. Quraishi, A. Sorour, S.K. Saha, P. Banerjee, Triazole-modified chitosan: a biomacromolecule as a new environmentally benign corrosion inhibitor for carbon steel in a hydrochloric acid solution, *RSC advances*, 9 (2019) 14990-15003.
- [9] D.S. Chauhan, K.E. Mouaden, M. Quraishi, L. Bazzi, Aminotriazolethiol-functionalized chitosan as a macromolecule-based bioinspired corrosion inhibitor for surface protection of stainless steel in 3.5% NaCl, *International Journal of Biological Macromolecules*, 152 (2020) 234-241.

- [10] W. Zhang, H.-J. Li, M. Wang, L.-J. Wang, Q. Pan, X. Ji, Y. Qin, Y.-C. Wu, Tetrahydroacridines as corrosion inhibitor for X80 steel corrosion in simulated acidic oilfield water, *Journal of Molecular Liquids*, 293 (2019) 111478.
- [11] P. Pedferri, M. Ormellese, *Corrosion science and engineering*, Springer, 2018.
- [12] A. Mol, *Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals*, (2016).
- [13] Z. Ahmad, *Principles of corrosion engineering and corrosion control*, Elsevier, 2006.
- [14] N.I.N. Haris, S. Sobri, Y.A. Yusof, N.K. Kassim, An overview of molecular dynamic simulation for corrosion inhibition of ferrous metals, *Metals*, 11 (2021) 46.
- [15] Y. Boughoues, M. Benamira, L. Messaadia, N. Bouider, S. Abdelaziz, Experimental and theoretical investigations of four amine derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in HCl medium, *RSC advances*, 10 (2020) 24145-24158.
- [16] D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*, EPFL press, 2007.
- [17] P. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, Third Edit, in, New York: McGraw-Hill Education, 2019.
- [18] K. Ansari, D.S. Chauhan, M. Quraishi, M.A. Mazumder, A. Singh, Chitosan Schiff base: an environmentally benign biological macromolecule as a new corrosion inhibitor for oil & gas industries, *International Journal of Biological Macromolecules*, 144 (2020) 305-315.
- [19] C. Verma, E.E. Ebenso, M. Quraishi, Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Influence of –CN and –NO₂ substituents on designing of potential corrosion inhibitors for aqueous media, *Journal of Molecular Liquids*, 316 (2020) 113874.
- [20] H. Lgaz, R. Salghi, A. Chaouiki, Shubhalaxmi, S. Jodeh, K. Subrahmanya Bhat, Pyrazoline derivatives as possible corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: A combined experimental and theoretical approach, *Cogent Engineering*, 5 (2018) 1441585.
- [21] G. Palanisamy, *Corrosion inhibitors*, Corrosion inhibitors, (2019) 24.
- [22] D.S. Chauhan, C. Verma, M. Quraishi, Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights, *Journal of Molecular Structure*, 1227 (2021) 129374.

- [23] N. Dindodi, A.N. Shetty, Stearate as a green corrosion inhibitor of magnesium alloy ZE41 in sulfate medium, *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (2019) 1277-1289.
- [24] I. Obot, N. Obi-Egbedi, E. Ebenso, A. Afolabi, E. E Oguzie, Experimental, quantum chemical calculations, and molecular dynamic simulations insight into the corrosion inhibition properties of 2-(6-methylpyridin-2-yl) oxazolo [5, 4-f][1, 10] phenanthroline on mild steel, *Research on chemical intermediates*, 39 (2013) 1927-1948.
- [25] S. Umoren, M. Solomon, Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species—A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 (2015) 81-100.
- [26] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion science*, 45 (2003) 33-58.
- [27] A. Farhadian, A. Rahimi, N. Safaei, A. Shaabani, M. Abdouss, A. Alavi, A theoretical and experimental study of castor oil-based inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in acidic medium at elevated temperatures, *Corrosion science*, 175 (2020) 108871.
- [28] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid, *Corrosion science*, 61 (2012) 1-9.
- [29] O. Radovico, Proc. 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1990) 330
- [30] P. Mourya, S. Banerjee, R.B. Rastogi, M.M. Singh, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using a thiosemicarbazone derivative, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 12733-12747.
- [31] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study, *Corrosion science*, 52 (2010) 3033-3041.
- [32] C. Verma, M. Quraishi, Recent progresses in Schiff bases as aqueous phase corrosion inhibitors: Design and applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 446 (2021) 214105.

[33] S.K. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukul, P. Banerjee, Novel Schiff-base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel surface in 1 M HCl medium: experimental and theoretical approach, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 17898-17911.

[34] N.F. Atta, A. Fekry, H.M. Hassaneen, Corrosion inhibition, hydrogen evolution and antibacterial properties of newly synthesized organic inhibitors on 316L stainless steel alloy in acid medium, *International journal of hydrogen energy*, 36 (2011) 6462-6471.

[35] A. Fouda, M. Diab, S. Fathy, Role of some organic compounds as corrosion inhibitors for 316L stainless steel in 1 M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci*, 12 (2017) 347-362.

[36] L. Narvaez, E. Cano, D.M. Bastidas, 3-Hydroxybenzoic acid as AISI 316L stainless steel corrosion inhibitor in a H₂SO₄-HF-H₂O₂ pickling solution, *Journal of applied electrochemistry*, 35 (2005) 499-506.

[37] N.A. Ghanyl, A. El-Shenawy, W. Hussien, The inhibitive effect of some amino acids on the corrosion behaviour of 316L stainless steel in sulfuric acid solution, *Modern Applied Science*, 5 (2011) 19.

Chapitre IV :

Etude théorique par DFT et DM

IV.1. Introduction

Les méthodes expérimentales de mesure sont les protocoles les plus couramment préférés pour l'évaluation des performances des inhibiteurs. Cependant, ces méthodes sont assez coûteuses, prennent beaucoup de temps, ils ne fournissent pas d'informations solides sur le mécanisme d'interaction des méta-inhibiteurs, et nécessitent quelquefois une instrumentation complexe associée à un personnel spécialement formé dans divers domaines, tels que la synthèse organique, l'électrochimie, le génie chimique et mécanique et la science des matériaux. En outre, l'estimation exacte de la performance de l'inhibiteur de corrosion dépend considérablement des aspects structurels d'un inhibiteur de corrosion, dont une compréhension approfondie peut être facilitée à l'aide des techniques utilisant le calcul numérique.

Par conséquent, l'analyse théorique utilisant le calcul informatique peut aider à prédire les performances d'inhibition de la corrosion des molécules organiques, avant les tests expérimentaux, ce qui peut aider à la conception et au développement de nouvelles molécules inhibitrices avec des performances efficaces. L'essor des techniques basées sur des logiciels informatiques a permis de rendre les études théoriques un outil puissant, et elles sont maintenant utilisées dans tous les systèmes analytiques de divers domaines.

Au cours de la dernière décennie, le retour vers l'utilisation des techniques théoriques dans le domaine de la corrosion est devenu presque une obligation afin de valoriser la qualité du travail ainsi que la confirmation des résultats obtenus expérimentalement. Certaines de ces techniques couramment utilisées dans ce domaine incluent l'estimation des indices de réactivité basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui peuvent élucider le développement de relations quantitatives structure-activité (QSAR). L'utilisation de simulations atomistiques et moléculaires via des simulations Monte Carlo (MC) et des simulations de dynamique moléculaire (DM) peut permettre une estimation des orientations d'adsorption d'inhibiteur les plus probables sur la surface métallique cible [1, 2].

Le travail présenté dans ce chapitre a pour but de compléter la partie expérimentale avec une étude des structures moléculaires et électroniques des composés Amines et bases de Schiff afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (EI%).

En effet, l'étude de l'interaction entre les inhibiteurs de corrosion et les surfaces métalliques est réalisée en utilisant les deux techniques de calcul théorique les plus répandues dans ce domaine à savoir, le calcul quantique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation de la dynamique moléculaire (DM). Le calcul par DFT donne un aperçu du mécanisme de transfert de charge et de la réactivité des inhibiteurs avec la surface métallique, tandis que la DM fournit des informations au niveau moléculaire sur l'adsorption des molécules inhibitrices sur les surfaces métalliques corrodées. Plus, encore, des informations vitales sur la conformation des espèces inhibitrices adsorbées sur les surfaces métalliques et l'énergie d'interaction peuvent être obtenues grâce à l'application de ces outils [3-5].

IV.2. Conditions et logiciels utilisés pour le calcul théorique

Pour une meilleure compréhension des propriétés moléculaires liées aux performances d'inhibition de la corrosion des molécules d'inhibiteurs et leurs l'interaction avec la surface métallique, nous avons effectués nos calculs par l'approche quantique (DFT) et par la simulation de dynamique moléculaire (DM). Les paramètres de réactivité de l'adsorption d'inhibiteur de corrosion ont été obtenues par la méthode DFT au niveau 6-31G (d, p) et 6-311G++(d, p) avec la fonctionnelle d'hybride B3LYP en phase gazeuse [6, 7] en utilisant le logiciel de calcul Gaussian09 et GaussView 6 pour la visualisation des résultats [4, 5]. La géométrie des molécules étudiés a été optimisée sans fréquences imaginaires correspondait bien à un minimum global sur la surface d'énergie potentielle.

Le phénomène d'adsorption entre les sites actifs des inhibiteurs étudiés et la surface de Fe (110) a également été étudié à l'aide de la simulation de Dynamique Moléculaire. Dans cette étude nous avons utilisé le logiciel Material Studio v7.0 qui est un logiciel de simulation et de modélisation de matériaux. Ce logiciel est développé et distribué par BIOVIA, une firme spécialisée dans les logiciels de recherche en chimie computationnelle, bioinformatique, cheminformatique, simulation de dynamique moléculaire et mécanique quantique. Ce logiciel est utilisé pour étudier les interactions de l'inhibiteur de corrosion sur la surface d'acier en présence d'eau (H₂O) et d'HCl (H⁺, Cl⁻), et identifier le mode d'adsorption le plus probable (Chemisorption ou physisorption).

La surface cristalline Fe (110) a été sélectionnée pour cette simulation car c'est la surface la plus stable telle que rapportée dans la littérature avec une faible énergie en comparaison avec les

deux autres surfaces de Fe (100) et Fe (111) [7-11]. L. Guo et al, [11], ont démontré le choix de cette surface Fe (110) comme site d'adsorption dans la simulation ; les valeurs d'énergie de surface calculées augmentent dans la séquence suivante : $E(110) < E(100) < E(111)$. Les surfaces Fe(111) et Fe(100) ont des structures relativement ouvertes, donc Fe(110) a été choisi pour la simulation du processus d'adsorption.

La première étape du processus de simulation consiste à importer le métal Fe (110) et clivée la surface le long du plan (110) avec un modèle de 5 couches et une épaisseur de 5 Å de profondeur en utilisant des conditions aux limites périodiques, afin d'éviter tout effet de frontière arbitraire (arbitrary boundary effects). Dans ce modèle de simulation, il y avait 100 atomes de fer dans chaque couche représentant une cellule unitaire (10 × 10) pour fournir une grande surface et aider à mieux montrer l'interaction entre les inhibiteurs et la surface métallique. Un vide (A vacuum slab) de 30 Å d'épaisseur a été construit au-dessus du plan Fe (110). Les structures géométriques optimisées ont été réalisées par le champ de force COMPASS avec un pas de temps de 1 fs, et un temps total de simulation de 500 ps. La couche vide a été remplie par 100 molécules de H₂O, 1 molécule de HCl (H₃O⁺, Cl⁻) et une molécule d'inhibiteur dans le but de simuler le milieu de corrosion d'étude. La simulation a été réalisée dans une boîte de simulation (24,82 Å × 24,82 Å × 38,10 Å) sous condition aux limites périodiques. Dans la simulation dynamique nous avons utilisé l'ensemble canonique (NVT : N = nombres de molécules constants, V = volume constant, T = température constante) à température ambiante 298K pour calculer l'énergie totale (kJ. mol⁻¹), l'énergie d'adsorption (kJ. mol⁻¹), l'énergie d'adsorption rigide (kJ. mol⁻¹), l'énergie de déformation (kJ. mol⁻¹) et l'énergie différentielle.

L'énergie d'interaction des molécules avec la surface de Fe (110) a été obtenue en utilisant l'équation suivante :

$$E_{interaction} = E_{Total} - (E_{Surface+100H_2O+H_3O^++Cl^-} + E_{inhibiteur}) \quad (IV.1)$$

Où E_{Total} est l'énergie totale du système de simulation, $E_{Surface+100H_2O+H_3O^++Cl^-}$ est l'énergie de la surface métallique et de la solution (100 H₂O + H₃O + Cl⁻) sans l'inhibiteur et $E_{inhibiteur}$ signifie l'énergie totale de la molécule d'inhibiteur.

L'énergie de liaison ($E_{liaison}$) de la molécule inhibitrice est le négatif de l'énergie d'interaction et est donnée comme suit :

$$E_{liaison} = -E_{interaction} \quad (IV.2)$$

Une valeur négative élevée de l'énergie d'adsorption indique que le système présente une adsorption stable et forte.

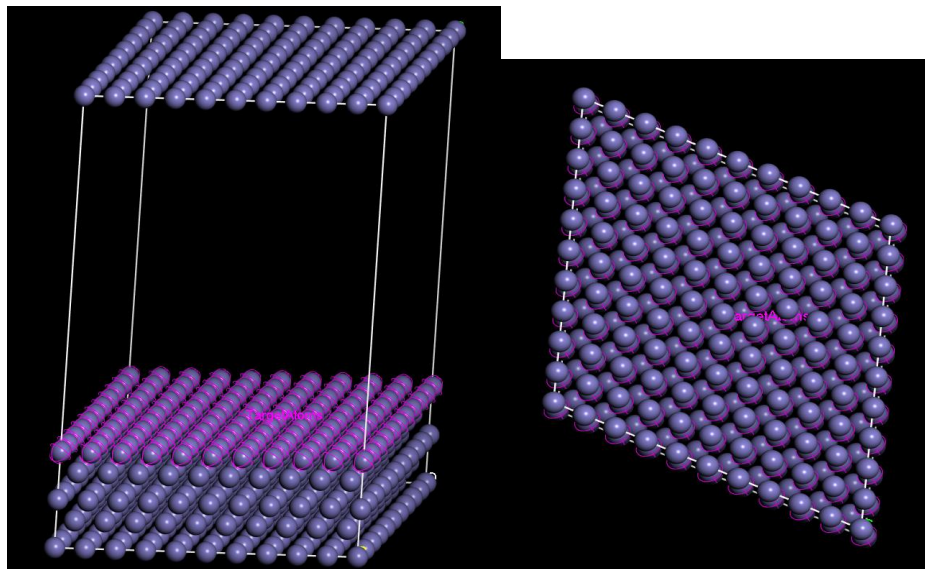


Figure IV.1 : Vue latérale de la boîte de simulation adoptée pour la surface métallique Fe (110).

IV.3. Étude de la réactivité chimique des inhibiteurs étudiés

Dans le but de prévoir les sites réactifs des inhibiteurs étudiés, nous avons déterminé les indices de réactivité de Fukui f^+ et f^- à l'aide du DMol³ implémenté dans le logiciel *Materials studio* utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans cette étude, tous les calculs ont été effectués en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP. L'ensemble de base de la double polarisation numérique (DNP), qui comprend les fonctions de polarisation des orbitales d et p, a été utilisé dans tous les calculs pour l'optimisation de la géométrie des inhibiteurs [5].

IV.4. Calculs de chimie quantique pour les composés Amines et bases de Schiff

Récemment, le calcul chimique quantique est un outil efficace pour la conception et le développement de plusieurs molécules potentielles d'inhibiteurs de corrosion. La DFT est l'une des techniques de calcul les plus fréquemment utilisées afin d'étudier les interactions métal-inhibiteur au terme de plusieurs indices théoriques tels que les énergies des orbitales moléculaires frontières (E_{LUMO} et E_{HOMO}), la bande interdite énergétique (ΔE_{gap}), l'électronégativité (χ), dureté (η),

mollesse (σ), fraction de transfert d'électrons (ΔN), moment dipolaire (μ), potentiel d'ionisation (I) et affinité électronique (A). Ces paramètres peuvent être calculés à partir des valeurs de E_{HOMO} et E_{LUMO} en utilisant les relations suivantes [12, 13]:

$$\chi = \frac{I+A}{2} = -\frac{(E_{HOMO}+E_{LUMO})}{2} \quad (IV.3)$$

$$I = -E_{HOMO} \quad (IV.4)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (IV.5)$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} = -\frac{(E_{HOMO}-E_{LUMO})}{2} \quad (IV.6)$$

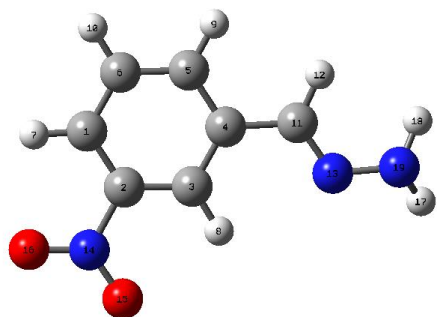
$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (IV.7)$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe}-\chi_{inh}}{2(\eta_{Fe}+\eta_{inh})} \quad (IV.8)$$

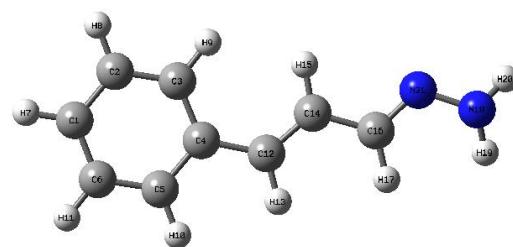
Par conséquent, les grandeurs I et A sont liées à E_{HOMO} et E_{LUMO} avec le théorème de Koopmans.

χ_{Fe} (7 eV/mol ou 4.82 eV/mol) et χ_{inh} désignent respectivement l'électronégativité de Fe et de la molécule inhibitrice. Les valeurs théoriques de la dureté du fer (η_{Fe}) sont égales à 0 eV/mol, en supposant que $I = A$ pour les atomes métalliques massifs [7, 14].

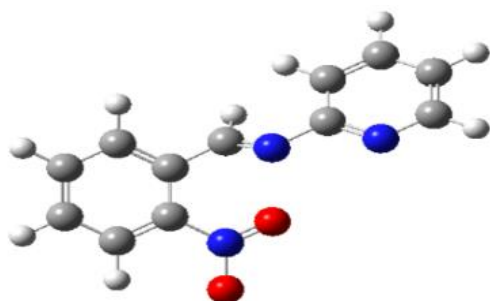
La structure géométrique des molécules optimisée à l'aide de la DFT au niveau B3LYP/6-31G (p. d) est présentée dans la **Figure IV.2**.



NBH-10



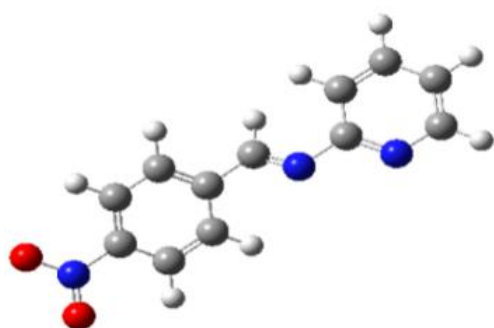
PPH-11



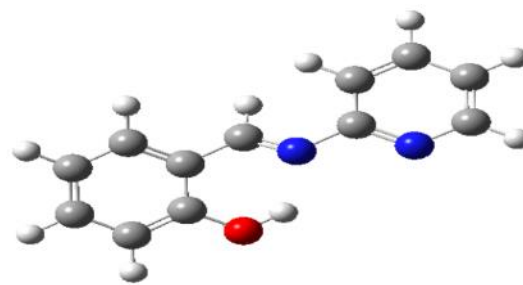
NMPA-12



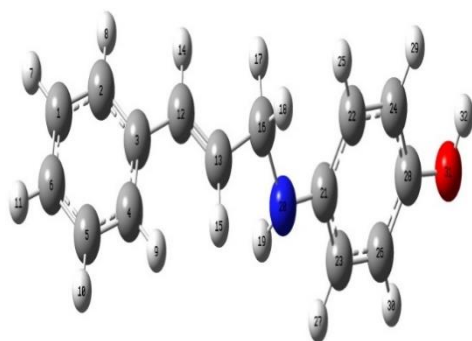
NMPA-13



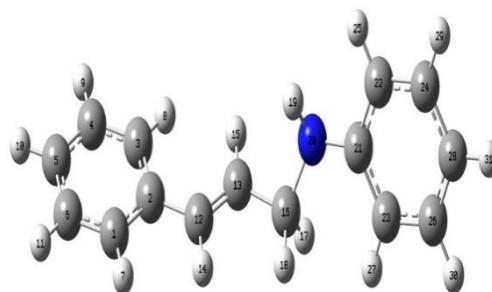
NMPA-14



PMP-15



PPAP-16



PPA-17

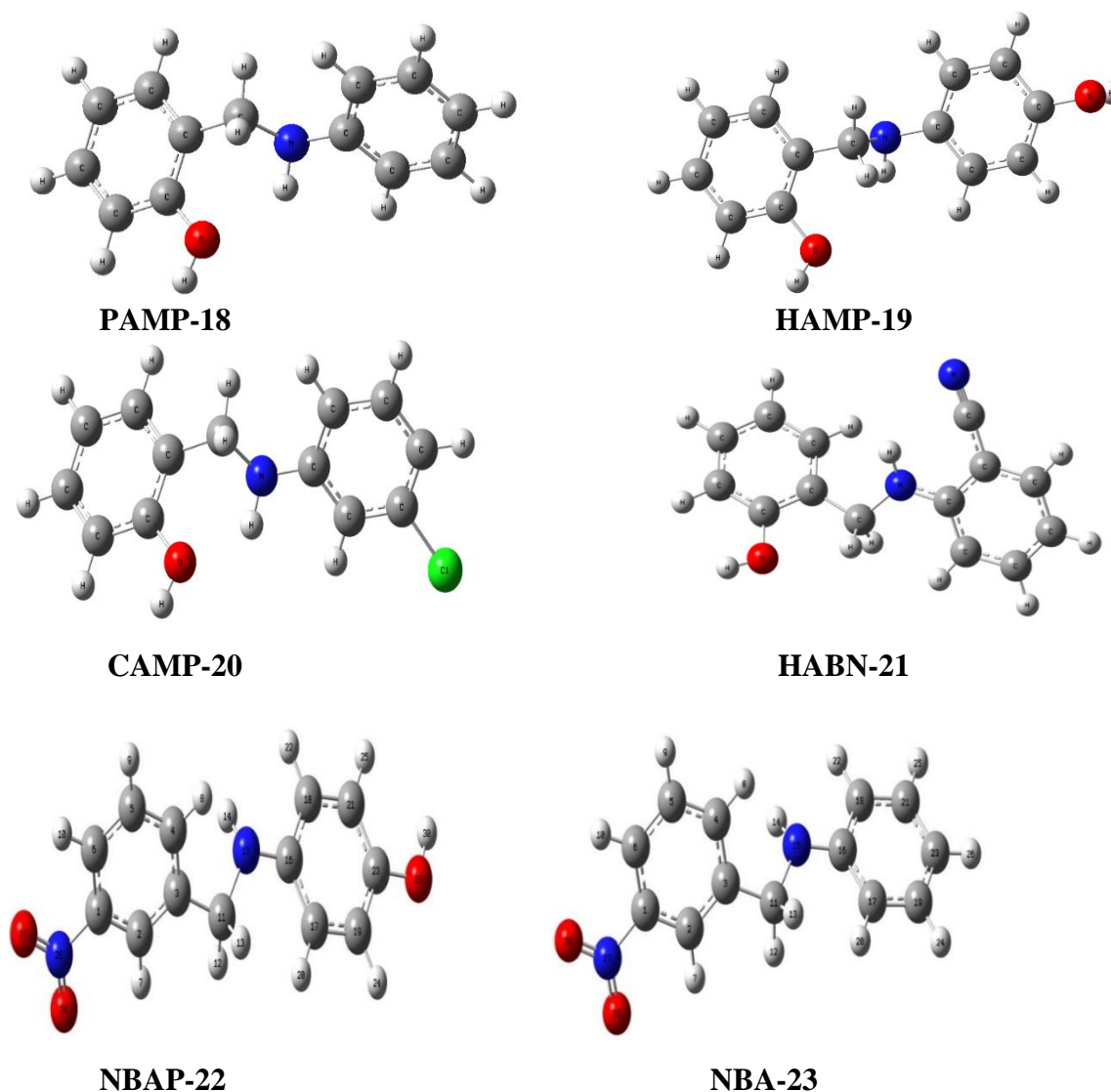


Figure IV.2 : Structures moléculaires optimisées des inhibiteurs.

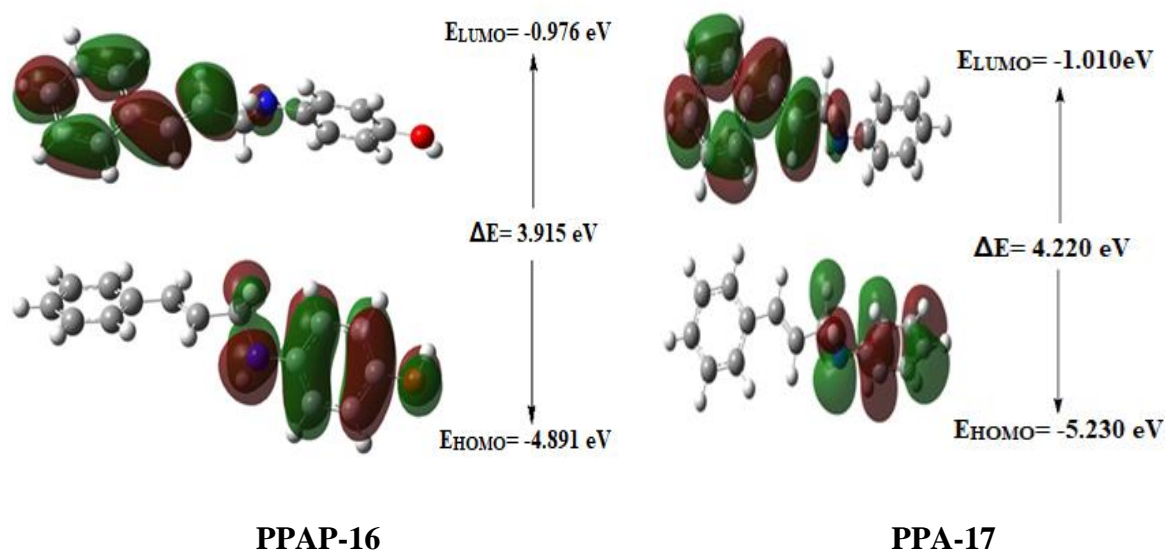
Les descripteurs de réactivité chimique sont des indices importants dans l'étude DFT pour l'interprétation de la performance d'inhibition des molécules organiques pendant le processus d'inhibition. Les orbitales moléculaires frontières (FMO) sont essentielles en chimie fondamentale et permettent de déterminer la réactivité chimique des molécules responsables de l'adsorption sur la surface de l'acier.

Dans ce travail, nous avons effectué une optimisation de la géométrie des composés Amines et *bases de Schiff*, afin de déterminer les valeurs des énergies des orbitales frontières E_{HOMO} et E_{LUMO} , le potentiel électrostatique moléculaire, les charges de Mulliken et le Gap. La valeur élevée

de E_{HOMO} représente la capacité de l'inhibiteur à donner des électrons à l'orbitale d inoccupée de la surface métallique du fer tandis que la valeur E_{LUMO} la plus basse indique la capacité à accepter des électrons de la surface métallique [7, 15]. Les tracés 3D des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des composés Amines testés sont illustrés à la **Figure VI.3**.

Les inhibiteurs PPA-17, PAMP-18, HAMP-19, CAMP-20 et NBA-23 ont une distribution de densité électronique HOMO localisée principalement sur le cycle aromatique avec les différents groupements ainsi que dans le groupe $-\text{CH}_2\text{-NH}-$, indiquant que la capacité de donner des électrons est presque identique à l'exception des molécules PPAP-16, HABN-21 et NBAP-22 dans lesquelles la distribution de la densité électronique HOMO est située sur le groupe $-\text{CH}_2\text{-NH}-$ et le cycle phényle. Cette distribution électronique donne une idée des zones privilégiées pour une attaque électrophile.

D'autre part, la LUMO des molécules PAMP-18, HAMP-19 et CAMP-20 est également similaire avec une distribution du nuage électronique localisé essentiellement le cycle phénol et le groupe $-\text{CH}_2\text{-NH}$. Cela atteste que le groupe $-\text{CH}_2\text{-NH}-$ agit comme donneur et accepteur d'électrons. En outre, cela démontre que l'adsorption des molécules peut se produire entre la LUMO des inhibiteurs et l'orbitale $4s^2$ de Fe. Pour les autres molécules, PPAP-16, PPA-17, HABN-21 et NBAP-22, la densité électronique de la LUMO est concentrée essentiellement sur le cycle aromatique substitué et le groupe $-\text{CH}_2\text{-NH}$.



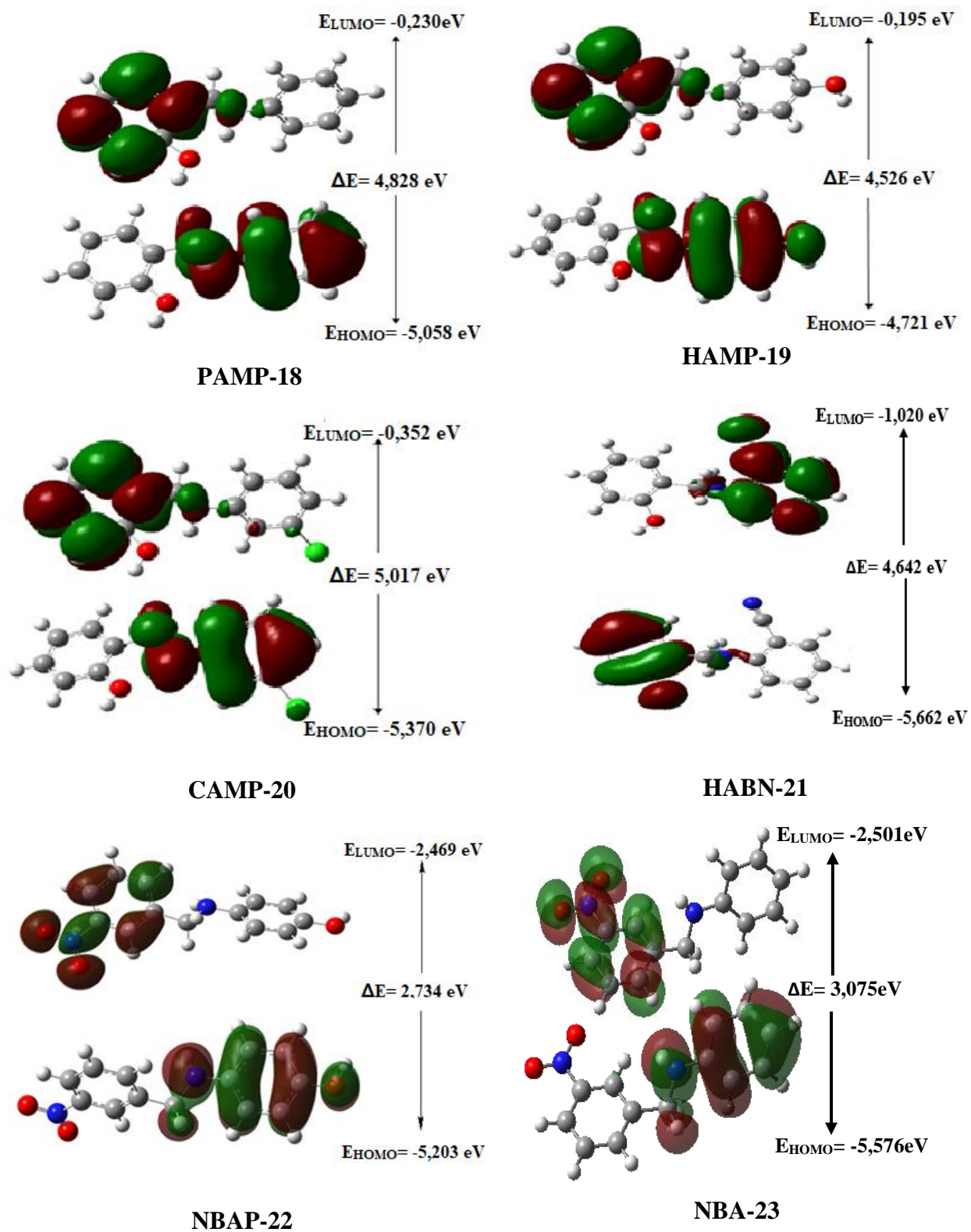


Figure IV.3 : Orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des Amines.

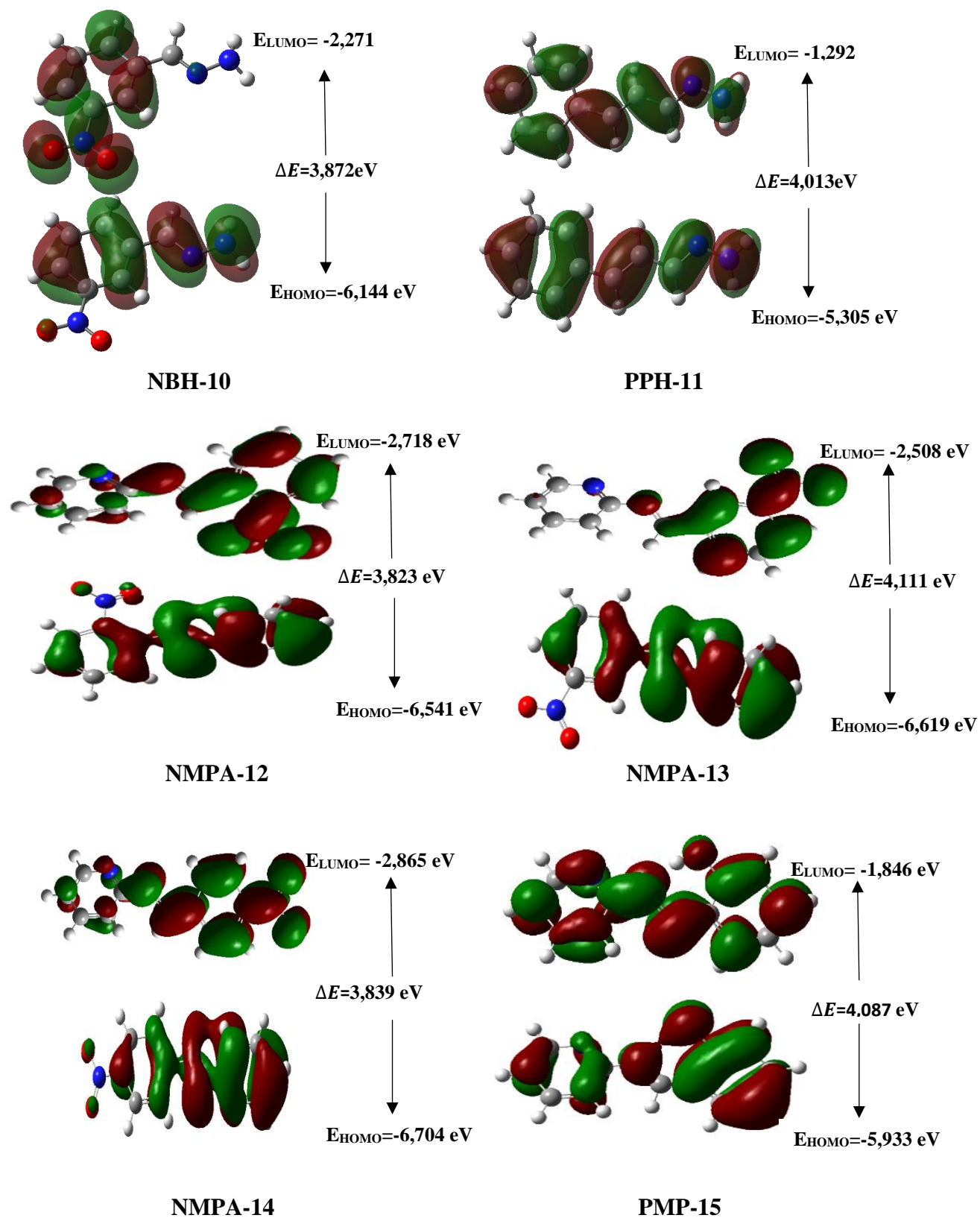


Figure IV.4 : Orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO des bases de Schiff.

Dans le cas des bases de Schiff (**Figure IV.4**), on observe que la distribution de la densité électronique de l'HOMO de toutes les molécules organiques testées est répartie sur toute la surface des molécules. D'autre part, la distribution de la densité électronique de la LUMO est répartie sur toute la molécule sauf pour NMPA-13 et NBH-10 où les nuages d'électrons sont essentiellement situés sur le cycle nitrobenzène, et le groupe $-CH_2=N$ pour la molécule NMPA-13.

Les résultats des paramètres de chimie quantique des structures optimisées sous forme neutre sont résumés dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1 : Paramètres de chimie quantique calculés par la DFT/6-31G (d, p) pour les molécules inhibitrices en phase aqueuse (eV).

Inhibiteurs	Energy Total (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (D)	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	η (eV)	σ (eV)	ΔN
Bases de Schiff											
NBH-10	-15932,532	-6,144	-2,271	3,872	6,3512	6,144	2,271	4,207	1,936	0,516	0,721
PPH-11	-12474,357	-5,305	-1,292	4,013	1,8849	5,305	1,292	3,298	2,006	0,498	0,922
NMPA-12	-21150,221	-6,541	-2,718	3,823	2,0725	6,541	2,718	4,629	1,911	0,523	0,620
NMPA-13	-21150,405	-6,619	-2,508	4,111	4,4244	6,619	2,508	4,563	2,055	0,486	0,592
NMPA-14	-21150,429	-6,704	-2,865	3,839	4,4244	6,704	2,865	4,784	1,919	0,521	0,577
PMP-15	-17633,207	-5,933	-1,846	4,087	3,5742	5,933	1,846	3,889	2,043	0,489	0,761
Amines											
PPAP-16	-19335,559	-4,891	-0,976	3,915	2,0725	4,891	0,976	2,934	1,957	0,510	1,038
PPA-17	-17288,902	-5,230	-1,010	4,220	1,937	5,230	1,010	3,120	2,110	0,473	0,919
PAMP-18	-17229,455	-5,058	-0,230	4,828	3,4030	5,058	0,230	2,644	2,414	0,414	0,902
HAMP-19	-19276,106	-4,721	-0,195	4,526	3,7178	4,721	0,195	2,458	2,263	0,441	1,003
CAMP-20	-29735,058	-5,370	-0,352	5,017	4,7301	5,370	0,352	2,861	2,508	0,398	0,820
HABN-21	-19739,489	-5,662	-1,020	4,642	4,7094	5,662	1,020	3,341	2,321	0,430	0,788
NBAP-22	-22793,826	-5,203	-2,469	2,734	4,4244	5,203	2,469	3,836	1,367	0,731	1,157
NBA-23	-20750,479	-5,576	-2,501	3,075	3,5742	5,576	2,501	4,038	1,537	0,650	0,963

IV.4.1. Les Amines portant de groupe Nitro (-NO₂) et Hydroxyle (-OH) :

Les valeurs des énergies de la LUMO des trois composés de cette famille suivent l'ordre croissant suivant, NBA-23 (-2,501 eV) < NBAP-22 (-2,469 eV), cela suggère que la capacité à recevoir les électrons augmente dans l'ordre NBA-23 > NBAP-22. Donc, NBAP-22 et NBA-23 présentent une plus grande affinité d'accepter des électrons et d'être adsorbé sur la surface métallique. Cela est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus à partir des tests électrochimiques et présentés dans le **Tableau III.4**, mais aussi avec les valeurs de de l'enthalpie libre d'adsorption (ΔG^0_{ad}) du **Tableau III.13**. Selon les valeurs de l'énergie HOMO (E_{HOMO}), NBAP-22 (-5,203 eV) présente la plus haute capacité de donner des électrons vers la surface de Fe.

La bande interdite d'énergie ou le gap énergétique ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) caractérise la réactivité chimique et la stabilité des molécules inhibitrices. En général, de faibles valeurs de gap sont liées à des molécules organiques avec une polarisation élevée, une faible stabilité cinétique et une réactivité chimique élevée [7, 16, 17]. De plus, une molécule avec un gap énergétique faible est facilement adsorbée sur la surface de l'acier métallique. Les valeurs de ΔE diminuent selon l'ordre suivant : NBAP-22 (2,734 eV) < NBA-23 (3,075 eV). Le composé NBAP-22 possède le gap le plus faible des composés attestant une réactivité plus élevée et une adsorption plus facile. Cet ordre est en accord total avec les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenus dans la partie expérimentale (**Tableau III.4**). Les valeurs d'électronégativité χ suggèrent que ces composés ont une tendance plus élevée à donner des électrons à la surface de Fe.

Compte tenu de l'approche de la chimie quantique, un autre paramètre permet d'élucider l'effet d'inhibition des molécules qui est la fraction d'électrons transférés (ΔN) entre la molécule inhibitrice et l'atome de surface métallique. Une valeur de $\Delta N > 0$ représente la capacité de la molécule inhibitrice à donner des électrons à l'orbitale *d* vacante de la surface métallique. Si $\Delta N < 0$, l'inhibiteur a une tendance à accepter des électrons de la surface Fe [8]. On peut voir d'après le **Tableau IV.1** que toutes les valeurs de ΔN sont positives, comprises entre 0,963 et 1,157 eV, attestent un transfert d'électrons des inhibiteurs vers la surface de Fe.

IV.4.2. Les Amines portant un groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure (-Cl) :

Les valeurs des énergies de la LUMO des inhibiteurs varient selon l'ordre suivant, HABN-21 (-1,020 eV) < CAMP-20 (-0,352 eV) < PAMP-18 (-0,230 eV) < HAMP-19 (-0,195 eV), cela suggère que la capacité à recevoir les électrons diminue dans l'ordre HABN-21 > CAMP-20 > PAMP-18 > HAMP-19. Donc, CAMP-20 et HABN-21 présentent une haute affinité pour accepter les électrons et d'être adsorbé sur la surface métallique. Ces résultats sont en accord total avec les performances électrochimiques de ces composés dans cette famille et qui ont été déjà présenté dans les **Tableaux III.5 et III.9**, et aussi avec les valeurs très négatives de ΔG_{ad}^0 de ces deux composés répertoriés dans le **Tableau III.13**. D'autre part, selon les valeurs de l'énergie de l'HOMO (E_{HOMO}), HAMP-19 (-4,721 eV) présente la plus haute capacité de donner des électrons vers la surface de l'acier de tous les composés organiques testés.

La bande interdite d'énergie ou le gap énergétique ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) caractérise la réactivité chimique et la stabilité des molécules inhibitrices. Des valeurs faibles de ΔE est synonyme d'une adsorption facile des molécules sur la surface métallique à travers les deux modes d'adsorption [7, 16, 17]. Les valeurs de ΔE augmentent dans l'ordre suivant, HAMP-19 (4,526 eV) < HABN-21 (4,642 eV) < PAMP-18 (4,828 eV) < CAMP-20 (5,017 eV).

Les valeurs d'électronégativité χ suggèrent que les composés CAMP-20 et HABN-21 ont le pouvoir réducteur et la tendance la plus élevée à donner des électrons à la surface de Fe. Ces résultats montrent un bon accord avec les efficacités d'inhibition expérimentales obtenues. Les valeurs de la fraction d'électrons transférés (ΔN) entre la molécule inhibitrice et l'atome de surface métallique sont tous positives, comprises entre 0,788 et 1,003 eV, attestent un transfert d'électrons des inhibiteurs vers la surface de Fe.

IV.4.3. Les Amines avec une élévation de la chaîne carbonée :

Les valeurs de ΔE de cette famille augmentent dans l'ordre suivant, PPAP-16 (3,915 eV) < PPA-17 (4,220 eV). Cela montre que le composé PPAP-16 possède le gap le plus faible, certifiant une réactivité plus élevée et une adsorption plus facile lors de l'ajout dans un milieu corrosif. Les résultats obtenus à partir de l'expérience en utilisant les méthodes électrochimiques (**Tableau III.6**) confirment l'efficacité inhibitrice de ce composé et on obtient exactement l'ordre obtenu théoriquement à partir des valeurs du gap énergétique. M. Rbaa et al. [16] ont montré que les

composés avec une élévation de la chaîne carbonée sont efficaces dans l'inhibition de la corrosion de l'acier. Les valeurs croissantes de E_{HOMO} , mollesse (σ) et fraction de transfert d'électrons (ΔN) de ces trois composés ainsi que les valeurs décroissantes de la dureté (η) et de l'électronégativité χ viennent confirmer cette tendance et conforter les résultats obtenus expérimentalement.

IV.4.4. Les bases de Schiff

Dans le cas de la famille des bases de Schiff, les valeurs du gap énergétique (ΔE) augmentent dans l'ordre suivant, NMPA-12 (3,823 eV) < NMPA-14 (3,839 eV) < NBH-10 (3,872eV) < PPH-11 (4,013eV) < PMP-15 (4,087 eV) < NMPA-13 (4,111 eV). Cela suggère une réactivité chimique élevée et une adsorption plus facile selon l'ordre suivant : NMPA-12 > NMPA-14 > NBH-10 > PPH-11 > PMP-15 > NMPA-13. La présence d'un groupement nitro (NO_2) à la position ortho (NMPA-12) est plus favorable par rapport à la présence de ce groupe à la position para (NMPA-14) ou méta (NMPA-13), et même par rapport au changement de ce groupe par un groupement (OH). Cette classification de ces composés est déjà obtenue en termes d'efficacité inhibitrice (**Figure III.7a** et **Tableau III.7**). Le meilleur inhibiteur est le composé NMPA-12 avec un groupe fonctionnel NO_2 en position ortho.

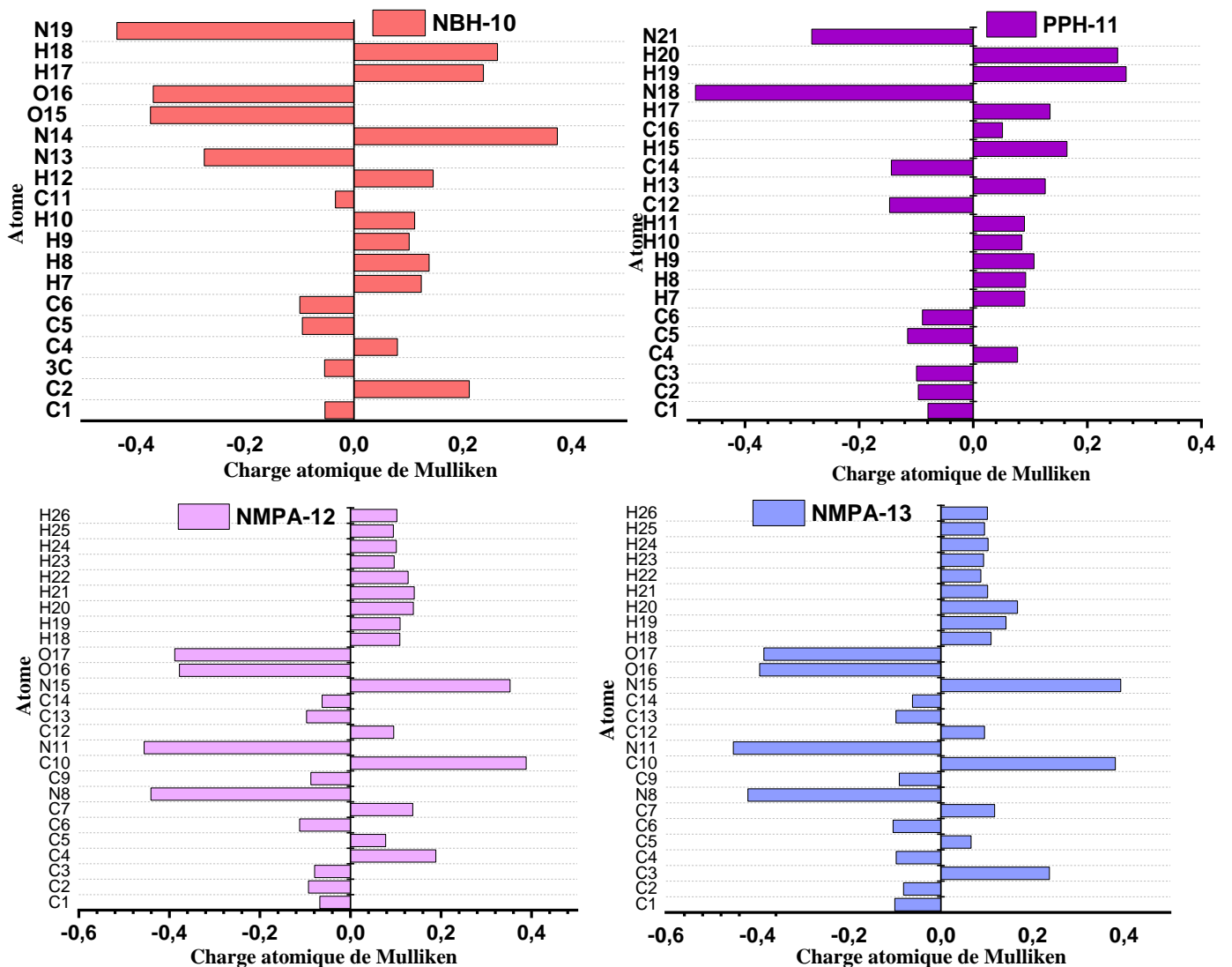
Les valeurs de la fraction d'électrons transférés (ΔN) entre la molécule inhibitrice et l'atome de surface métallique sont tous positives, comprises entre 0,577 et 0,922 eV, attestent un transfert d'électrons des inhibiteurs vers la surface de Fe. Les valeurs d'électronégativité χ de tous les composés testés de cette famille suggèrent que ces composés ont une tendance plus élevée à donner des électrons à la surface de Fe.

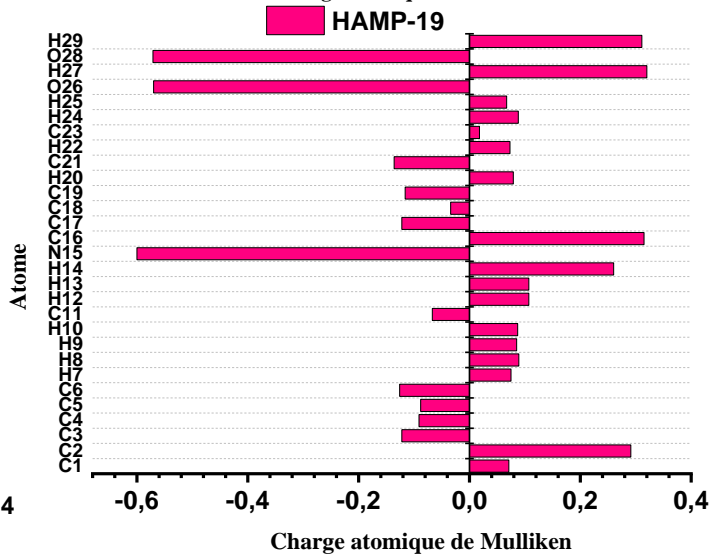
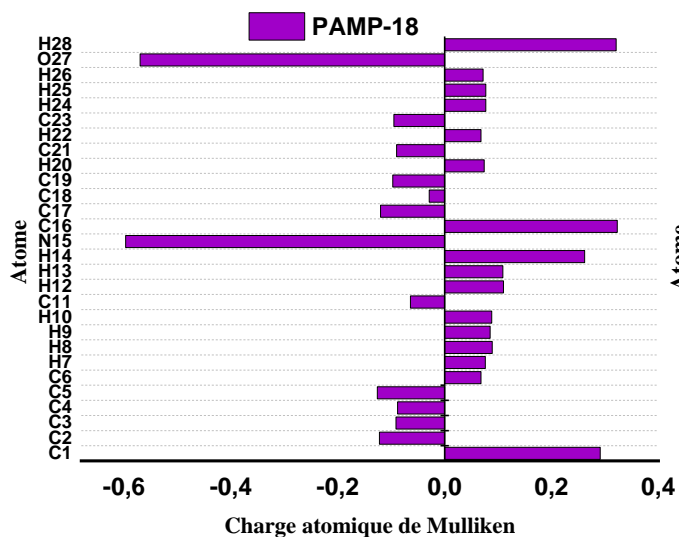
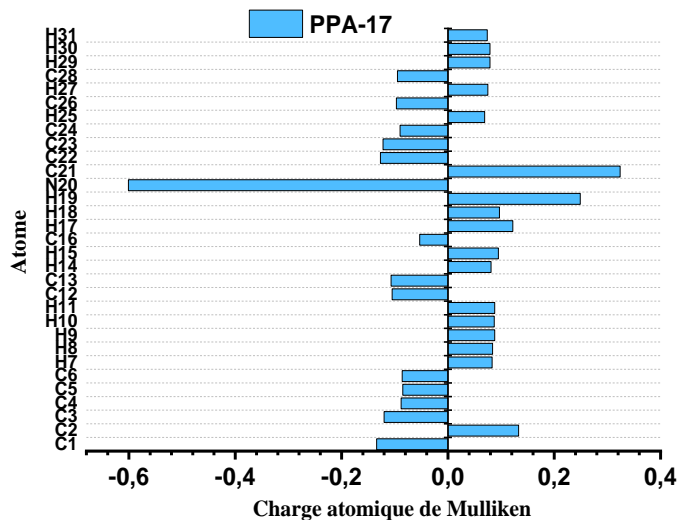
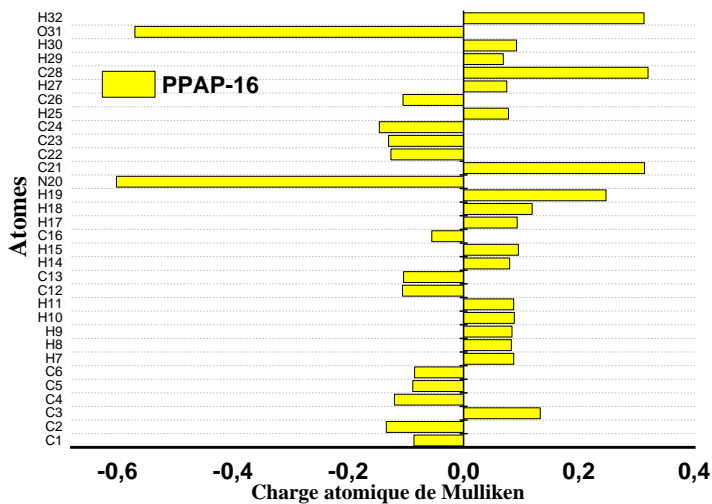
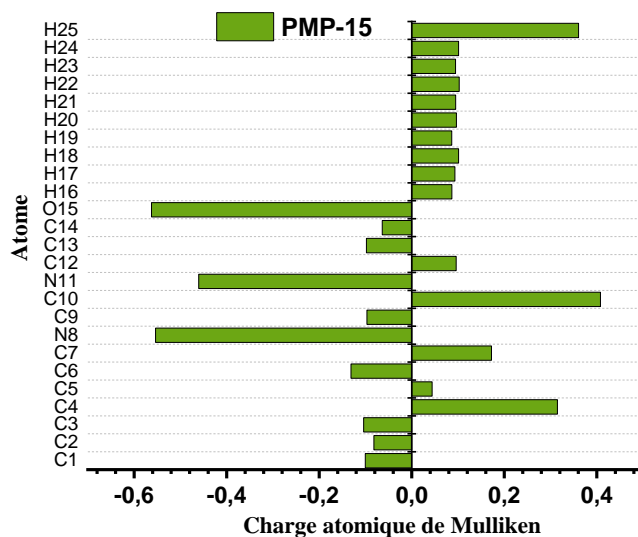
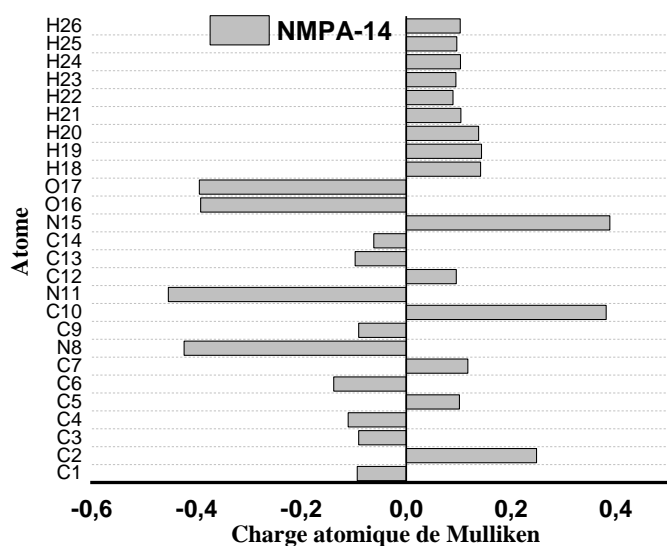
IV.5. Charges de Mulliken

Il est particulièrement important d'identifier les sites actifs dans la molécule inhibitrice pour évaluer les caractéristiques de réactivité des molécules organiques dans le processus d'interaction des inhibiteurs avec la surface du fer. L'analyse des charges atomiques de Mulliken est largement utilisée et a suscité une attention considérable [8, 18]. Plusieurs auteurs s'accordent que les hétéroatomes/régions les plus chargés négativement avec une distribution majeure d'HOMO sont les centres d'adsorption les plus probables, via une réaction de type donneur-accepteur pour former des liaisons de coordination [19-21].

Les valeurs des charges atomiques de Mulliken sont présentées dans la **Figure IV.5** et **Tableau VI.1 de l'Annexe**. Les valeurs négatives ou positives des charges atomiques attestent que nos molécules ont des sites actifs (donneur-accepteur) qui favorisent la réactivité de ces espèces avec les atomes de fer de l'acier.

Il est clair que tous les atomes d'azote et d'oxygène ont un grand excès de charge négative. Par conséquent, ces atomes se comportent comme des sites nucléophiles lorsqu'ils interagissent avec la surface du fer. De plus, les charges négatives autour de la plupart des atomes de carbone en particulier les atomes de carbone de cycle aromatique sont des sites actifs supplémentaires pour l'adsorption à la surface du métal.





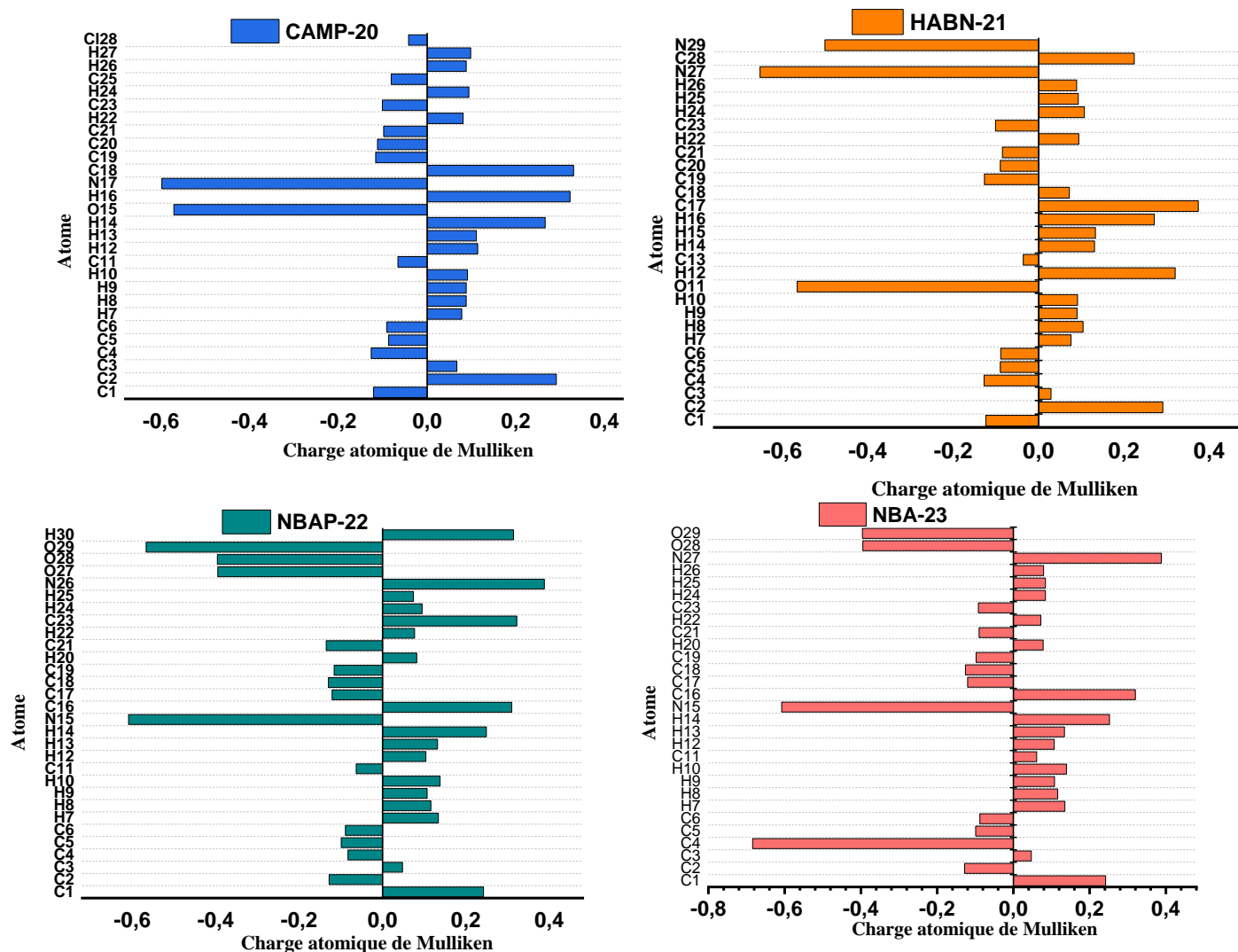


Figure IV.5 : Les charges de Mulliken des inhibiteurs Amines et bases de Schiff.

Bien que les atomes de carbone portent une forte densité de charge positive, ils sont capables de recevoir des électrons provenant de sites donneurs d'électrons situés à la surface du métal. Concernant la charge négative totale (CNT), le même comportement a été observé sur la base des résultats obtenus dans le **Tableau A-VI.1** de l'Annexe. La faible valeur de la charge négative totale (CNT) augmente l'adsorption entre la molécule et la surface du métal [22]. Par exemple dans le cas des Amines avec une élévation de la chaîne carbonée, on voit que la valeur de CNT de la molécule PPA-17 est supérieure à celle de PPAP-16, cela indique que les propriétés donneuses d'électrons de l'inhibiteur PPAP-16 sont plus élevées de celles de l'inhibiteur PPA-17, cela favorise

sa capacité d'adsorption sur la surface métallique. Ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés dans la partie expérimentale.

IV.6. Étude de la réactivité chimique : les fonctions de Fukui

L'étude de la réactivité chimique des inhibiteurs organiques peut être analysée aussi par une évaluation des indices de Fukui. Dans cette partie, nous avons calculé les deux fonctions condensées (f_k^+ et f_k^-) de quelques composés organiques testés afin d'identifier les sites atomiques les plus probables pour des activités électrophiles ou nucléophiles (**Tableau IV.2**).

Les fonctions de Fukui condensées fournissent des informations sur les interactions de type adsorption donneur-accepteur entre les inhibiteurs et la surface métallique. Ainsi, il est nécessaire de déterminer les sites actifs correspondants dans les molécules organiques. Plus la charge négative sur les hétéroatomes (N, O, etc..) est élevée, plus ils contribuent facilement à l'adsorption donneur-accepteur sur les surfaces métalliques. Il est bien illustré que pour NBA-23, la partie la plus positive de la fonction f_i^+ est localisée sur C(1), N(27), O(28) et O(29). Ces atomes peuvent être considérés comme les sites les plus réactifs pour les attaques nucléophiles. Cependant, la partie la plus négative de la fonction f_i^- est localisée sur N (8), C (10), C (12) et C (14), ce qui suggère qu'ils sont les sites les plus favorables à l'attaque électrophile. Dans le cas de NBAP-22, les atomes N(26), O(27) et O (28) contribuent à l'attaque nucléophile, et l'atome O(29) contribue à l'attaque électrophile. Dans le cas de HAMP-19, C(1), C(3), C(4) et C(6) contribuent à l'attaque nucléophile. Par contre, les atomes N(15), C(16), C(21) et C(23) contribuent à l'attaque électrophile. Les sites les plus favorables pour l'acceptation des électrons (f_i^+) pour HABN-21 sont localisée sur les atomes N(28), C(20), C(21) et les sites C(3), C(6), N(15), O(16) et C(24) contribuent à l'attaque électrophile. D'après ces résultats, les molécules présentent de nombreux sites actifs d'interaction de type donneur-accepteur.

Tableau IV.2 : les fonctions condensées de Fukui de HAMP-19, HABN-21, NBAP-22 et NBA-23.

Atomes	NBA-23		NBAP-22		Atomes	HAMP-19	
	f_k^-	f_k^+	f_k^-	f_k^+		f_k^-	f_k^+
C (1)	0,007	0,076	0,007	0,075	C (1)	-0,018	0,069
C (2)	0,021	0,038	0,021	0,038	C (2)	0,003	0,033
C (3)	0,021	0,044	0,021	0,043	C (3)	0,019	0,097
C (4)	0,012	0,016	0,012	0,016	C (4)	0,028	0,095
C (5)	-0,005	0,038	-0,004	0,037	C (5)	0,021	0,046
C (6)	-0,010	0,032	-0,010	0,031	C (6)	0,002	0,098
C (7)	0,020	0,005	0,019	0,005	C (11)	0,028	0,017
N (8)	0,123	-0,001	0,117	-0,001	N(15)	0,175	0,008
C (9)	0,056	-0,004	0,055	-0,004	C (16)	0,052	0,008
C (10)	0,075	0,004	0,071	0,004	C (17)	0,049	0,032
C (11)	0,049	0,012	0,046	0,012	C (18)	0,004	0,015
C (12)	0,117	0,021	0,095	0,017	C (19)	0,047	0,026
C (13)	0,053	0,013	0,052	0,012	C (21)	0,056	0,039
C (14)	0,069	0,005	0,066	0,005	C (23)	0,081	0,028
N (26)	-	-	0,005	0,134	O (26)	-0,001	0,034
N (27)	0,005	0,134	-	-	O (28)	0,056	0,021
O (27)	-	-	0,032	0,195			
O (28)	0,032	0,196	0,011	0,194			
O (29)	0,011	0,195	0,062	0,014			

HABN-21					
Atomes	f_k^-	f_k^+	Atomes	f_k^-	f_k^+
C (1)	0,0269	0,0129	O (16)	0,0647	-0,0061
C (2)	0,0056	0,0441	C (18)	0,0013	0,0472
C (3)	0,1147	0,0071	C (19)	0,0315	0,0263
C (4)	0,0307	0,0508	C (20)	0,0249	0,1057
C (5)	0,0388	0,0447	C (21)	0,0118	0,1363
C (6)	0,0604	-0,0027	C (22)	0,0159	0,0334
C(11)	-0,0222	-0,0021	C (23)	0,0213	0,0581
N (15)	0,1589	0,0132			
C(24)	0,0791	0,0250			
C(27)	-0,0222	0,0261			

IV.7. Potentiel électrostatique moléculaire (MESP)

Le potentiel électrostatique moléculaire (MESP), proposé par Eolo Scrocco et Jacopo Tomasi en 1973 [23], peut décrire avec succès la distribution de charge autour d'une molécule générée par ses noyaux et ses électrons. Cette approche a été appliquée pour prédire les sites de réaction nucléophiles et électrophiles, suggérant des modes d'adsorption des molécules. L'optimisation des structures initiales de nos molécules nous permet d'identifier tous les minimas et de construire une surface d'énergie potentielle la plus précise.

Le potentiel électrostatique en différents points sur les surfaces de densité électronique est identifié par différentes couleurs. La couleur rouge est associée à la région active électrophile, région de potentiel électrostatique le plus négatif. La couleur bleue représente les régions de potentiel électrostatique les plus positives (région nucléophile), tandis que la couleur verte représente la région de potentiel zéro. Le potentiel augmente dans l'ordre suivant rouge < orange < jaune < vert < bleu [7]. L'analyse du potentiel électrostatique moléculaire des composés d'Amines et de bases de Schiff conduit à l'identification des zones électrophiles et nucléophiles indiquées par le code de couleur sur la **Figure IV.6**.

Les régions riches en électrons sont principalement localisées autour des hétéroatomes et des doubles liaisons conjuguées. Les groupements oxygène, azote, chlorure, cyanure et nitrile de couleur rouge sont des indicateurs de régions négatives qui favorisent les attaques électrophiles. Les atomes d'hydrogène de couleur bleue (signe positif) favorisent les attaques nucléophiles.

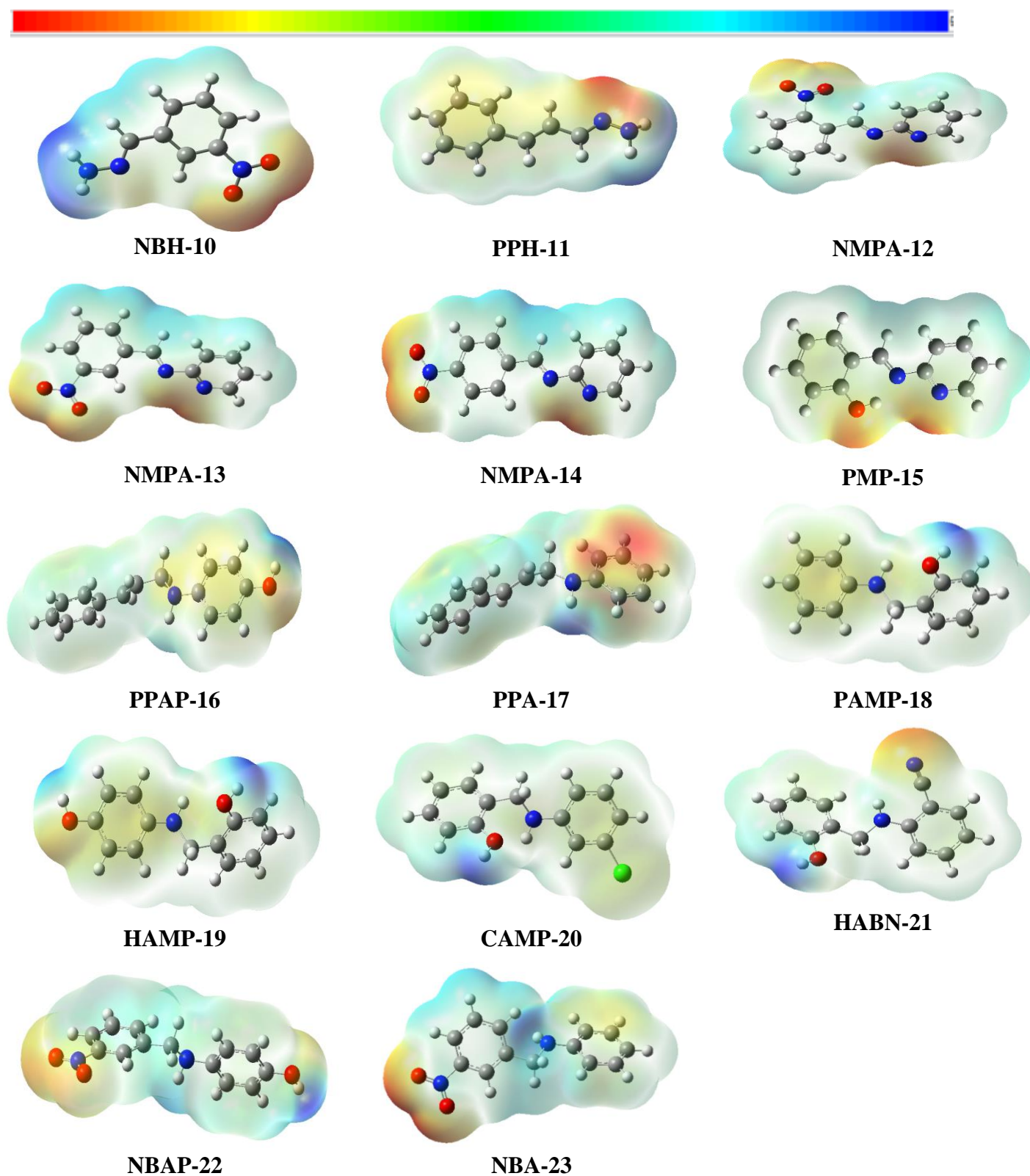


Figure IV.6 : Surface de potentiel électrostatique moléculaire (MESP) des composés inhibiteurs Amines et bases de Schiff.

IV.8. Simulations de dynamique moléculaire (DM)

Actuellement, la technique de simulation numérique par la dynamique moléculaire (DM) est une approche théorique bien établie et largement appliquée pour comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion et compléter les calculs de chimie quantique. Elle est considérée comme une technique puissante pour expliquer les phénomènes d'adsorption entre la molécule et la surface métallique en tenant compte des conditions réelles. L'approche DFT ne prend pas en compte les interactions métal-inhibiteur, alors que les simulations DM explorent toutes les entités chimiques qui participent à un processus de corrosion [7, 24]. La DM fournit plus d'informations sur les modes d'interaction, l'orientation préférée de l'inhibiteur et d'autres paramètres tels que l'énergie d'interaction estimée lorsque les molécules interagissent avec le fer métallique.

Dans ce travail, la DM est utilisée dans le but de décrire le mécanisme d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du fer. Cette technique prend en compte toutes les entités participant au processus de corrosion comme H₂O, HCl, et la surface Fe. La DM donne des informations utiles sur la façon dont les molécules organiques interagissent avec la surface de Fe. Cela permet d'améliorer et renforcer les observations expérimentales.

IV.8.1. Les Amines portant un groupe Hydroxyle (-OH), Cyanure (-CN) et Chlorure (-Cl)

Le comportement d'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier en présence de 100 molécules d'eau et (H₃O⁺, Cl⁻) a été étudié à l'aide de la simulation de dynamique moléculaire. On peut voir sur la **Figure IV.7** que les molécules HAMP-19, CAMP-20 et HAN-21 sont adsorbées sur la surface de Fe (110) en position plate, ils sont complètement parallèles avec une interaction maximale entre les différents groupes des inhibiteurs organiques et la surface métallique. Ces positions sont idéales pour couvrir entièrement la surface de l'acier.

Le **Tableau IV.3** regroupe, les énergies d'adsorption, l'adsorption rigide de déformation et différentielle (dE_{ads}/dN_i) calculées par DM de l'adsorption d'inhibiteurs sur la surface Fe (110). L'énergie d'adsorption plus négative indique que le système est plus stable et la capacité d'adsorption sur la surface métallique est plus élevée, conduisant par conséquent à une meilleure interaction molécule inhibitrice/surface métallique. Tous les inhibiteurs présentent des énergies d'adsorption élevées sur Fe (110). D'après **Tableau IV.3**, il est évident que la molécule CAMP-20 présente l'interaction la plus forte et par conséquent l'efficacité d'inhibition la plus élevée avec une

adsorption plate et complètement parallèle sur la surface de Fe(110) conduisant à une interaction plus forte et une occupation plus grande de la surface du métal en empêchant ainsi l'agent corrosif (H^+) d'arriver à la surface du métal pour l'oxyder.

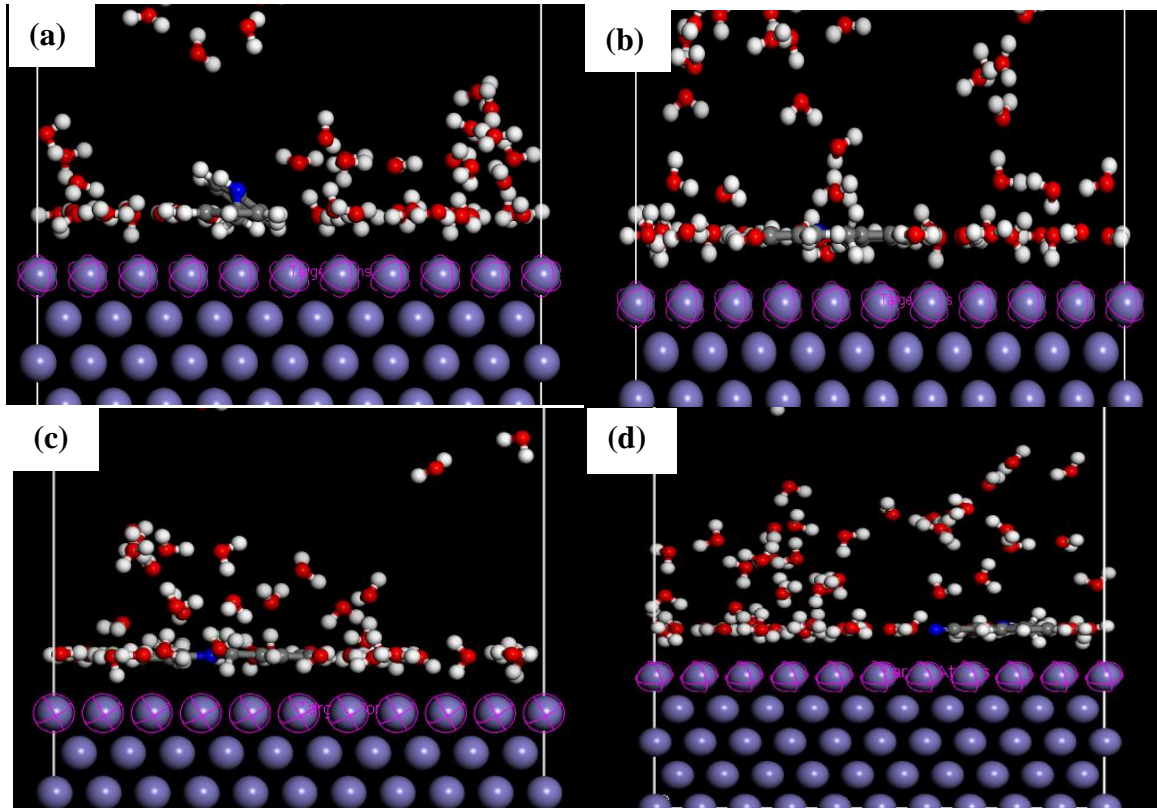


Figure IV.7 : Vues de côté des configurations d'équilibre pour l'adsorption de (a) PAMP-18, (b) HAMP-19, (c) CAMP-20 et (d) HABN-21 obtenues par DM sur Fe (110)/100 H_2O/HCl .

Tableau IV.3 : Descripteurs moléculaire calculés par la simulation de dynamique moléculaire pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de Fe (110).

Inhibiteurs	Énergie d'adsorption (kJ/mol)	Énergie d'adsorption rigide (kJ/mol)	Énergie de déformation (kJ/mol)	dE_{ad}/dN_i Inhibiteur	dE_{ad}/dN_i H_2O
Fe(110)/PAMP-18/ 100 H_2O/HCl	-1501,169	-1559,193	58,024	-111,797	-0,540
Fe(110)/HAMP-19/ 100 H_2O/HCl	-1421,795	-1476,348	54,552	-133,364	-0,409
Fe(110)/ CAMP-20/ 100 H_2O/HCl	-1562,298	-1610,438	48,140	-150,047	-0,810
Fe(110)/ HABN-21/ 100 H_2O/HCl	-1421,670	-1472,940	51,270	-147,496	-0,582

Les molécules d'eau peuvent s'adsorber sur la surface métallique avec une densité plus élevée que celle de la solution. Néanmoins, la distance étroite entre la surface métallique et les molécules inhibitrices confirme la formation d'une couche collée qui recouvre la surface totale du métal, l'empêchant ainsi d'une attaque agressive de la solution. L'énergie différentielle (dE_{ads}/dN_i) représente l'énergie d'élimination de la molécule adsorbant de la surface métallique. Les valeurs d'énergie différentielle des inhibiteurs (**Tableau IV.3**) sont beaucoup plus élevées que celles des molécules d'eau, confirmant la facilité de remplacer les molécules d'eau près de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur. De plus, l'énergie d'adsorption de tous les inhibiteurs est beaucoup plus élevée, ce qui entraîne une forte efficacité d'inhibition de la corrosion des inhibiteurs organiques en solution acide.

Les résultats de la simulation de dynamique moléculaire confirment à nouveau ceux obtenus par les analyses électrochimiques et la microscopie électronique à balayage (MEB). La différence d'activité d'adsorption entre les inhibiteurs est liée aux différents groupes substituants dans le cycle aromatique. L'utilisation de substituants donneurs d'électrons, tels que NH, OH et les électrons des liaisons π dans les cycles aromatiques facilite le transfert d'électrons vers l'orbitale d vacante de fer, tandis l'utilisation de substituants attracteurs d'électrons, tels que Cl et CN et les orbitales antiliantes π du cycle aromatique facilite l'attraction des électrons des orbitales 4s ou 3d de Fe.

IV.8.2. Les Amines portant un groupe Nitro (-NO₂) et Hydroxyle (-OH)

En pratique, la simulation de dynamique moléculaire (MD) se présente comme un outil moderne pour comprendre l'adsorption des composés organiques à la surface du métal dans les conditions réelles (H₂O, HCl). On peut observer sur **Figure IV.8** que NBAP-22 et NBA-23 sont adsorbées sur la surface de Fe (110) en position plane parallèle, configuration favorable, avec une interaction maximale entre les différents groupes d'inhibiteurs organiques et la surface métallique. Cette position est due aux fortes interactions entre les molécules et les atomes métalliques. Les molécules les plus proches de la surface métallique sont les molécules organiques des inhibiteurs. Ceci confirme que la présence des inhibiteurs dans la solution corrosive d'HCl permet le remplacement des molécules du solvant (eau) et des ions H⁺ et Cl⁻ par les molécules d'inhibiteur à l'interface électrolyte/métal. Les molécules adsorbées forment un film protecteur sur toute la surface du métal. De plus, si l'on tient compte de la distance qui sépare les molécules de NBAP-22 et NBA-23 de la surface du métal, il apparaît que NBAP-22 et NBA-23 est le plus proche

confirmant ainsi les performances électrochimiques anti-corrosion de ce composé. Les valeurs calculées de l'énergie d'interaction E_{int} et de l'énergie de liaison $E_{liaison}$ ont été calculées à 298 K et les résultats obtenus sont répertoriés dans le **Tableau IV.4**. Les valeurs de E_{int} entre NBAP-22 et NBA-23 et la surface de Fe (110) sont -503,43 et -449,61 kJ/mol, respectivement. Les valeurs négatives élevées attestent un processus d'adsorption fort et spontané. De plus, la capacité d'adsorption des molécules peut être estimée par l'énergie de liaison. Une valeur plus élevée de $E_{liaison}$ est synonyme d'une adsorption stable. En conséquence, les valeurs d'énergie d'interaction confirment que NBAP-22 (503,43 kJ/mol) s'adsorbe plus spontanément sur la surface de Fe (110) que NBA-23 (449,61 kJ/mol). En conséquence, une efficacité d'inhibition élevée est attendue.

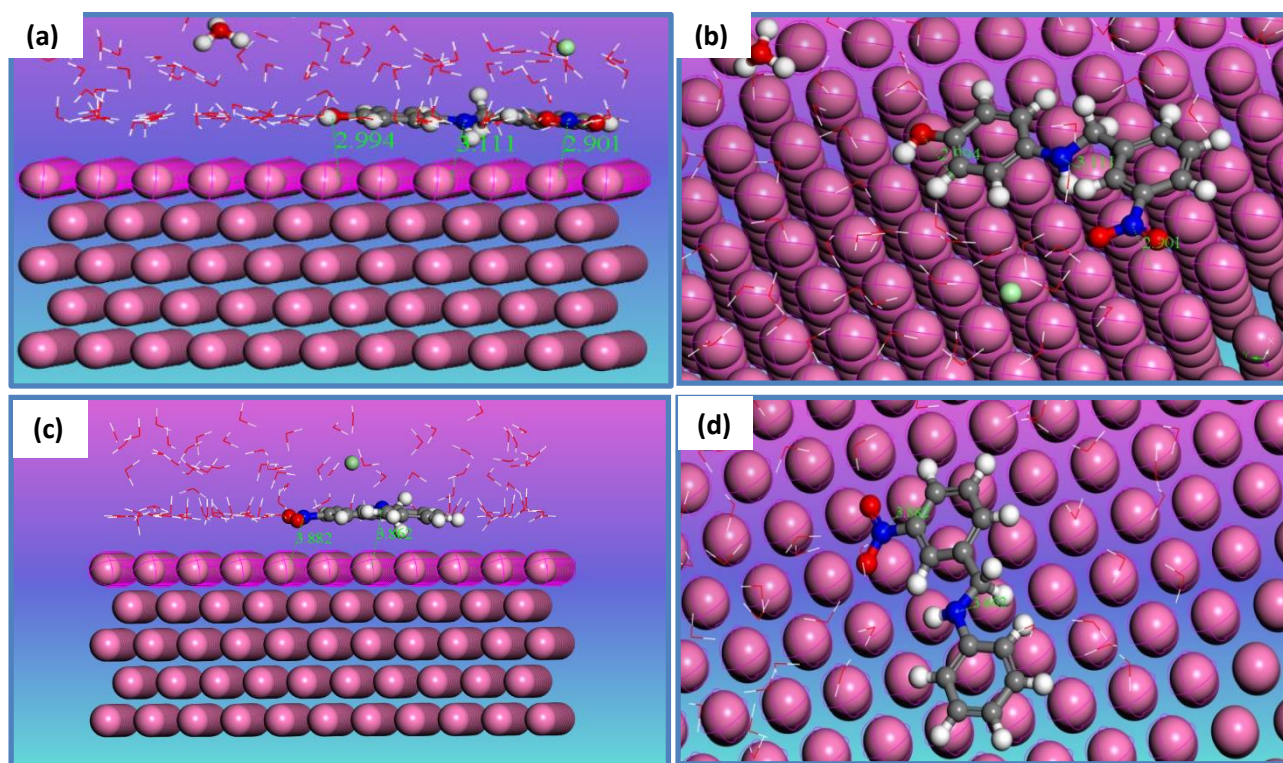


Figure IV.8 : Vues de côté et de dessus de la configuration d'adsorption de NBAP-22 (a) et (b), NBA-23 (c) et (d), obtenues par la simulation de dynamique moléculaire sur Fe (110)/100 H₂O/HCl.

Tableau IV.4 : Descripteurs moléculaire calculés par la simulation de dynamique moléculaire pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de Fe (110).

Inhibiteur	Énergie d'adsorption (kJ/mol)	$E_{interaction}$ (kJ/mol)	$E_{liaison}$ (kJ/mol)	dE_{ad}/dN_i Inhibiteur
Fe(110)+ NBAP-22+ H ₃ O ⁺ + Cl ⁻ +100H ₂ O	-1668,68	-503,43	503,43	-155,97
Fe(110)+ NBA-23 + H ₃ O ⁺ +Cl ⁻ +100H ₂ O	-1496,24	-449,61	449,61	-128,37

IV.8.3. Les Amines avec une élongation de la chaîne carbonée

Le comportement d'adsorption des inhibiteurs de PPAP-16 et PPA-17 sur la surface de Fe (110) et en présence de molécules d'eau et de HCl est présenté sur la **Figure IV.9**. Les deux molécules ont été adsorbées en position parallèle à la surface de Fe (110). La position plane conduit à l'interaction maximale entre les sites actifs des inhibiteurs organiques et la surface métallique. Il permet de couvrir entièrement la surface en acier. La molécule organique est la plus proche de la surface Fe (110) par rapport aux molécules d'eau et de HCl attestant que l'ajout des inhibiteurs organiques est favorable à la substitution des molécules H₂O, des ions H⁺ et Cl⁻ par les molécules organiques à l'interface électrolyte/métal. De plus, les sites actifs de PPAP-16 ont la distance la plus proche séparant les molécules organiques et la surface métallique. Cette observation confirme une nouvelle fois les performances électrochimiques anti-corrosion du PPAP-16.

Le **Tableau IV.5** présente l'énergie d'interaction E_{int} et l'énergie de liaison $E_{liaison}$ pour les inhibiteurs PPAP-16 et PPA-17 sur la surface Fe (110). L'énergie d'interactions plus négative indique que le système est plus stable avec une interaction élevée à l'interface inhibiteur/métal. A l'inverse, une valeur plus élevée de l'énergie de liaison est associée d'une adsorption plus stable. Par conséquent, les valeurs de l'énergie d'interaction révèlent que PPAP-16 s'adsorbe plus spontanément sur la surface Fe (110) que celle de PPA-17. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

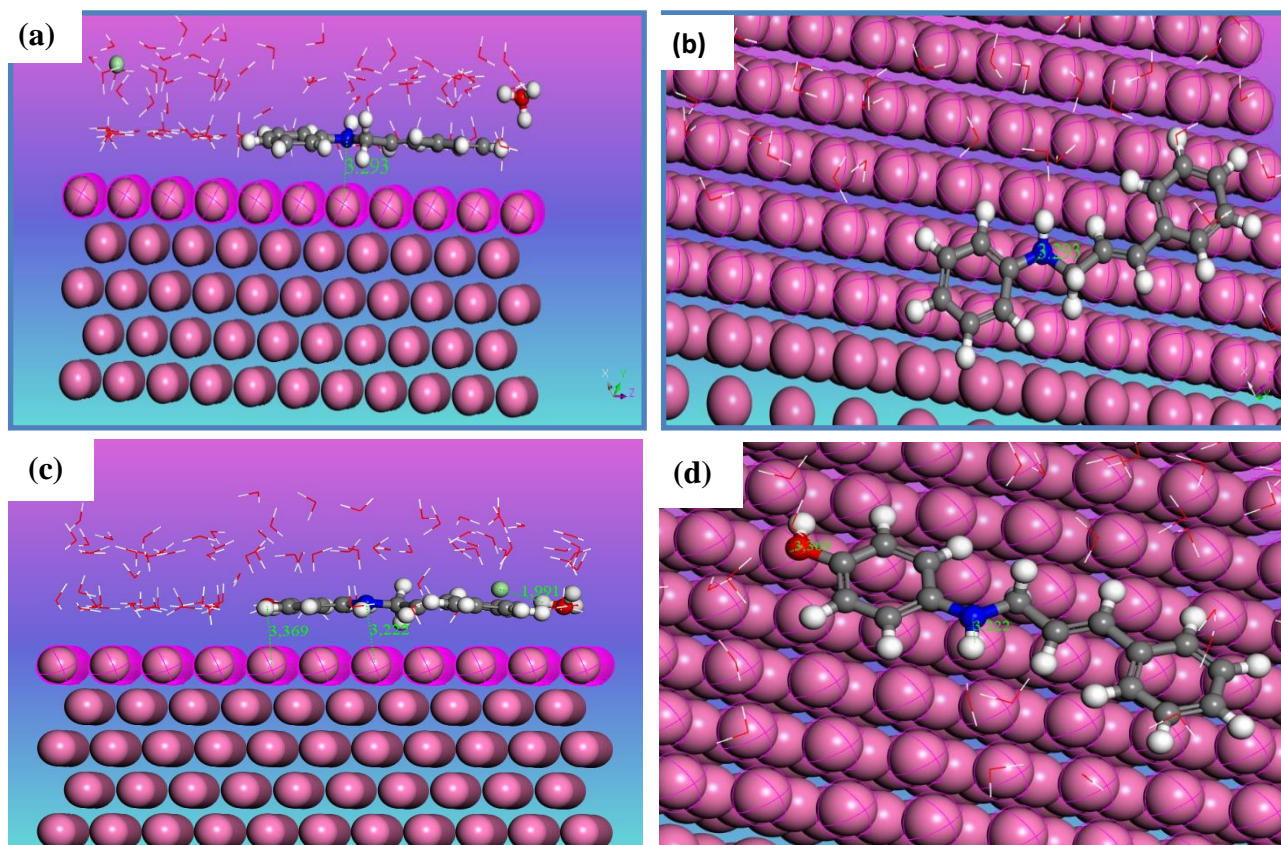


Figure IV.9: Vues de côté et de dessus de la configuration d'adsorption de PPA-17 (a) et (b), PPAP-16 (c) et (d), obtenues par la simulation de dynamique moléculaire sur Fe (110)/100 H₂O/HCl.

Tableau IV.5 : Descripteurs moléculaire calculés par la simulation de dynamique moléculaire pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de Fe (110).

Inhibiteur	Énergie d'adsorption (kJ/mol)	$E_{\text{interaction}}$ (kJ/mol)	E_{liaison} (kJ/mol)	dE_{ad}/dN_i Inhibiteur
Fe(110)+ PPAP-16 + H ₃ O ⁺ +Cl ⁻ +100H ₂ O	-1978,99	-541,550	541,550	-230,15
Fe(110)+ PPA-17+ H ₃ O ⁺ +Cl ⁻ +100H ₂ O	-1763,62	-529,939	529,939	-204,69

IV.8.4. Les bases de Schiff

Le comportement d'adsorption des inhibiteurs de bases de Schiff sur la surface de Fe (110) et en présence de molécules d'eau et de HCl est présenté sur la **Figure IV.10**. Toutes les molécules

ont été adsorbées en position parallèle à la surface de Fe (110). La position plane conduit à l'interaction maximale entre les sites actifs des inhibiteurs organiques et la surface métallique. Cette configuration permet de couvrir entièrement la surface de l'acier. La molécule organique est la plus proche de la surface Fe (110) attestant que l'ajout des inhibiteurs organiques est favorable à la substitution des molécules H₂O, des ions H⁺ et Cl⁻ par les molécules organiques à l'interface électrolyte/métal.

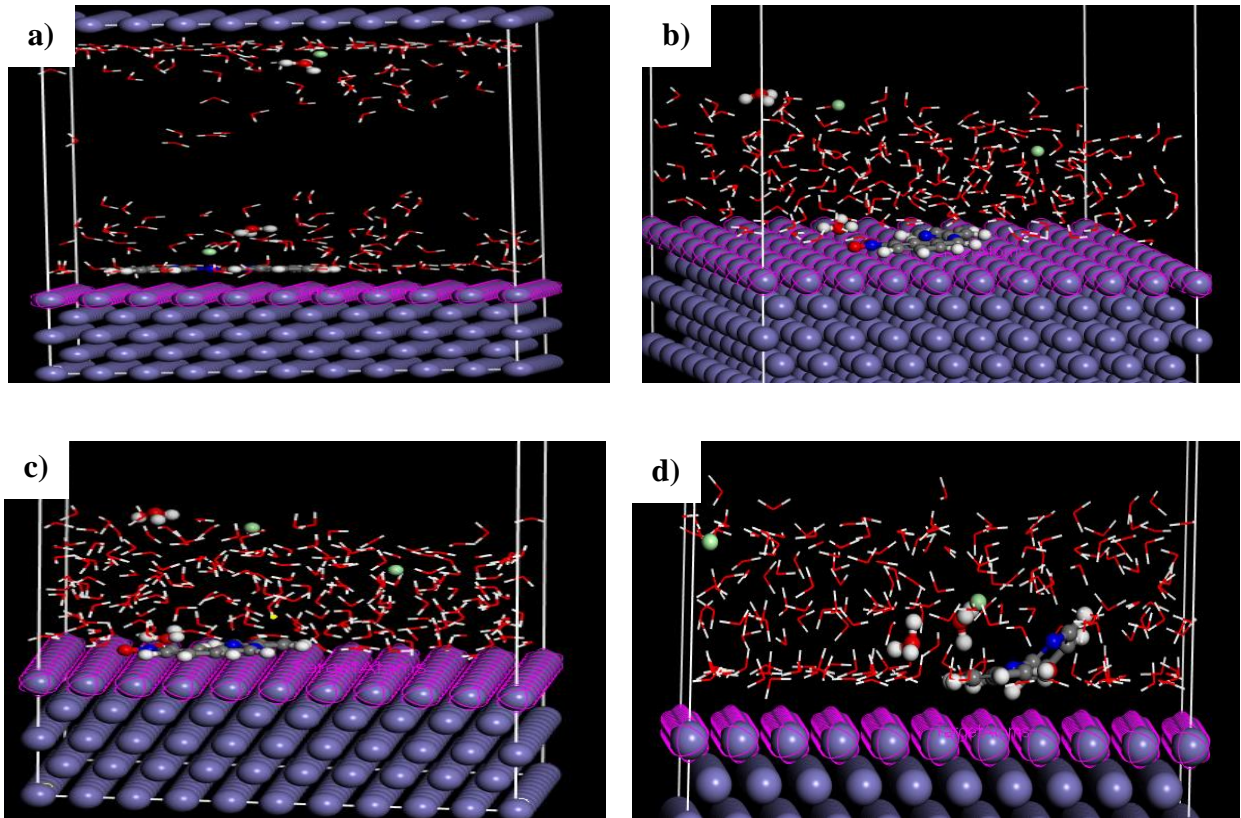


Figure IV.10 : Vues de côté de la configuration d'adsorption la plus stable des bases de Schiff, (a) NMPA-12, (b) NMPA-13, (c) NMPA-14 et (d) PMP-15 obtenue par des simulations de dynamique moléculaire sur Fe (110)/100 H₂O/ surface HCl.

Le **Tableau IV.6** regroupe, les énergies d'adsorption, l'adsorption rigide de déformation et différentielle (dE_{ads}/dN_i) calculées par DM de l'adsorption d'inhibiteurs sur la surface Fe (110). Les énergies d'adsorption des quatre composés sont négatives indiquant que l'adsorption est spontanée, forte et stable, et par conséquent une meilleure interaction entre les molécules d'inhibiteurs et la surface du métal confirmant ainsi les résultats obtenus par DFT et étude électrochimique.

Tableau IV.6 : Descripteurs moléculaire calculés par la simulation de dynamique moléculaire pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de Fe (110).

Inhibiteurs	Energie d'Adsorption (kJ.mol ⁻¹)	Énergie d'adsorption rigide (kJ/mol)	dE _{ad} / dN _i (kJ.mol ⁻¹)
Fe(110)/ NMPA-12/200 H ₂ O/2 HCl	-315,389	319,940	-232,932
Fe(110)/ NMPA-13/200 H ₂ O/2 HCl	-304,943	320,103	-142,964
Fe(110)/ NMPA-14/200 H ₂ O/2 HCl	-303,645	319,001	-98,377
Fe(110)/ PMP-15/200 H ₂ O/2 HCl	-306,305	321,956	-143,834

IV.9. Conclusion

Les calculs théoriques par DFT montrent l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire organiques étudiés et leur pouvoir inhibiteur. L'analyse des charges de Mulliken indique que les hétéroatomes d'azote et d'oxygène des inhibiteurs sont les sites les plus actifs. D'après la DM, on peut conclure que la quasi-totalité des inhibiteurs sont adsorbés sur la surface métallique de Fe (110) dans une orientation plane ou parallèle, ce qui permet une plus grande couverture de surface du métal, et donc de meilleures performances. Les paramètres vitaux quantifiés à partir de la simulation DM tels que l'énergie de liaison et l'énergie d'adsorption sont utiles pour déterminer le degré d'adsorption entre l'inhibiteur et les atomes métalliques. Les connaissances acquises grâce à cette technique peuvent aider à développer des inhibiteurs de corrosion nouveaux et performant.

Références

- [1]D.S. Chauhan, C. Verma, M. Quraishi, Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights, *Journal of Molecular Structure*, 1227 (2021) 129374.
- [2]C. Verma, J. Haque, M. Quraishi, E.E. Ebenso, Aqueous phase environmental friendly organic corrosion inhibitors derived from one step multicomponent reactions: a review, *Journal of Molecular Liquids*, 275 (2019) 18-40.
- [3]D.S. Chauhan, M.J. Mazumder, M. Quraishi, K. Ansari, Chitosan-cinnamaldehyde Schiff base : A bioinspired macromolecule as corrosion inhibitor for oil and gas industry, *International Journal of Biological Macromolecules*, 158 (2020) 127-138.
- [4]S.A. Umoren, M.M. Solomon, Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A Review, *Journal of environmental chemical engineering*, 5 (2017) 246-273.
- [5]Y. Boughoues, M. Benamira, L. Messaadia, N. Ribouh, Adsorption and corrosion inhibition performance of some environmental friendly organic inhibitors for mild steel in HCl solution via experimental and theoretical study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 593 (2020) 124610.
- [6]D.S. Chauhan, A.M. Kumar, M. Quraishi, Hexamethylenediamine functionalized glucose as a new and environmentally benign corrosion inhibitor for copper, *Chemical Engineering Research and Design*, 150 (2019) 99-115.
- [7]Y. Boughoues, M. Benamira, L. Messaadia, N. Bouider, S. Abdelaziz, Experimental and theoretical investigations of four amine derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in HCl medium, *RSC Advances*, 10 (2020) 24145-24158.
- [8]A. Chaouiki, H. Lgaz, R. Salghi, M. Chafiq, S.L. Gaonkar, K. Bhat, H. Oudda, I. Ali, I.-M. Chung, Inhibitory effect of a new isoniazid derivative as an effective inhibitor for mild steel corrosion in 1.0 M HCl: combined experimental and computational study, *Research on Chemical Intermediates*, 46 (2020) 2919-2950.
- [9]I. Benmahammed, T. Douadi, S. Issaadi, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, Heterocyclic Schiff bases as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solution: hydrodynamic and synergetic effect, *Journal of Dispersion Science and Technology*.(2019) ,

- [10]N.I.N. Haris, S. Sobri, Y.A. Yusof, N.K. Kassim, An overview of molecular dynamic simulation for corrosion inhibition of ferrous metals, *Metals*, 11 (2020) 46.
- [11]L. Guo, I.B. Obot, X. Zheng, X. Shen, Y. Qiang, S. Kaya, C. Kaya, Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms , *Applied surface science*, 406 (2017) 301-306.
- [12]S.K. Saha, A. Dutta, P. Ghosh, D. Sukul, P. Banerjee, Novel Schiff-base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel surface in 1 M HCl medium: experimental and theoretical approach, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) 17898-17911.
- [13]A. Shahmoradi, N. Talebibahmanbigloo, A. Javidparvar, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Studying the adsorption/inhibition impact of the cellulose and lignin compounds extracted from agricultural waste on the mild steel corrosion in HCl solution, *Journal of Molecular Liquids*, 304 (2020) 112751.
- [14]N. Baig, D. Chauhan, T.A. Saleh, M. Quraishi, Diethylenetriamine functionalized graphene oxide as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solutions, *New Journal of Chemistry*, 43 (2019) 2328-2337.
- [15]A. Chaouiki, M. Chafiq, M. Rbaa, H. Lgaz, R. Salghi, B. Lakhrissi, I.H. Ali, S. Masroor, Y. Cho, New 8-Hydroxyquinoline-Bearing Quinoxaline Derivatives as Effective Corrosion Inhibitors for Mild Steel in HCl: Electrochemical and Computational Investigations, *Coatings*, 10 (2020) 811.
- [16]M. Rbaa, A.S. Abousalem, Z. Rouifi, L. Lakhrissi, M. Galai, A. Zarrouk, B. Lakhrissi, Y. Lakhrissi, Selective synthesis of new sugars based on 8-hydroxyquinoline as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution-effect of the saturated hydrocarbon chain: Theoretical and experimental studies, *Inorganic Chemistry Communications*, 118 (2020) 108019.
- [17]A. Dutta, S.K. Saha, P. Banerjee, A.K. Patra, D .Sukul, Evaluating corrosion inhibition property of some Schiff bases for mild steel in 1 M HCl: competitive effect of the heteroatom and stereochemical conformation of the molecule, *RSC Advances*, 6 (2016) 74833-74844.
- [18]M. Chafiq, A. Chaouiki, M. Damej, H. Lgaz, R. Salghi, I.H. Ali, M. Benmessaoud, S. Masroor, I.-M. Chung, Bolaamphiphile-class surfactants as corrosion inhibitor model compounds against acid corrosion of mild steel, *Journal of Molecular Liquids*, 309 (2020) 113070.
- [19]P. Mourya, P. Singh, A. Tewari, R. Rastogi, M. Singh, Relationship between structure and inhibition behaviour of quinolinium salts for mild steel corrosion: experimental and theoretical approach, *Corrosion Science*, 95 (2015) 71-87.

- [20]D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S .Chafaa, M. Al-Noaimi, Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study, *Corrosion Science*, 94 (2015) 21-37.
- [21]J. Saranya, F. Benhiba, N. Anusuya, R. Subbiah, A. Zarrouk, S. Chitra ,Experimental and computational approaches on the pyran derivatives for acid corrosion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603 (2020) 125231.
- [22]T. Laabaissi, F. Benhiba, M. Missioui, Z. Rouifi, M. Rbaa, H. Oudda, Y. Ramli ,A. Guenbour, I. Warad, A. Zarrouk, Coupling of chemical, electrochemical and theoretical approach to study the corrosion inhibition of mild steel by new quinoxaline compounds in 1 M HCl, *Heliyon*, 6 (2020) e03939.
- [23]L. Liu, L. Miao, L. Li, F. Li, Y. Lu, Z. Shang, J. Chen, Molecular electrostatic potential: a new tool to predict the lithiation process of organic battery materials, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9 (2018) 3573-3579.
- [24]M. Chafiq, A. Chaouiki, H. Lgaz, R. Salghi, S.L. Gaonkar, K.S. Bhat, R. Marzouki, I.H. Ali, M.I. Khan, H. Shimizu, Synthesis and corrosion inhibition evaluation of a new schiff base hydrazone for mild steel corrosion in HCl medium: electrochemical, DFT, and molecular dynamics simulations studies, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 34 (2020) 1283-1314.

*Conclusion générale et
perspectives*

Conclusion générale et perspectives

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit s'articule autour de trois étapes consécutives. La première étape décrit le développement via une synthèse multi-étapes de dérivés Amines et bases de Schiff, conçues pour être utilisées pour la première fois comme inhibiteurs de corrosion de l'acier dans un milieu acide. Ces molécules seront capables de se fixer sur le métal par leurs groupements fonctionnels polaires et les hétéroatomes, et ainsi bloquer les sites actifs sur la surface de l'acier en formant un film protecteur. Les structures des molécules synthétisées ont été confirmées par RMN du ^{13}C et ^1H et IR.

La seconde étape consiste à déterminer expérimentalement l'efficacité inhibitrice de ces dérivés sur la corrosion de l'acier, doux et inoxydable 316L, dans un milieu agressif d'acide chlorhydrique HCl 1M par différentes techniques : mesures du potentiel de corrosion, tracé des courbes de polarisation potentiodynamique et mesures de l'impédance électrochimique. L'étude approfondie du mécanisme d'inhibition nous a amené à associer, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, comme la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

La troisième étape consiste à l'étude théorique par le calcul chimique quantique (DFT) et la simulation de la dynamique moléculaire (MD). Ces outils donnent un aperçu sur les structures moléculaires et électroniques des composés organiques afin de déterminer la relation entre la structure moléculaire de ces composés et leur efficacité inhibitrice (EI%), et des informations vitales sur la conformation des espèces inhibitrices adsorbées sur les surfaces métalliques et l'énergie d'interaction entre eux.

Les Amines et bases de Schiff sont d'excellents inhibiteurs pour l'acier doux et inoxydable 316L en milieu acide chlorhydrique 1M, même à très faible concentration. Les courbes de polarisation montrent que les composés Amines et bases de Schiff sont des inhibiteurs mixtes, et les résultats de polarisation potentiodynamique sont en accord total avec les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance. Pour les Amines, l'évaluation du pouvoir inhibiteur pour l'acier doux a révélé que PPAP-16, NBAP-22 et HABN-21 ont les meilleures performances dans HCl 1M. Cette efficacité inhibitrice évolue dans l'ordre décroissant suivant : PPAP-16 > NBAP-22 >

HABN-21 > CAMP-20 > NBA-23 > PPA-17 > HAMP-19 > PAMP-18. Cette évolution est due à l'effet de la nature des groupements dans chaque composé et l'élongation de la chaîne carbonée. Pour les bases de Schiff, les valeurs de l'efficacité des inhibiteurs diminuent dans l'ordre suivant : NMPA-12 > NMPA-14 > PMP-15 > NMPA-13 > NBH-10 > PPH-11, donc on constate que le meilleur inhibiteur est l'NMPA-12 où l'efficacité inhibitrice dépasse 95,55%, en raison de la présence du groupe (NO_2) à la position ortho. Quant à l'acier inoxydable 316L, les composés PPAP-16, NBAP-22 et HABN-21 conservent leurs places de meilleurs inhibiteurs dans la famille des Amines. Les Amines et bases de Schiff agissent par adsorption à la surface de l'acier selon l'isotherme de Langmuir.

Le pouvoir inhibiteur des composés décroît avec l'augmentation de la température. Les données thermodynamiques (E_a , ΔH_a , ΔS_a) ont été calculées. Les valeurs E_a pour la solution en présence des inhibiteurs sont plus élevées que celle pour la solution non inhibée, suggérant que la dissolution de l'acier est lente en présence d'inhibiteur. Les valeurs positives de l'enthalpie (ΔH_a) montrent que le processus de dissolution de l'acier est endothermique avec des valeurs essentiellement supérieures à 40 kJ mol^{-1} mais inférieures à 100 kJ mol^{-1} suggèrent que le mode d'adsorption sur la surface d'acier est majoritairement par une combinaison de physisorption et de chimisorption. Les valeurs plus élevées d'entropie ΔS_a en présence d'inhibiteurs suggèrent une diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexes fer-molécules dans la solution. Les résultats d'analyse de surface complètent et confirment les performances prometteuses obtenues par mesure électrochimique avec le dépôt de ces composés synthétisés sur la surface de l'acier, ce qui influence directement les phénomènes anodiques en minimisant l'arrivée de la solution électrolytique agressive sur la surface métallique.

Les calculs théoriques par DFT montrent l'existence d'une corrélation entre la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés et leur pouvoir inhibiteur. Les simulations de dynamique moléculaire ont montré que les molécules étaient adsorbées en position parallèle à la surface de Fe (110) avec une interaction maximale pour couvrir entièrement la surface de l'acier.

Enfin, les différents résultats obtenus dans cette étude à travers différentes approches ; une étude expérimentale suivie par un calcul de chimie quantique et enfin la simulation de dynamique moléculaire sont en bon accord les uns avec les autres et fournissent une étude presque complète du phénomène étudié qui touche l'économie et l'environnement.

Les perspectives intéressantes de ce travail seraient d'utiliser d'autres techniques d'analyses telles que l'analyse par la Microscopie à Force Atomique (AFM) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), élargir le domaine d'utilisation de ces inhibiteurs à d'autres métaux, étudier l'efficacité inhibitrice de ces molécules dans d'autre milieu, neutre et/ou alcalin. Enfin, l'étude de l'inhibition de la corrosion par les simulations de la fonction de distribution radiale (RDF pour radial distribution function) et du déplacement carré moyen (MSD pour mean square displacement) afin de fournir une compréhension plus complète des données de l'expérience.

Tableau A-VI.1 : Les charges de Mulliken des différents atomes présents dans les inhibiteurs

NBH-10		PPH-11		NMPA-12		NMPA-13		NMPA-14	
Atome	Mulliken	Atome	Mulliken	Atome	Mulliken	Atome	Mulliken	Atome	Mulliken
C1	-0.053293	C1	-0.079474	C1	-0,067	C1	-0,100	C1	-0,093
C2	0.212131	C2	-0.096298	C2	-0,092	C2	-0,081	C2	0,248
3C	-0.053892	C3	-0.099449	C3	-0,079	C3	0,236	C3	-0,090
C4	0.079992	C4	0.077619	C4	0,188	C4	-0,097	C4	-0,110
C5	-0.094783	C5	-0.114961	C5	0,077	C5	0,066	C5	0,101
C6	-0.099525	C6	-0.089003	C6	-0,112	C6	-0,104	C6	-0,138
H7	0.123763	H7	0.090303	C7	0,137	C7	0,117	C7	0,117
H8	0.138277	H8	0.091913	N8	-0,440	N8	-0,421	N8	-0,423
H9	0.101634	H9	0.106475	C9	-0,087	C9	-0,090	C9	-0,090
H10	0.111556	H10	0.085270	C10	0,388	C10	0,380	C10	0,381
C11	-0.033969	H11	0.089776	N11	-0,455	N11	-0,453	N11	-0,454
H12	0.145684	C12	-0.146552	C12	0,095	C12	0,095	C12	0,095
N13	-0.275057	H13	0.126267	C13	-0,097	C13	-0,098	C13	-0,097
N14	0.373945	C14	-0.143453	C14	-0,062	C14	-0,061	C14	-0,062
O15	-0.373973	H15	0.164260	N15	0,352	N15	0,3926	N15	0,388
O16	-0.368782	C16	0.051289	O16	-0,377	O16	-0,395	O16	-0,392
H17	0.237951	H17	0.134764	O17	-0,388	O17	-0,386	O17	-0,395
H18	0.263819	N18	-0.486896	H18	0,109	H18	0,109	H18	0,141
N19	-0.435480	H19	0.268087	H19	0,109	H19	0,142	H19	0,143
		H20	0.253167	H20	0,138	H20	0,167	H20	0,138
		N21	-0.283103	H21	0,141	H21	0,102	H21	0,104
				H22	0,127	H22	0,087	H22	0,089
				H23	0,096	H23	0,093	H23	0,094
				H24	0,101	H24	0,103	H24	0,103
				H25	0,094	H25	0,095	H25	0,096
				H26	0,102	H26	0,101	H26	0,102
CNT	-1,788		-1.539		-2.256		-2.286		-2.344

PMP-15		PPAP-16		PPA-17		PAMP-18	
Atome	Mulliken	Atome	Mulliken	Atome	Mulliken	Atome	Mulliken
C1	-0,100	C1	-0,086	C1	-0,134	C1	0,291
C2	-0,081	C2	-0,134	C2	0,133	C2	-0,122
C3	-0,104	C3	0,133	C3	-0,120	C3	-0,091
C4	0,314	C4	-0,120	C4	-0,088	C4	-0,088
C5	0,043	C5	-0,088	C5	-0,085	C5	-0,126
C6	-0,131	C6	-0,085	C6	-0,086	C6	0,068
C7	0,172	H7	0,087	H7	0,083	H7	0,076
N8	-0,553	H8	0,083	H8	0,084	H8	0,089
C9	-0,096	H9	0,084	H9	0,088	H9	0,085
C10	0,407	H10	0,088	H10	0,087	H10	0,088
N11	-0,460	H11	0,087	H11	0,088	C11	-0,064
C12	0,096	C12	-0,106	C12	-0,105	H12	0,110
C13	-0,097	C13	-0,104	C13	-0,107	H13	0,109
C14	-0,063	H14	0,080	H14	0,081	H14	0,262
O15	-0,562	H15	0,095	H15	0,095	N15	-0,597
H16	0,086	C16	-0,055	C16	-0,053	C16	0,323
H17	0,093	H17	0,093	H17	0,122	C17	-0,120
H18	0,101	H18	0,119	H18	0,097	C18	-0,029
H19	0,086	H19	0,247	H19	0,249	C19	-0,097
H20	0,096	N20	-0,602	N20	-0,601	H20	0,074
H21	0,094	C21	0,314	C21	0,324	C21	-0,090
H22	0,102	C22	-0,126	C22	-0,127	H22	0,068
H23	0,094	C23	-0,130	C23	-0,122	C23	-0,095
H24	0,101	C24	-0,146	C24	-0,090	H24	0,077
H25	0,360	H25	0,078	H25	0,069	H25	0,077
		C26	-0,105	C26	-0,097	H26	0,072
		H27	0,075	H27	0,075	O27	-0,570
		C28	0,320	C28	-0,095	H28	0,321
		H29	0,069	H29	0,079		
		H30	0,092	H30	0,079		
		O31	-0,570	H31	0,074		
		H32	0,313				
CNT	-2,227		-2,457		-2,053		-2,089

HAMP-19		CAMP-20		HABN-21		NBAP-22		NBA-23	
Atome	Mulliken	Atome	Mulliken	Atome	Mulliken	Atome	Mulliken	Atome	Mulliken
C1	0,071	C1	-0,121	C1	-0,124	C1	-0,134	C1	0,242
C2	0,291	C2	0,291	C2	0,291	C2	0,133	C2	-0,128
C3	-0,122	C3	0,067	C3	0,029	C3	-0,120	C3	0,047
C4	-0,091	C4	-0,126	C4	-0,128	C4	-0,088	C4	-0,684
C5	-0,088	C5	-0,087	C5	-0,090	C5	-0,085	C5	-0,099
C6	-0,126	C6	-0,091	C6	-0,089	C6	-0,086	C6	-0,088
H7	0,075	H7	0,078	H7	0,076	H7	0,083	H7	0,135
H8	0,089	H8	0,088	H8	0,104	H8	0,084	H8	0,116
H9	0,085	H9	0,088	H9	0,090	H9	0,088	H9	0,108
H10	0,087	H10	0,091	H10	0,091	H10	0,087	H10	0,139
C11	-0,067	C11	-0,066	O11	-0,566	H11	0,088	C11	0,061
H12	0,107	H12	0,114	H12	0,320	C12	-0,105	H12	0,107
H13	0,107	H13	0,111	C13	-0,036	C13	-0,107	H13	0,134
H14	0,260	H14	0,266	H14	0,131	H14	0,081	H14	0,252
N15	-0,600	O15	-0,571	H15	0,133	H15	0,095	N15	-0,608
C16	0,315	H16	0,322	H16	0,271	C16	-0,053	C16	0,320
C17	-0,122	N17	-0,598	C17	0,374	H17	0,122	C17	-0,120
C18	-0,034	C18	0,330	C18	0,072	H18	0,097	C18	-0,126
C19	-0,116	C19	-0,116	C19	-0,127	H19	0,249	C19	-0,098
H20	0,079	C20	-0,112	C20	-0,090	N20	-0,601	H20	0,078
C21	-0,136	C21	-0,098	C21	-0,085	C21	0,324	C21	-0,090
H22	0,073	H22	0,081	H22	0,094	C22	-0,127	H22	0,072
C23	0,018	C23	-0,101	C23	-0,101	C23	-0,122	C23	-0,092
H24	0,088	H24	0,094	H24	0,107	C24	-0,090	H24	0,084
H25	0,067	C25	-0,081	H25	0,093	H25	0,069	H25	0,084
O26	-0,570	H26	0,088	H26	0,089	C26	-0,097	H26	0,079
H27	0,320	H27	0,098	N27	-0,653	H27	0,075	N27	0,388
O28	-0,571	C128	-0,042	C28	0,224	C28	-0,095	O28	-0,395
H29	0,311			N29	-0,501	H29	0,079	O29	-0,396
						H30	0,079		
CNT	-2,643		-2,21		-2,59		-2,931		-2,924

Travaux Scientifiques

Publications Internationales

1. Y. Boughoues, M. Benamira, L. Messaadia, N. Ribouh, Adsorption and corrosion inhibition performance of some environmental friendly organic inhibitors for mild steel in HCl solution via experimental and theoretical study, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 593 (2020) 124610. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124610>.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092777572030203X?via%3Dihub>
2. Y. Boughoues, M. Benamira, L. Messaadia, N. Bouider, S. Abdelaziz, Experimental and theoretical investigations of four amine derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in HCl medium, RSC Adv. 10 (2020) 24145–24158.
<https://doi.org/10.1039/d0ra03560b>.
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/ra/d0ra03560b>
3. **Chapitre Springer Book Title : Materials Research and Applications:**
Benamira, M., Boughoues, Y., Messaadia, L., Ribouh, N., & Himrane
Chapter 17: Physicochemical, electrochemical and theoretical study of three synthesized organic inhibitors for 316L stainless steel in HCl.
<https://www.springer.com/gp/book/9789811592225#aboutBook>. DOI: 10.1007/978-981-15-9223-2

Communications Nationales et Internationales :

1. Yasmine Boughoues, Messaoud Benamira, Lyamine Messaadia, Experimental, quantum chemical and molecular simulation studies of new amine compounds based on nitroaniline and studying the effect of phenol on the corrosion inhibition of carbon steel in 1M HCl solutions, The first national Seminar on Green Chemistry and Natural Products (GCNP'22), organized from **March 14-15, 2022** at the University of Echahid Hamma Lakhdar, El-Oued.
2. Yasmine Boughoues, Messaoud Benamira, Lyamine Messaadia, Schiff bases as novel corrosion inhibitors for 316L stainless steel in hydrochloric acid solution 1M: a combined experimental and theoretical approach, The 1st National Virtual Conference on Chemical Process and Environmental Engineering. (NVCCPEE2021) Biskra, Algérie **15-16 December (2021)** Université De Mohamed Kheider Biskra.

3. Yasmine Boughoues, Messaoud Benamira, Lyamine Messaadia. Combined electrochemical and quantum chemical evaluation of some heterocyclic amines as novel corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium 1M, the 1st International Conference on Chemical matters and Environment Preservation IC-CMEP'22 **March 09-10, 2022, Ouargla – Algeria.**
4. Yasmine Boughoues, Messaoud Benamira, Lyamine Messaadia. Synthesis and study of the inhibitory activity of compounds bearing nitrogenous aromatic heterocycles on the corrosion of steel in 1M HCl, medium. Theoretical approach the first International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials IC-SEAM'21 **April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA.**
5. Electrochemical and quantum chemical studies of Schiff bases on mild steel surface in 1M HCl medium: An experimental, DFT and molecular dynamics simulation study, 2nd International Symposium on Materials Chemistry, Université M'hamed Bougara Boumerdes.
6. Messaoud Benamira, Yasmine Boughoues, Lyamine Messaadia, Synthesis, Characterization, Electrochemical and quantum evaluation of some Organic Amines as Corrosion Inhibitors, 2019 Pittsburgh Conference & Exposition on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, PITTCON 2019, **March 17–21** Pennsylvania Convention Center Philadelphia, PA, USA.
7. Yasmine Boughoues, Messaoud Benamira, Lyamine Messaadia, Synthèse, étude physicochimique, électrochimique et théorique de quelques composés organiques comme inhibiteurs de corrosion, 1ères Journées d'Etude sur la Chimie et ses Applications (JECA-2019), **27 Novembre 2019** à l'Université Batna1 <http://lab.univ-batna.dz/lcmvar/index.php/les-1eres-journees-d-etude-sur-la-chimie-et-ses-applications-jeca-1-2019>
8. Yasmine Boughoues, Messaoud Benamira, Lyamine Messaadia, Synthèse, Etude physicochimique, Electrochimique et Théorique de quelques amines comme inhibiteurs de corrosion, Conférence Nationale sur la chimie des Matériaux, **02 et 03 Juillet 2019**, Université de Boumerdès. <https://www.univ-boumerdes.dz/CNCM2019/>
9. Yasmine Boughoues, Messaoud Benamira, Lyamine Messaadia, Physicochemical, electrochemical and theoretical study of some organic compounds as corrosion inhibitors of 316L stainless steel in 1M HCl, 8th Chemistry Days (JCh8), Ecole Militaire Polytechnique, **26-27 Mars 2019.** <http://www.emp.mdn.dz/events/jch/>

- 10.** Etude de l'effet inhibiteur des composés organiques sur la corrosion de l'acier en milieu acide chloridrique. Approche électrochimique et théorique, Première Journées d'Etudes Technologiques Sur Les Matériaux De Construction (JETMC'19), **26 et 27 Novembre 2019**, Université Ferhat Abbas Sétif 1

Abstract

Steel is used in many industrial applications: oil and gas processing industry, refining and extraction, water pipes, cooling water system, boiler, etc. thanks to its availability, its low cost, and their easy manufacture. However, it is sensitive to different forms of corrosion. Hydrochloric acid is one of the strongest corrosives to steel. In industries, HCl solutions are often used to remove scale and salt from steel surfaces. The use of a corrosion inhibitor is one of the most effective and practical methods of protecting steel against attack from such aggressive media.

In this work, we have synthesized and characterized by different techniques new Amine derivatives and Schiff bases in order to test the ability of these compounds to inhibit corrosion of mild and 316L stainless steel in an acidic environment (1M HCl). We have carried out electrochemical studies by monitoring the evolution of the free potential as a function of time, plotting polarization curves and electrochemical impedance. We also carried out surface analyzes by scanning electron microscopy (SEM). Finally, we conducted a study of the DFT quantum parameter analysis and the simulation of molecular dynamics confirm that these compounds are endowed with a strong protective power against steel corrosion. A correlation between the experimental study and the theoretical study has been established.

Keywords: Amines, Schiff bases, mild steel, 316L stainless steel, inhibitor, inhibitory efficiency, impedance, polarization curve, molecular dynamics and DFT.

Résumé

L'acier est utilisé dans de nombreuses applications industrielles : industrie de transformation pétrole et gaz, raffinage et extraction, conduites d'eaux, système d'eau de refroidissement, chaudière, etc... grâce de sa disponibilité, de son faible cout, et leur fabrication facile. Cependant il est sensible aux différentes formes de corrosion. L'acide chlorhydrique (HCl) est l'un des corrosifs les plus forts pour l'acier. Dans les industries, les solutions d'HCl sont souvent utilisées pour éliminer les tartres et les sels des surfaces en acier. L'utilisation d'inhibiteur de corrosion est l'une des méthodes les plus efficaces et pratiques pour protéger l'acier contre l'attaque de ce genre de milieux agressifs.

Dans ce travail nous avons synthétisé et caractérisé par différentes techniques de nouveaux dérivés Amines et bases de Schiff dans le but de tester la capacité de ces composés à inhiber la corrosion de l'acier, doux et inoxydable 316L dans un milieu acide (HCl 1M). Nous avons réalisé des études électrochimiques par suivi de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, tracés des courbes de polarisation et impédance électrochimique. Nous avons également réalisé des analyses de surface par microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin, nous avons mené une étude de l'analyse des paramètres quantiques DFT et la simulation de dynamiques moléculaires confirment que ces composés sont doués d'un fort pouvoir protecteur contre la corrosion d'acier, Une corrélation entre l'étude expérimentale et l'étude théorique a été établie.

Mots clés : Amines, bases de Schiff, acier doux, acier inoxydable 316L, efficacité inhibitrice, impédance, courbe de polarisation, dynamique moléculaire et DFT.

ملخص

يستخدم الفولاذ في العديد من التطبيقات الصناعية: صناعة معالجة النفط والغاز، والتكرير والاستخراج، مثل أنابيب المياه، ونظام مياه التبريد، وما إلى ذلك، بفضل توفره وتكلفته المنخفضة وسهولة تصنيعه، ومع ذلك، فهو حساس لأشكال مختلفة من التآكل. حمض الهيدروكلوريك هو واحد من أقوى المواد المسببة لتآكل الفولاذ، تستخدم محاليل هذا الحمض في الصناعة لإزالة الرواسب والأملاح السطحية للفولاذ، استخدام مثبطات التآكل هي واحدة من الطرق الأكثر فعالية لحماية الفولاذ من التآكل.

في هذا العمل قمنا بتحضير، وتحليل بواسطة مختلف التقنيات مشتقات الأمينات وقواعد شيف، من أجل اختبار قدرة هذه المركبات على تثبيط تآكل الفولاذ العادي والفولاذ المقاوم للصدأ 316L في وسط حمضي (HCl 1M) أجرينا دراسات كهروكيميائية من خلال رصد تطور الجهد الحر بدلالة الزمن، رسم منحنيات الاستقطاب والمقاومة الكهروكيميائية، أجرينا أيضاً، تحليلاً للسطح بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح MEB. أخيراً، أجرينا دراسة لتحليل المعلمات الكمومية DFT ومحاكاة الديناميكيات الجزيئية تؤكد أن هذه المركبات تتمتع بقوة وقائية قوية ضد تآكل الفولاذ. تم إثبات وجود علاقة ارتباط بين الدراسة التجريبية والدراسة النظرية.

الكلمات المفتاحية: الأمينات، قواعد شيف، الفولاذ العادي، الفولاذ المقاوم للصدأ 316L، مثبط، فعالية التثبيط، مقاومة، منحنى الاستقطاب، الديناميكيات الجزيئية و DFT.