



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA



FACULTE DE MATHÉMATIQUE ET SCIENCE DE LA MATIÈRE

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse

Présentée par

M^r: Ziouani Abdelkader

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT L.M.D

Option : chimie analytique

THEME

Etude expérimentale et théorique d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M de quelques bases de schiffe synthétisées

Soutenue le : 19 / 06 / 2023

Devant le Jury Composé de

M ^r . Belfar Mohamed Lakhdar	Professeur	U.K.Merbah Ouargla	President
M ^r . Atia Salem	Professeur	U.K.Merbah Ouargla	Directeur de thèse
M ^{me} . Hamani Hanane	M.C.A	U.S. Dahleb Blida 1	Co-directeur
M ^{me} . Dekmouche Messaouda	Professeur	U.K.Merbah Ouargla	Examinatrice
M ^r . Rebaai Abdelkarim	Professeur	U.H.Lakhdar El Oued	Examineur
M ^r . Daoud Djamel	Professeur	URAER Ghardaia	Examineur

Année universitaire : 2022/2023

Remerciements

Le présent travail de recherche a été réalisé au laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes LEMMC de l'Université Ferhat ABBAS-Setif-1.

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

Je voudrais remercier infiniment le professeur **Tahar Douadi**, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe, en plus de ses précieux conseils et orientations.

Je tiens également à remercier tout particulièrement le directeur du laboratoire (LEMMC), le Dr. **Nadjib chafai**, pour m'avoir fourni de bonnes conditions de travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur **Salem Atia** le directeur de mon thèse, pour ses remarques constructives m'ont permis d'évoluer au cours de ces cinq années.

Je remercie également Madame le Docteur **Hanane Hamani (MCA)** pour avoir encadré ce travail. Ses nombreux conseils et remarques scientifiques ont amélioré la qualité de ce manuscrit.

Mes sincères remerciements aux membres du jury, Pr.Dekhmouche Messaouda, Pr. Rebaai Abdelkarim et Pr. Daoud Djamel pour lui avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je désire également adresser des remerciements particuliers au madame Dr. **Omlkeir Rahim (M.C.A)**, pour ses encouragements et conseils permanents.

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

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements sincères à tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail, en particulier **R. Rikouh ,A. kherfi, A. Belkaidoum , S. Benidir et H. Battayeb.**

Enfin, je ne remercierai jamais assez mes parents, mes frères et sœurs, toujours à mes côtés et plus que jamais, en l'occurrence à l'heure de la soutenance

Dédicace



À mes parents, Dieu les garde

À mes frères et sœurs

À tous mes professeurs du primaire à l'université

À tous mes amis

Liste des tableaux

Titres des tableaux	page
Chapitre I	
Tableau I.1 : Facteurs influencé sur la corrosion	9
Chapitre II	
Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier doux XC48 en % massique	35
Chapitre III	
Tableau III.1 : Vitesses de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de différentes concentrations des bases de Schiff BS ₁ et BS ₂ à la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M à température ambiante.	54
Tableau III.2. Paramètres de corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de BS ₁ et BS ₂ obtenus par le tracé des courbes de polarisation à température ambiante.	59
Tableau III.3. Paramètres de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de BS ₁ et BS ₂ obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique à température ambiante.	63
Tableau III.4 : Corrélation linéaire de l'isotherme de Langmuir et les paramètres thermodynamiques d'adsorption de BS ₁ et BS ₂ à 25°C	71
Tableau III.5. Pourcentage atomique des éléments détectés à la surface de l'acier doux en utilisant les spectres EDX.	75
Tableau III.6 : Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ à concentration optimal à température ambiante.	78
Tableau III.7 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de BS ₁ à différentes températures.	82
Tableau III.8 Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de BS ₁ à différentes températures.	83
Tableau III.9 : Paramètres d'activation de l'acier doux dans 1 M HCl, en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs (BS ₁ et BS ₂).	86
Tableau III.10 : Corrélation linéaire de l'isotherme de Langmuir et des paramètres thermodynamiques de l'adsorption BS ₁ et BS ₂ dans la gamme des températures	87
Tableau III.11 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation en présence et en absence d'ions halogénures avec une concentration d'inhibiteur de 10 ⁻⁴ M et 5 × 10 ⁻⁵ M pour BS ₁ et BS ₂ respectivement à 25°C	92
Tableau .III.12 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en présence de KI	94
Tableau III.13. Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation en présence de différents rapports du BS ₁ , BS ₂ et KI	94
Tableau. III.14. Paramètres synergiques et paramètres électrochimiques des courbes de polarisation du mélange [KI]/[BS ₁] et [KI]/[BS ₂]	96

Chapitre IV	
Tableau IV.1. Paramètres chimiques quantiques calculés des molécules BS1 et BS2 en utilisant l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d,p).	112
Tableau IV.2 : Charge de Mulliken pour les inhibiteurs BS1 et BS2 à l'état neutre et protonée	116
Tableau IV.3. Les résultats de simulation Monte-Carlo (MC) d'adsorption pour Fe(110)/BS ₁ /50H ₂ O, Fe(110)/BS ₂ /50H ₂ O , Fe (110) /BS ₁ + I/50H ₂ O et Fe (110) /BS ₂ + I/50H ₂ O.	119

Liste des figures

Titre de figure	Page
Chapitre I	
Figure I.1 : Les étapes réactionnelles de corrosion métallique en milieu aqueuse	8
Figure I.2 : diagramme de pourbaix pour le fer	12
Figure I.3 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	16
Figure 1.4 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	18
Figure I.5 : Réaction de formation d'une base de Schiff	24
Chapitre II	
Figure II.1 : Synthèse des composés étudiés BS ₁ et BS ₂	36
Figure II.2 : le dispositif utilisé dans la mesure électrochimique	38
Figure II.3 : extrapolation de Tafel	39
Figure II.4 : Perturbation en un point M (Es, Is) de la courbe de polarisation stationnaire d'un système électrochimique non linéaire	40
Figure II.5 : Représentation de l'impédance électrochimique : (a) par diagramme de Nyquist et (b) par diagramme de Bode.	42
Figure II.6 : diagramme de Nyquist et circuit équivalent correspond au transfert de charge pure	42
Figure II.7 : diagramme de Nyquist et leur circuit équivalent correspond au transfert de charge avec la diffusion	43
Figure II.8 : Le schéma de Nyquist et son circuit équivalent relatifs au transfère de charge avec l'adsorption (exemple : film de peinture)	44
Figure II.9 : allure de la courbe volumétrique cyclique	45
Figure II.10 : Chronoampérométrie par étape de potentiel : (a) application schématique de l'étape de potentiel et (b) réponse chronoampérométrique.	46
Figure II.11 : Différents types de transitions électroniques	47
Figure II.12 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrice	49
Chapitre III	
Figure III.1 : Structures moléculaires du BS ₁ et BS ₂ .	53
Figure III.2 : Variation de la vitesse de corrosion et l'évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier doux en fonction de la concentration des bases de Schiff BS ₁ et BS ₂ en milieu HCl 1M à température ambiante.	55
Figure. III.3 : Courbes de potentiel de circuit ouvert en fonction du temps d'immersion pour l'acier doux en l'absence et en présence de différentes concentrations des bases de Schiff BS ₁ et BS ₂ en milieu HCl 1M à température ambiante.	56
Figure III.4 : Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de BS ₁ et BS ₂ à température ambiante.	58
Figure III.5 : Les diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier doux dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de BS ₁ et BS ₂ à température ambiante.	61

Figure III.6 : Le circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance électrochimique.	62
Figure III.7 : Diagrammes d'impédance de Bode, obtenus pour l'acier doux dans la HCl 1 M à différentes concentrations en inhibiteur. (a) représentation du module en fonction de la fréquence. (b) représentation de la phase en fonction de la fréquence.	65
Figure III.8 : Comparaison les résultats d'efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes pour BS1 (a) et BS2 (b)	66
Figure III.9 : Comparaison de l'efficacité inhibitrice entre BS1 et BS2 obtenue par : a-gravimétrie, b-polarisation, c-impédance	67
Figure III.10 : Voltamogrammes cycliques de l'acier doux en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs BS1 et BS2 à température ambiante	69
Figure III.11 : Différent isothermes d'absorption des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ sur la surface d'acier doux	70
Figure III. 12 : Les spectres UV-Vis des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ avant et après l'immersion d'acier doux dans la solution HCl 1 M.	72
Figure III.13. Micrographies (MEB) de la surface de l'acier doux à 25°C après 24 h d'immersion dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS	73
Figure III.14 : Analyse EDX de la surface de l'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ après 24 h d'immersion dans HCl 1M.	74
Figure.III.15 : Angle de contact d'une surface en acier doux en absence et en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ après 24 h d'immersion dans HCl 1M.	76
Figure.III.16 : DRX de la surface d'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ après 24 h d'immersion dans HCl 1M.	77
Figure III.17 : L'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier doux dans HCl 1 M en absence et en présence de concentration optimal des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ à température ambiante	79
Figure III.18 : Coubes de polarisation obtenus pour l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ à différentes températures.	81
Figure III.19 : Diagramme d'Arrhenius pour la densité de courant de corrosion de l'acier doux dans un milieu HCl 1 M, sans et avec différentes concentrations d'inhibiteurs (BS ₁ et BS ₂).	85
Figure III.20 : Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'adsorption de l'inhibiteur BS et BS sur l'acier doux à différentes températures dans HCl 1M	88
Figure III.21 : évolution de constant d'absorption avec la température	88
Figure III.22 : Variation du courant anodique et cathodique en fonction du temps à $E_{corr} \pm 100 \text{ mv/ECS}$ en l'absence et en présence des inhibiteurs BS ₁ et BS ₂ à 25°C.	89
Figure III.23 : Courbes de polarisation de la corrosion pour l'acier doux dans une solution de HCl 1M en présence et en absence de d'ions halogénures avec 10^{-4}M et $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ de BS ₁ et BS ₂ respectivement à 25°C.	91
Figure. III.24 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de KI à 25°C.	93
Figure.III.25. Courbes de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en présence de différents rapports du BS ₁ , BS ₂ et KI.	95

Figure III.26 Adsorption isotherme de Langmuir du BS ₁ , BS ₂ , KI et du mélange [KI]/[BS ₁] et [KI]/[BS ₂] sur la surface de l'acier doux dans HCl 1M à 25°C.	97
Chapitre IV	
Figure IV.1 : La structure moléculaire des inhibiteurs BS1 et BS2 optimisée (forme neutre) par DFT/B3LYP/6-31G (d,p).	109
Figure IV.2 : La structure moléculaire des inhibiteurs BS1 et BS2 optimisée (forme protonée) par DFT/B3LYP/6-31G (d,p).	110
Figure IV.3 : la distribution de densité électronique sur les orbitales moléculaires HOMO et LUMO des inhibiteurs BS1 et BS2 calculée par DFT/B3LYP/6-31G (d,p).	117
Figure IV.4 : La carte du potentiel électrostatique moléculaire des inhibiteurs BS1 et BS2 calculée par DFT/B3LYP/6-31G (d,p).	119
Figure IV.5 :Vues de côté et de dessus de la configuration pour l'adsorption des inhibiteurs BS1 et BS2 sur la surface de Fe (110) en présence et absence de I ⁻ .	120
Figure IV.6 : Analyse de la fonction de distribution radiale (<i>RDF</i>) pour les inhibiteurs BS ₁ et BS ₂	122

Liste des abréviations

E_T	Electrode de travail
C_E	Contre électrode
E_R	Electrode de référence
ECS	Electrode au calomel
PCO	Potentiel en circuit ouverte
PPD	Polarisation potentiodynamique
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
DC	Courant continue
i_{corr}	Densité de courant
E_{corr}	Potentiel de corrosion
V_{corr}	Vitesse de corrosion
IE_g (%)	Efficacité inhibitrice obtenue par gravimétrie
IE_p (%)	Efficacité inhibitrice obtenue par polarisation
IE_{EIS} (%)	Efficacité inhibitrice obtenue par Spectroscopie d'impédance électrochimique
R_{tc}	Résistance de transfert de charge
R_s	Résistance de solution
C_{inh}	Concentration d'inhibiteur
θ	Taux de recouvrement
C_{dc}	Capacité de double couche
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDX	Energie dispersive de rayons X
DRX	Diffraction des rayons X
Blanc	1% DMF + HCl 1M
BS	Base de schiff
I	Courant
DFT	La théorie fonctionnelle de la densité
MC	Simulation de Monte Carlo
I	Energie d'ionisation
A	Affinité électronique
ΔE_{gap}	Le gap d'énergie
η	La dureté globale
σ	La mollesse
χ	Electronégativité
ΔN	Fraction des électrons transférés

B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr
ESP	Potentiel électrostatique moléculaire
RDF	Fonction de distribution radiale

Introduction générale

Introduction générale	1
Référence bibliographique	4

Chapitre I : Rappels théoriques et études bibliographiques

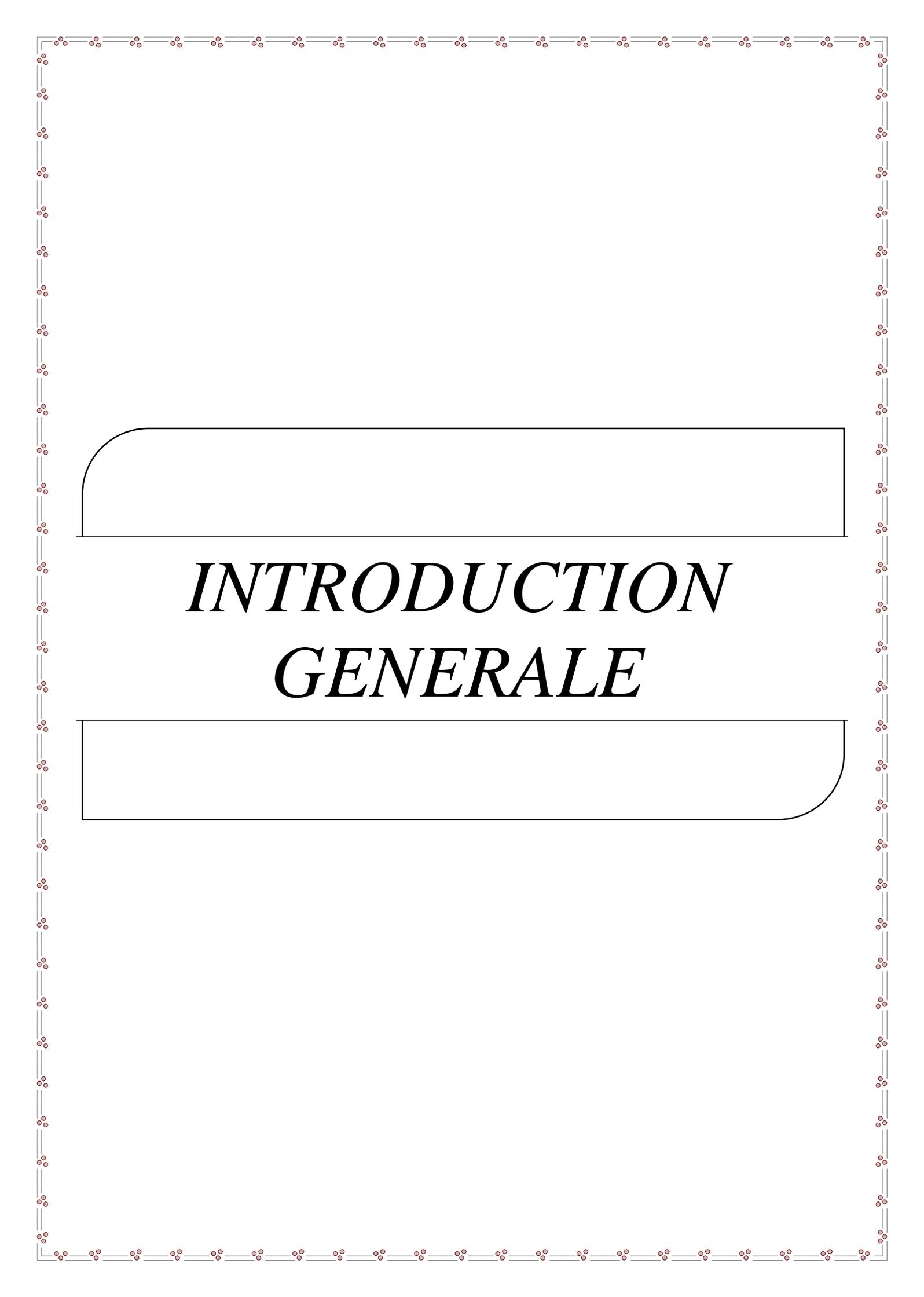
I.1. Généralité sur la corrosion	6
I.1.2. Corrosion électrochimique.....	7
I.1.3. Facteur de corrosion électrochimique.....	8
I.2. L'acier et leur stabilité à différent milieux	9
I.2.1. Stabilité thermodynamique d'acier	10
Figure I.2 : diagramme de pourbaix pour le fer	12
I.3. Lutte contre la corrosion métallique	12
I.4. Les inhibiteurs de corrosion métallique.....	13
I.4.1. Définition d'inhibiteur et condition d'utilisation.....	13
I.4.2. Utilisation des inhibiteurs	14
I.4.3. Classement des inhibiteurs.....	15
I.4.4. Comportement des inhibiteurs dans le milieu acide	19
I.4.5. Isotherms d'adsorption	21
I.5. Analyse bibliographique des bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.....	23
I.5.1. Base de schiff.....	23
I.5. 2. Etude bibliographique sur les bases de Schiff utilisé dans l'inhibition de corrosion d'acier en milieu acide.....	24
Références bibliographiques	30

Chapitre II : les méthodes et conditions expérimentales

II.1. Méthodes expérimentales	35
II.1.1. Mesures de perte de masse (gravimétrie)	35
II.1.2. Mesures électrochimique.....	36
II.1.2.1. Chronopotentiométrie.....	37
II.1.2.2. Polarisation potentiodynamique	37
II.1.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	39
A. Représentations des diagrammes d'impédance.....	40
B. formes de diagramme de Nyquist et circuit équivalent.....	41
II.1.2.4 Technique de voltamétrie cyclique (VC)	43
II.1.2.5 .Technique de chronoampérométrie (CA).....	44

II.1.3. Les techniques d'analyse de surface.....	45
II.1.3.1. La spectroscopie ultraviolette –visible (UV-vis).....	45
II.1.3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)	46
II.1.3.3. Mesure de l'angle de contact	47
II.1.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)	47
II.2. Etude théorique.....	48
II.2.1. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).....	48
II.2.2. Simulation de Monte Carlo (MC)	50
Références bibliographiques:	51
Chapitre III: Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide par deux bases de Schiff	
III. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide par deux bases de Schiff BS ₁ et BS ₂	54
III.1 Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice.....	54
III.1.1 Etude gravimétriques	54
III.1.2 Etude électrochimiques	57
III.1.2.1 Potentiel de circuit ouvert (PCO).....	57
III.1.2.2 Polarisation potentiodynamique.....	58
III.1.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	61
III.1.2.4 étude comparatives.....	67
III.1.2.5. La voltamétrie cyclique.....	69
III.1.2.6 Les isothermes d'absorption	69
III.2. Analyse de surface	73
III.2.1 Analyse spectroscopique par UV-Vis	73
III.2.2. La microscopie électronique à balayage MEB /EDX	74
III.2.3 Mesure l'angle de contact	76
III.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)	77
III.3 étude la stabilité de couche protectrice de BS ₁ et BS ₂	78
III.3.1 Effet du temps d'immersion.....	79
III.3.2 Effet de la température	81
III.3.3 Effet de potentiel appliqué	90
III.4. Etude l'effet des halogénures sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en présence du BS ₁ et BS ₂ en milieu HCl 1M.....	91
III.4.1. Influence des halogénures	91

III.4.2 Influence de la concentration en KI	94
III.4.3 L'effet de synergie du BS ₁ , BS ₂ et KI.....	95
III.5 Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs de corrosion.....	99
III.6. Conclusion	100
Références bibliographiques :.....	102
Chapitre IV: Corrélation entre efficacité inhibitrice, structure moléculaire et indices quantiques	
IV. Corrélation entre efficacité inhibitrice, structure moléculaire et indices quantiques...	108
IV.1. Etude théorique par la méthode DFT	108
IV.1.1. Structure moléculaire optimisée	108
IV.1.2 La réactivité moléculaire globale.....	111
IV.1.3 Orbitales moléculaires frontières : distributions de densité, charge de Mulliken et potentiel électrostatique (ESP)	116
IV.2 Simulation de Monte Carlo d'adsorption des inhibiteurs.....	119
IV.3. Conclusion	123
Références bibliographiques.....	124
Conclusion générale et perspectives	
Conclusion générale	128
Perspectives	129



*INTRODUCTION
GENERALE*

Introduction générale

La corrosion dans le monde est l'un des problèmes les plus difficiles dans le secteur industriel. De ce fait, l'effet de la corrosion sur la durée de vie des équipements est pris en compte dans la plupart des installations industrielles avant la phase de conception. Dans le même contexte, des récentes statistiques sur les catastrophes industrielles montrent que de nombreuses industries ont perdu plusieurs milliards de dollars à cause de la corrosion. Il a révélé des rapports dans le monde entier, certaines compagnies pétrolières ont perdu leurs pipelines en raison de la corrosion et que des déversements de pétrole ont eu lieu, ce qui a sans aucun doute entraîné une pollution de l'environnement. En plus, le nettoyage de ce gâchis environnemental entraîne une perte de ressources, et enfin, les effets de la corrosion entraînent des dommages écologiques à grande échelle [1], [2].

Par ailleurs, d'autres sources affirment que la corrosion représente à elle seule une consommation annuelle d'acier d'environ 150 millions de tonnes [3]. En outre, on constate que les pertes dues à la corrosion ne se limitent pas seulement aux métaux, mais concernent également l'eau, l'énergie et la phase de fabrication des cadres métalliques [4].

Techniquement, le phénomène de corrosion a été classé parmi les réactions électrochimiques d'oxydo-réduction qui a lieu à la surface des matériaux. Le processus de cette réaction nécessite une cathode, une anode et un électrolyte qui représente le milieu corrosif. Ce milieu contient des agents corrosifs. Dans le domaine industriel pétrochimique, l'agent corrosif se trouve souvent dans le pétrole brut ou le gaz tel que H_2S , CO_2 , ou il est utilisé dans le décapage, détartrage et divers traitements pétrochimiques, tels que l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4). Tout cela entraîne la corrosion pour les équipements métalliques [4]–[6].

La corrosion des équipements industriels peut parfois provoquer un arrêt brutal de la production, ce qui induit des coûts supplémentaires. Cela a rendu l'utilisation des inhibiteurs de corrosion d'une grande importance pratique, ceux-ci étant largement utilisés pour réduire les déchets métalliques et les risques de rupture des matériaux. En outre, l'utilisation de ces composés permet de réduire la consommation des acides [7], [8]. Historiquement, depuis le début du XIXe siècle, il existe des preuves que l'inhibiteur a été utilisé dans l'industrie pétrochimique afin de protéger les métaux de la corrosion. Alors que, l'activité inhibitrice du chromate a été découverte en 1910. De plus, l'évaluation électrochimique de plusieurs inhibiteurs a connu un grand développement dans la période entre 1950 et 1960 [9].

Actuellement, l'utilisation de tout inhibiteur doit être conforme aux lois internationales sur la toxicité. Par exemple, les composés de chromate, les phosphates, l'arsenic ... etc, ont été interdits en raison de leur haute toxicité et des divers problèmes sur la santé qui proviennent de leur utilisation, bien que ces composés aient une grande efficacité contre la corrosion de nombreux métaux. Ceci a fait du développement d'autres inhibiteurs est devenu une nécessité urgente afin de combler le vide laissé par ces composés toxiques. Cependant, les nouveaux composés doivent avoir une propriété inhibitrice similaire à celle des inhibiteurs interdits. En outre, les inhibiteurs doivent être chimiquement stables dans les conditions de travail (exemple : température) [10], [11].

De nombreuses études ont été réalisées sur l'utilisation de composés organiques moins toxiques comme inhibiteurs de la corrosion des métaux. Ces composés sont souvent utilisés en milieu acide en raison de la polarité des composés organiques, car ils contiennent des hétéroatomes en plus des liaisons multiples. Grâce à ces atomes et liaisons, les composés organiques peuvent inhiber la corrosion de sorte que l'adsorption physique ou chimique se produit à la surface du métal [12]–[14]. Cependant, le phénomène d'adsorption peut être affecté par la nature et la charge du métal, la composition chimique du composé et le type de milieu corrosif. Parmi les composés organiques utilisés dans l'inhibition de corrosion en milieu acide figurent les bases de Schiff, qui ont une activité inhibitrice supérieure à celle des aldéhydes et des amines. Cet avantage est dû à la présence du groupe $-C = N -$ dans les bases de Schiff [15]–[17]. En outre, les bases de Schiff se sont avérées être des composés biodégradables et avoir peu ou pas d'impact sur l'environnement par rapport à certains composés. Par conséquent, l'examen de leurs propriétés anticorrosion est important dans le contexte de la priorité actuelle [18], [19].

Le mécanisme d'inhibition des composés organiques, a été étudié dans la plupart des études d'inhibition de la corrosion en utilisant les méthodes de calculs chimiques quantitatifs car c'est un outil très puissant pour cette étude. Ces méthodes théoriques permettent d'expliquer la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice d'un composé organique [18].

L'objectif principal de ce travail était d'étudier expérimentalement et théoriquement l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M pour deux bases de Schiff à savoir : (1Z)-2-oxo-N-[2-(phenylthio) phenyl] propane hydrazonoylchloride (**BS₁**) , (1Z)N[2(méthylthio) phényl] 2oxo propane hydrazonoyl chloride (**BS₂**) , qui ont été précédemment synthétisées par M. Al Noaimi et al [20]. Pour ce faire, ce travail a été divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre se concentre sur une bibliographie théorique sur la corrosion électrochimique de métal et l'inhibition de ce type de corrosion. Il est suivi d'une revue de la littérature sur l'utilisation des composés organiques à base de Schiff comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans un milieu acide.

Le deuxième chapitre traite des différentes méthodes expérimentales (électrochimiques et spectroscopiques) et des méthodes d'étude théorique, ainsi que des conditions expérimentales utilisées pour toutes.

Pour le troisième chapitre, quatre études importantes ont été examinées, à savoir :

- Etude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteur de ces deux bases de Schiff **BS₁** et **BS₂** vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M + 1% DMF en utilisant la perte de masse, les courbes de polarization et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).
- Etude de l'adsorption des inhibiteurs **BS₁** et **BS₂** sur la surface de l'acier doux par différentes analyses de surface (La spectroscopie UV-vis, la microscopie électronique à balayage (MEB), angle de contact et diffraction des rayons X (XRD)) ainsi que les isothermes d'adsorption.
- Etude de la stabilité de la couche protectrice à différentes conditions (le temps d'immersion, la température et le potentiel appliqué).
- Quant à la dernière étude, elle a consisté à étudier l'action synergétique des anions halogènes (*Cl, Br, I*) avec l'un des inhibiteurs **BS₁** et **BS₂** sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M.

Dans le quatrième chapitre, l'activité inhibitrice et l'adsorption des inhibiteurs étudiés ont été étudiées par des calculs théoriques (DFT) et simulation de Monte Carlo (MC).

Enfin, à la lumière des résultats obtenus, une conclusion générale et perspective clôt ce travail.

Références bibliographiques

- [1] B. O. Oyelami et A. A. Asere, “Mathematical modeling: an application to corrosion in a petroleum industry,” 2016.
- [2] N. A. Aljeaban, L. Goni, B.G. Alharbi *et M. A. Jafar Mazumder.*, “Polymers decorated with functional motifs for mitigation of steel corrosion: an overview,” *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2020, 2020.
- [3] F. Moulinier, “Combien coute la corrosion,” *Tech. Sci. Methodes*, vol. 7, pp. 26–38, 2010.
- [4] P. B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri et J. Mirza., “Reviews on corrosion inhibitors: a short view,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 203, no. 9, pp. 1145–1156, 2016.
- [5] B. D. B. Tiu et R. C. Advincula, “Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism,” *React. Funct. Polym.*, vol. 95, pp. 25–45, 2015.
- [6] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, et F. Bentiss, “New 1H-pyrrole-2, 5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies,” *Corros. Sci.*, vol. 90, pp. 572–584, 2015.
- [7] A. A. Al-Amiery, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, A. Y. Musa, et C. J. Li, “Electrochemical study on newly synthesized chlorocurcumin as an inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid,” *Materials*, vol. 6, no. 12, pp. 5466–5477, 2013.
- [8] A. A. Al-Amiery, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, et S. Junaedi, “A novel hydrazinecarbothioamide as a potential corrosion inhibitor for mild steel in HCl,” *Materials*, vol. 6, no. 4, pp. 1420–1431, 2013.
- [9] M. Pourbaix, “Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice,” *Corros. Sci.*, vol. 14, no. 1, pp. 25–82, 1974.
- [10] V. S. Saji, “A review on recent patents in corrosion inhibitors,” *Recent Pat. Corros. Sci.*, vol. 2, no. 1, 2010.
- [11] C. Vargel, *Corrosion of aluminium*. Elsevier, 2020.
- [12] V. Branzoi, F. Golgovici, and F. Branzoi, “Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 78, no. 1, pp. 122–131, 2003.
- [13] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, et S. Chafaa, “Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of azomethine compounds at mild steel/hydrochloric acid interface,” *Measurement*, vol. 94, pp. 837–846, 2016.
- [14] M. Yadav, S. Kumar, R. R. Sinha, I. Bahadur, et E. E. Ebenso, “New pyrimidine derivatives as efficient organic inhibitors on mild steel corrosion in acidic medium:

- electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT studies,” *J. Mol. Liq.*, vol. 211, pp. 135–145, 2015.
- [15] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, et D. Seifzadeh, “Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution,” *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 16–17, pp. 3446–3452, 2005.
- [16] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M. A. Khan, et G. Bouet, “Novel thiophene symmetrical Schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 1484–1488, 2011.
- [17] M. Al-Noaimi, S. Benabid, H. Hamani, QFA. Salman, et M. Binsabtal., “Corrosion inhibition of carboxylate substituted amidrazone on mild steel in 3% NaCl medium: Electrochemical, DFT and molecular dynamics simulation studies,” *Chem. Data Collect.*, p. 100877, 2022.
- [18] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, et M. Al-Noaimi, “Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study,” *Corros. Sci.*, vol. 94, pp. 21–37, 2015.
- [19] H. Hamani, D. Daoud, S. Benabid, et T. Douadi, “Electrochemical, density functional theory (DFT) and molecular dynamic (MD) simulations studies of synthesized three new Schiff bases as corrosion inhibitors on mild steel in the acidic environment,” *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 99, no. 7, p. 100492, 2022.
- [20] M. Al-Noaimi, F. F. Awwadi, A. Hammoudeh, et M. Tanash, “Mixed thioalkyl-azoimine (SNN)/ α -diimine–ruthenium complexes: synthesis, characterization, DFT calculations, crystal structure and application as pre-catalysts for hydrogenation of acetophenone,” *Transit. Met. Chem.*, vol. 44, no. 4, pp. 355–367, 2019.

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES ET ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

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

I.1. Généralité sur la corrosion

La corrosion d'un métal est la perte en partie de matière de celui-ci lorsqu'il est soumis à l'action d'un ou plusieurs agents agressifs qui peuvent être de l'oxygène et/ou des composants présents dans l'air (H_2O humide, CO_2 , SO_2 , H_2S , brouillard salin, etc.), un gaz chaud (O_2 , CO , etc.) ou une solution (acide, basique, un sel fondu). La matière solide corrodée a tendance à réagir pour produire un composé plus stable (oxyde, sulfure, carbonate, etc.) [1].

Selon la norme ISO8044 : La corrosion est une interaction physico-chimique entre un matériau métallique et son environnement qui provoque des variations des propriétés du métal, et qui peut entraîner une détérioration significative de la fonction du métal, de l'environnement ou du système technique dans lequel il est inclus [2].

Ce phénomène cause des effets directs ou indirects ce qui entraîne des pertes économiques en plus des atteintes à l'environnement .ces effets peuvent être résumés ci-après [3]:

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

Il convient de noter que la corrosion d'un métal est induite par différents processus de tels que :

- Corrosion électrochimique (corrosion aqueuse)
- Corrosion chimique
- Corrosion biochimique
- Corrosion en milieu gazeux : corrosion sèche.

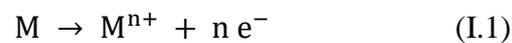
Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur la corrosion aqueuse (corrosion électrochimique) car c'est l'un des phénomènes les plus importants et il correspond également au processus de corrosion de l'acier en milieu acide.

I.1.2. Corrosion électrochimique

C'est une réaction qui se déroule en raison de la présence d'une hétérogénéité dans le métal ou dans le réactif. Une pile se forme et un courant passe de l'anode à la cathode à l'aide d'une solution appelée électrolyte [4]. La pile formée doit être :

- **Micro-piles** : est observée quand les deux réactions anodiques et cathodiques ont lieu sur une petite surface à une distance proche l'une de l'autre. Elle se produit à des sites isolés sur la barre sous la forme de piqûres de corrosion [5], [6].
- **Macro-piles** : se forment lorsque de larges zones anodiques sont en contact électrique avec des zones cathodiques [7]. La macro-corrosion a un impact sur la micro-corrosion et peut en accroître les effets.

Ces piles existent entre la zone cathodique où se déroulent la réduction, et la zone anodique où se déroule l'oxydation :



La réaction électrochimique globale s'écrit ainsi



Où M est le métal, Ox l'oxydant, M^{n+} un ion métallique et R le réducteur.

Au cours de cette réaction, les cations M^{n+} transitent en solution où ils sont solvatés par de nombreuses molécules d'eau. Alors que les électrons $n e^{-}$ restent dans le métal, qui se trouve chargé négativement et impose des forces d'attraction électrostatiques aux cations en solution. Dans le cas où ces électrons sont consommés à un autre point de la surface du métal (réduction cathodique), la réaction continue avec le temps.

Différentes étapes peuvent apparaître au cours d'une réaction électrochimique, comme le montre la **Figure I.1**. Les processus d'une réaction d'oxydoréduction sont :

- Le transfert de masse ou transport de matière entre la solution et la surface de l'électrode (la migration, la diffusion et la convection).
- Le transfert de charge, qui se déroule à la surface du métal dans la double couche électrique.
- Des réactions chimiques, pouvant intervenir avant ou après le transfert des électrons : (des déshydratations, des complexations ou des échanges de protons),
- Des réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption [8].

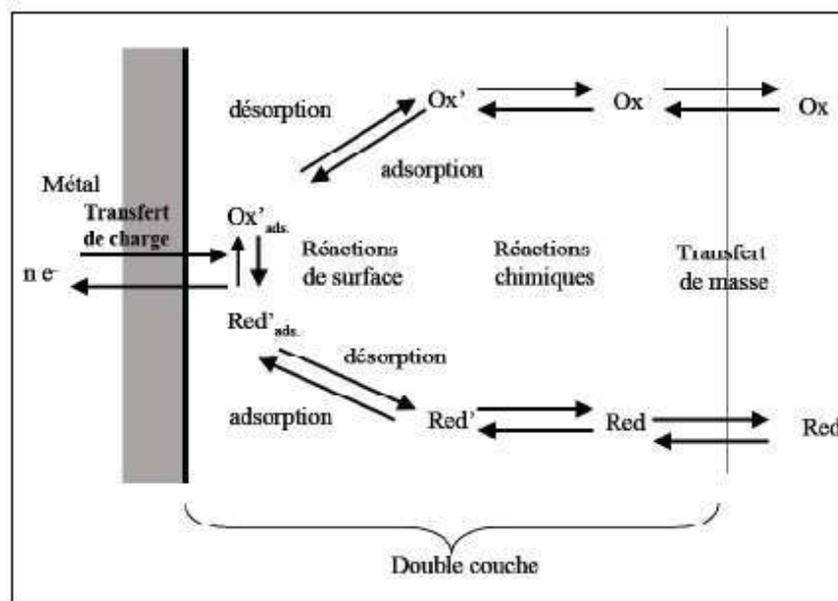


Figure I.1 : Les étapes réactionnelles de corrosion métallique en milieu aqueuse

I.1.3. Facteur de corrosion électrochimique

Les phénomènes de corrosion sont liés à un grand nombre de facteurs qui peuvent être regroupés en quatre groupes principaux, comme le montre le tableau suivant :

Tableau I.1 : Facteurs influencer sur la corrosion [4].

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

I.2. L'acier et leur stabilité à différent milieux

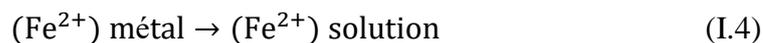
On peut définir l'acier comme un matériau composé principalement de fer avec un certain pourcentage de carbone et d'autres éléments. La teneur en carbone et la teneur en éléments d'apport (Ni, Cr, Mn, etc.) jouent un rôle important dans les propriétés des aciers.

On distingue trois grandes familles d'aciers :

- Aciers non alliés pour usage général : cette première famille d'aciers concerne les aciers utilisés dans le bâtiment et les travaux publics et les aciers spéciaux non alliés utilisés notamment dans les outils, les moules ou les pièces mécaniques soudables, malléables ou forgeables.
- Les aciers faiblement alliés à haute résistance : Ceux-ci se caractérisent par une haute résistance et par le fait qu'aucun élément supplémentaire ne dépasse 5 % en masse.
- Les aciers fortement alliés à très haute résistance mécanique : cette dernière famille d'aciers fortement alliés est constituée d'aciers dont la teneur d'au moins un élément dépasse 5 % en masse. Ils sont destinés à des usages très spécifiques exigeant des caractéristiques spécifiques telles qu'une très haute résistance mécanique, une très haute résistance à l'usure et à la corrosion, une très faible dilatation et fluage. Cette famille inclut, par exemple, les aciers inoxydables.

I.2.1. Stabilité thermodynamique d'acier

Dans les conditions naturelles d'utilisation, l'état métallique n'est pas thermodynamiquement stable, contrairement aux oxydes de fer Fe_2O_3 qui sont thermodynamiquement plus stables que le métal Fe . De ce fait, le risque de corrosion est "naturel". Le processus de corrosion aqueuse est un processus électrochimique parce qu'il implique une réaction dans laquelle interviennent des espèces chimiques et des charges électriques. Il s'agit à la fois d'une réaction chimique et d'un transfert d'électrons (**Figure I.1**). La corrosion électrochimique résulte de la production de courants locaux en raison de l'existence de piles locales, avec une réduction cathodique et une oxydation anodique se déroulant dans deux zones différentes [9]. Cela permet de créer une différence de potentiel entre ces deux zones. A partir de l'état métallique, la corrosion correspond à la formation d'ions passant en solution. Le plus souvent, l'ion dissout en solution est identique à l'ion en phase métallique :



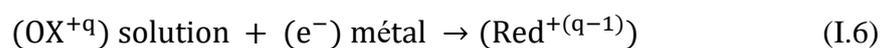
La corrosion est souvent induite par certains agents corrosifs présents dans le milieu dans lequel le métal est présent.

À température ambiante, l'eau est généralement considérée comme le principal agent corrosif du milieu aqueux, même en présence d'autres agents interférents.

La réaction anodique est la dissolution du fer.



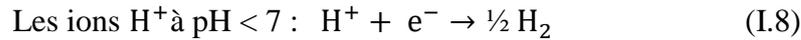
La réaction de l'équation (I.5) est obligatoirement couplée avec une réaction de réduction appelée réaction cathodique, permettant d'éliminer les électrons produits :



Les oxydants les plus communs sont :

- **En milieu aqueuse :**
 - **Avec le pH comme variable majeure**

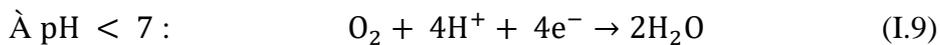
La molécule d'eau selon la réaction à $pH \geq 7$:



On considère que la réaction de corrosion du fer se fait directement avec les ions d'hydrogène dans une solution acide et de manière progressive avec les molécules d'eau lorsque le pH augmente vers des conditions neutres et alcalines. Cette réaction conduit souvent à la corrosion uniforme.

➤ **avec le pH et oxygène dissous comme variables**

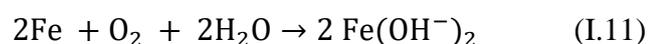
- l'oxygène dissous :



La corrosion soutenue par l'oxygène dissous et le *pH* est uniforme. Les électrons dans ce cas étant consommés par deux réactions, donc la vitesse de corrosion du métal augmente. Dans le cas du fer, l'oxygène dissous est plus important pour soutenir la corrosion que la présence d'ions hydrogène lorsque le pH est supérieur à environ 4. C'est une première indication du rôle de l'oxygène dissous (aération de la solution) dans la corrosion [9].

• **En milieu atmosphérique**

La corrosion atmosphérique est un processus électrochimique qui nécessite la présence d'oxygène et d'eau (électrolyte) et dépend de la fine couche d'électrolyte qui apparaît sur la surface des métaux dans certaines conditions d'humidité. L'humidité de l'air sera exprimée ci-après par l'humidité relative (HR) (l'humidité relative est le rapport entre la pression de l'eau à une certaine température et la pression de vapeur saturante à la même température). La corrosion atmosphérique du fer commence généralement à partir d'une humidité relative supérieure à 60 %, et atteint son maximum à 80 – 100 % d'HR. À 100 % d'HR, on peut constater la présence d'une couche de 100 µm d'épaisseur à la surface du fer. La corrosion atmosphérique d'une structure en acier se fait selon l'équation suivante :



L'hydroxyde formé $\text{Fe}(\text{OH}^-)_2$ n'est pas stable et s'oxyde rapidement en présence d'oxygène et donne l'un des composés suivants :

- Pour former un composé mixte $Fe(II) / Fe(III)$: Fe_3O_4 (magnétite).
- Ou évoluer en espèce $Fe(III)$: $Fe(OH)_3$ (hydroxyde ferrique) de couleur brun foncé, Fe_2O_3 (oxyde ferrique ou ferrite), $\alpha - FeOOH$ ou $\gamma - FeOOH$ (respectivement goethite et lépidocrocite) de couleur rouge – brun. [8], [10].

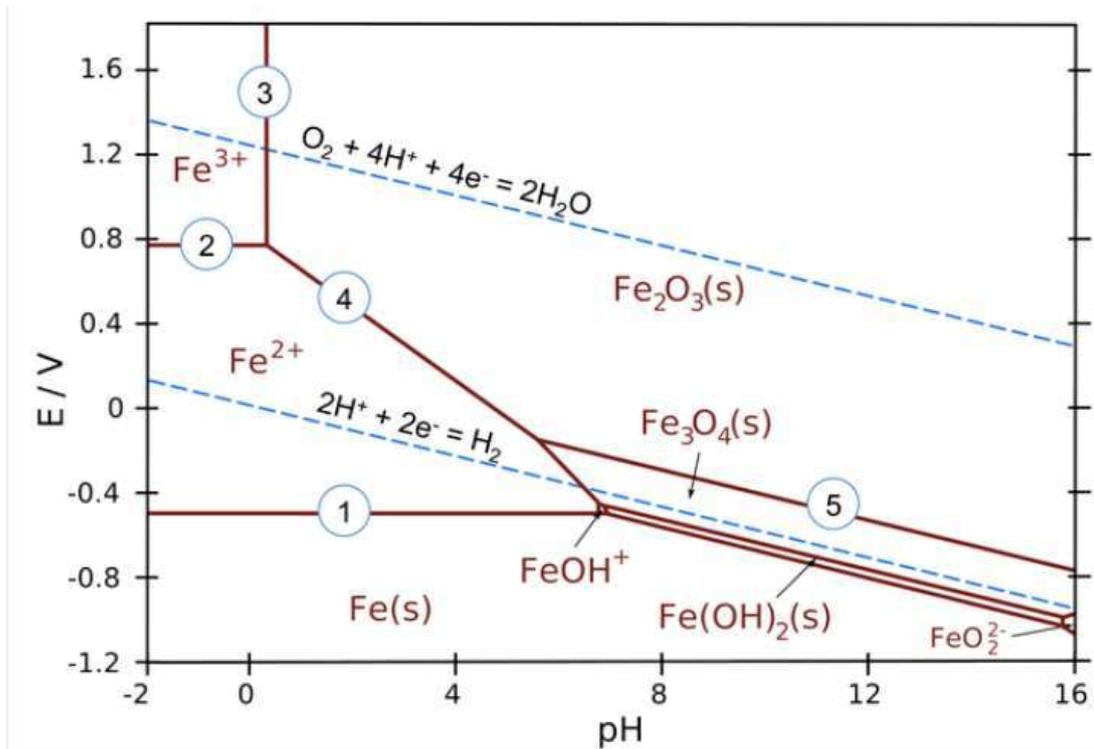


Figure I.2 : diagramme de pourbaix pour le fer

I.3. Lutte contre la corrosion métallique

La protection des matériaux métalliques contre l'action destructrice de l'environnement peut être obtenue par diverses méthodes de lutte contre la corrosion. Le choix de métaux ou d'alliages résistant aux environnements agressifs constitue la protection la plus immédiate [11]. De plus, la protection contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de design d'une installation pour écarter des nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. En outre, le choix de la solution doit être compatible avec la normalisation en matière de protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents constituants à la fin de leur utilisation. Il existe plusieurs méthodes de protection qui peuvent être classées comme suit :

- ✓ **Prévention par la bonne forme des pièces** : la forme des objets permet de réduire le risque de corrosion, car la forme d'un objet peut avoir une influence décisive sur sa durée de vie.

- ✓ **Prévention par le choix du matériau** : il faut principalement tenir compte, dans le choix du matériau, de l'influence défavorable et des conditions de fonctionnement. En effet, aucun métal ou alliage n'est absolument résistant à la corrosion, mais seulement les matériaux qui résistent à la corrosion dans certains environnements agressifs sont connus.
- ✓ **Protection par les revêtements** : les revêtements forment une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. L'efficacité de ces revêtements est liée à son propre comportement vis-à-vis du milieu agressif et à son fiabilité du revêtement, il existe deux types :
 - Protection par revêtements métalliques
 - Protection par revêtements organiques
- ✓ **Protection électrochimique (cathodique)** : Il s'agit d'une protection cathodique qui consiste à appliquer au métal un potentiel suffisamment faible pour rendre la vitesse de corrosion négligeable. Concrètement, cette méthode est souvent utilisée afin de protéger des ouvrages lourds en acier, notamment des canalisations enterrées. En pratique, deux possibilités sont utilisées :
 - Protection cathodique par courant imposé.
 - Protection cathodique par anode sacrificielle ou anode galvanique.
- ✓ **Protection par les inhibiteurs.**

Dans cette méthode, on utilise des inhibiteurs de corrosion pour prévenir la corrosion. Ces additifs peuvent aider à stopper ou ralentir le fonctionnement d'une cellule de corrosion [1], [12].

I.4. Les inhibiteurs de corrosion métallique

I.4.1. Définition d'inhibiteur et condition d'utilisation

Selon l'Association nationale des ingénieurs en corrosion (NACE), " un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui est ajoutée en faible concentration au milieu corrosif pour ralentir ou arrêter la décomposition d'un métal en contact avec ce milieu "[13].

Conformément à la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à l'aide d'une concentration adaptée à son efficacité. Il fait baisser la vitesse de corrosion du métal sans changement significatif de la concentration des agents corrosifs contenus dans le milieu agressif [2].

Tout inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion du métal tout en gardant ses caractéristiques physiques et chimiques. Il ne doit pas seulement être stable au contact avec les autres constituants du milieu, mais encore ne pas perturber la stabilité des espèces contenues dans le milieu. On reconnaît définitivement un inhibiteur s'il est stable à la température d'utilisation et performant à faible concentration, compatible avec les normes de non-toxicité et peu coûteux.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- Soit en protection permanente : la présence de l'inhibiteur permet alors de travailler avec des matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans de bonnes conditions de résistance à la corrosion ; il faut alors surveiller l'installation [16].

- D'autre part, comme protection temporaire pendant une période où tout ou partie de l'installation est spécialement sensible au phénomène de corrosion (stockage, décapage, nettoyage). De ce fait, le contrôle du système est plus simple a priori, la prédiction du comportement de l'inhibiteur au cours du temps est plus aisée à réaliser.

Il est possible de combiner un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) avec un autre moyen de protection : renforcement d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

I.4.2. Utilisation des inhibiteurs

Les inhibiteurs, dont l'utilisation peut en théorie être considérée dans la majorité des cas de corrosion (avec les principales limites d'un volume trop important du milieu corrosif ou de son éventuelle impossibilité d'incorporer des additifs), trouvent des applications traditionnelles dans plusieurs domaines :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)

- L'industrie pétrolière : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. À toutes les étapes de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est une nécessité pour protéger les installations.

- Protection temporaire des métaux, notamment lors du décapage acide, du lavage des installations industrielles ou du stockage atmosphérique (inhibiteurs volatils, incorporation dans des huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.

- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.4.3. Classement des inhibiteurs

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice et se distinguent selon plusieurs critères :

1.4.3.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

❖ Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en matière d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est aujourd'hui favorisée, face aux inhibiteurs inorganiques, en raison notamment de la toxicité écologique de ce dernière. En général, les inhibiteurs organiques sont constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [17]. Ils comportent au minimum un hétéroatome jouant le rôle de centre actif pour leur fixation au métal, tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles, etc.), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles, etc.), le soufre (dérivés de thiourées, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles, etc.) ou le phosphore (phosphonates). La température élevée peut être une des limites à l'utilisation de ces produits, car les molécules organiques sont souvent instables à haute température.

❖ Les inhibiteurs minéraux

Le plus souvent, les molécules minérales sont utilisées dans des milieux proches de la neutralité, ou même dans des milieux alcalins et plus rarement dans des milieux acides. Ces produits se dissocient en solution et ce sont souvent les produits de leur dissociation qui assurent le phénomène d'inhibition (anions et cations). Les principaux cations inhibiteurs sont Zn^{2+} et Ca^{2+} et ceux qui produisent des sels insolubles avec certains anions comme l'hydroxyle (OH^-). La plupart des anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, molybdates, phosphates, silicates,[18]–[20].

Actuellement, le nombre de molécules utilisées est de plus en plus réduit, car la majorité des produits efficaces ont un côté toxique pour l'environnement. Par contre, de la nouvelle complexe organique de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) qui sont efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [21].

I.4.3.2. Classement selon le mécanisme d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action unique. En effet, un même composé aura souvent un mécanisme d'action qui dépend du système de corrosion (métal/solution) dans lequel il se trouve. Néanmoins, quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions où il est placé, il y a un certain nombre de règles de base qui s'appliquent à tous les inhibiteurs.

❖ Mécanisme d'action électrochimique

En ce qui concerne la classification du mécanisme d'action électrochimique, on peut établir une distinction entre les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes (combinant les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion crée une couche protectrice à la surface du métal, qui modifie les réactions électrochimiques par un blocage soit des sites anodiques (site d'oxydation du métal), soit des sites cathodiques (site de réduction de l'oxygène dans un environnement neutre aéré ou site de réduction des protons H^+ dans un environnement acide), voire les deux (**Figure I.3**).

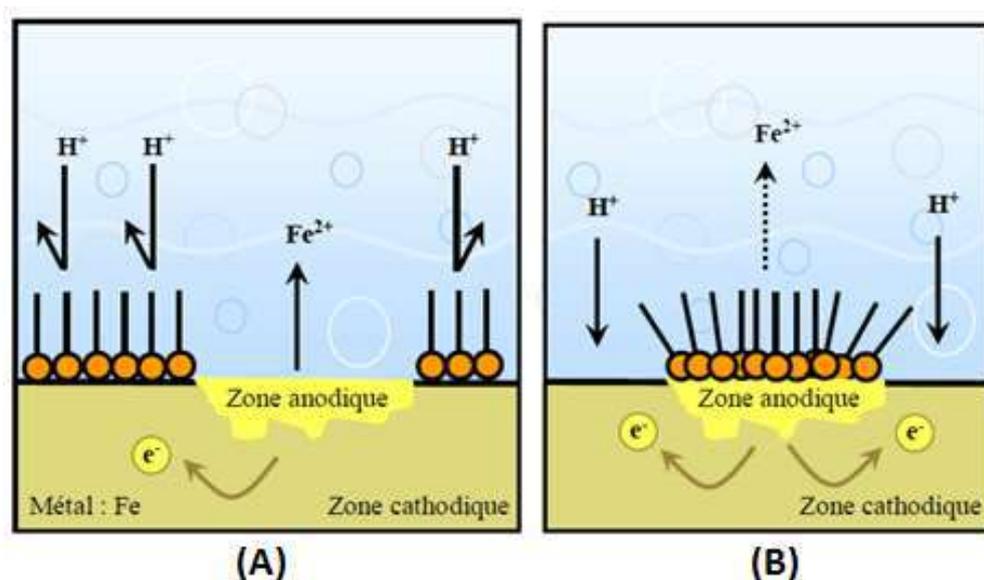


Figure I.3 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

❖ Mécanismes d'action interfaciale**✓ Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique**

Par ailleurs, l'adsorption est un phénomène de surface universel puisque toute surface comporte des atomes dont toutes les liaisons chimiques ne sont pas satisfaites. Cette surface a donc tendance à remplir ce vide par la capture d'atomes et de molécules se trouvant dans son voisinage. On distingue deux types d'adsorption : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

La première, appelée aussi adsorption physique, permet de préserver l'identité des molécules adsorbées ; on distingue trois types de forces :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou aminé.

Évidemment, l'inhibiteur lui-même doit porter une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule dipolaire. La force de l'adsorption électrostatique dépendra de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et celles portées par la surface du métal d'autre part (q_{Me}). Cette dernière est elle-même liée à l'écart entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré (E_{zc}) [22].

En revanche, le processus de chimisorption consiste en la mise à contribution des électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface du métal, ce qui entraîne la formation de liaisons chimiques dont la stabilité est nettement supérieure puisque basée sur des énergies de liaison plus élevées. Les électrons proviennent en majorité des doubles non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, (tous ces atomes se caractérisent par leur haute électronégativité) [23]. Le phénomène de chimisorption est un mécanisme généralement irréversible.

✓ Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Ce type d'inhibition, appelé également « inhibition interphase » se produit par la création d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules inhibitrices [24]–[26]. Par conséquent, ces inhibiteurs interphase ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces

métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais s'incorporent également aux couches barrières (par exemple en formant des complexes) ; ainsi ces molécules d'inhibiteurs interphasique produisent des réseaux homogènes et compacts ayant une faible porosité et possédant une bonne stabilité (Figure 1.4).

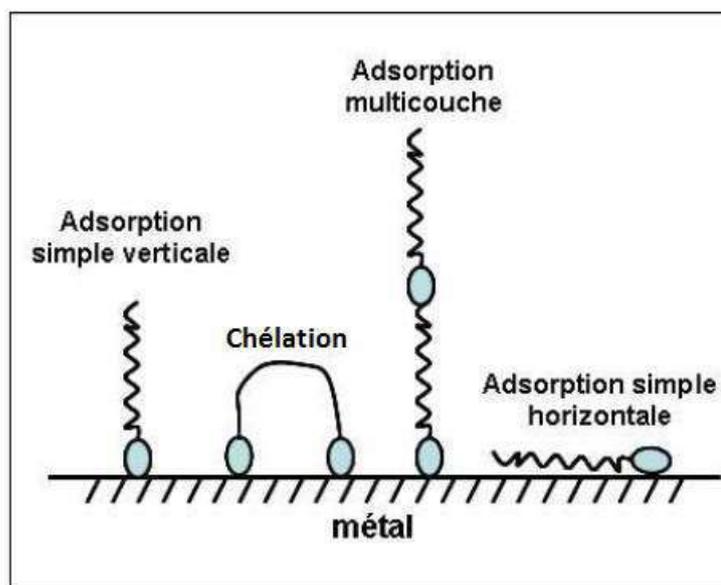


Figure 1.4 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I.4.3.3. Classement selon le domaine d'application

On classe souvent les inhibiteurs de corrosion en fonction de leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs d'acide sont utilisés, notamment, pour éviter l'attaque électrochimique de l'acier au cours du décapage. En industrie pétrolière, ils sont ajoutés aux fluides de forage. Dans le cas des milieux neutres, on utilise principalement des inhibiteurs pour protéger les systèmes de refroidissement et les peintures à l'eau.

En milieu organique, les lubrifiants pour moteurs et l'essence contiennent de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion, parce que ces liquides sont souvent accompagnés de traces d'eau et d'espèces ioniques qui sont capables de provoquer la corrosion.

Finalement, en phase gazeuse on utilise généralement les inhibiteurs pour protéger temporairement divers objets emballés durant le transport et le stockage : instruments de précision, composants électroniques, machines, etc. Ces sont généralement des composés organiques à haute pression de vapeur, comme certaines amines [1].

I.4.4. Comportement des inhibiteurs dans le milieu acide

La surface de nombreux métaux peut être considérée, dans ce type de milieu, comme vierge de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Par contre, il ne faut pas oublier que la surface peut être recouverte de façon plus ou moins uniforme d'hydrogène atomique adsorbé et, avec le temps, par des couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide. En général, les mécanismes décrits ci-dessous ne prennent pas en compte la présence éventuelle d'une couche superficielle préexistante [27], [28]. Pour les milieux acides, le plus souvent, les inhibiteurs utilisés sont des molécules organiques. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux avant de participer aux processus réactionnels de la corrosion pour réduire la vitesse de corrosion. On distingue essentiellement deux types de liaison entre l'espèce adsorbée et la surface du métal : électrostatique ou chimique. Il convient d'ajouter la possibilité de la formation de complexes de coordination en surface.

a) Liaison électrostatique

Les caractéristiques de ce type de liaison vont dépendre de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur.

- **Charge de la surface:**

Elle est liée directement au potentiel de charge nulle du métal (E_{zc}) : à ce potentiel, la surface du métal ne comporte pas de double couche ionique, sa charge est nulle et l'attraction coulombienne n'existe pas. La charge, positive ou négative, portée par un métal, est d'autant plus importante que l'on se décale de E_{zc} vers des potentiels respectivement positifs et négatifs [29].

La connaissance de E_{zc} permet donc de prévoir à la fois la nature des ions adsorbables, selon leur charge, et la force de liaison inhibiteur-surface, laquelle doit être à l'intérieur de certaines limites, fonction de la quantité d'ions adsorbés $E_{corr} - E_{zc}$, où E_{corr} est le potentiel de corrosion (à l'abandon) du métal considéré en l'absence d'inhibiteur.

- **Charge de l'inhibiteur :**

Dans le milieu corrosif, l'inhibiteur peut exister sous forme moléculaire ou sous forme ionique. Alors que, la forme ionique peut résulter de la dissociation de la molécule ou de sa protonation. La fixation des molécules non dissociées par voie électrostatique dépend de leur

polarisabilité (moment dipolaire), car une molécule non polaire ne peut être adsorbée électrostatiquement.

Par ailleurs, l'adsorption d'ions (généralement des anions) à la surface d'un métal modifie la charge de cette surface et peut favoriser l'adsorption d'ions inhibiteurs (généralement des cations). On explique par ce mécanisme certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés ensemble. Par exemple, l'adsorption des ions Cl^- facilite celle des ammoniums quaternaires [30].

L'adsorption électrostatique est caractérisée par sa "quasi-réversibilité". En effet, un inhibiteur agissant de cette manière sera toujours désorbé lorsque la température sera augmentée et que la surface sera vigoureusement lavée, etc.

b) Liaison chimique

Elle est réalisée par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule inhibitrice. Ce dernier va se comporter, notamment, comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface (paire d'électrons libres sur l'atome d'azote) [31]. Dans ce cas, le paramètre important est la densité électronique autour du centre, qui permet de renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif (exemple de l'atome d'azote), et ainsi renforcer la liaison covalente entre l'atome donneur et l'atome métallique. Cette type d'adsorption est influencé par :

➤ **Influence de la structure de la molécule**

De nombreuses études ont été menées sur la relation entre la nature des substituants d'un composé organique et l'efficacité inhibitrice des molécules obtenues, dont les résultats ne sont pas toujours concordants. Il y a été établi certaines relations entre les propriétés physiques des molécules et le pouvoir inhibiteur :

- La chimie organique en solution utilise les constantes de Hammett et de Taft, qui peuvent parfois être liées à l'efficacité inhibitrice d'une substance organique [32], [33].
 - On peut affecter à la molécule organique un facteur d'hydrophobie qui contribue à l'effet d'inhibition.
- **Influence de la charge de surface**

L'efficacité de l'adsorption des molécules organiques neutres tend à être maximale au voisinage du potentiel de charge nulle, par rapport au cas des espèces organiques chargées électriquement :

- La mouillabilité de la surface est minimale à ce potentiel.
- L'existence de la double couche ionique permet aux molécules organiques inhibitrices d'être déplacées par les molécules d'eau du solvant, qui ont un constant diélectrique élevé, attirées par le champ électrique.

c) Liaison π

Ces liaisons doivent de préférence se faire avec une surface métallique chargée positivement, tandis que le composé organique doit être insaturé (contenir une ou plusieurs liaisons multiples). En milieu acide, la présence d'une liaison multiple peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique, car elle peut alors s'adsorber de manière indifférente sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation). (Exemple : amines aromatiques, qui se trouvent en solution sous forme RNH_3 (R : noyau aromatique)).

d) Complexes de surface

Les complexes se forment à la surface grâce à l'adsorption des différents centres actifs du composé organique (atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène...) avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage)[34], [35].

e) Liaison hydrogène

Les molécules inhibitrices peuvent être adsorbées sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde par une liaison hydrogène. Ce dernier doit donc être considéré dans un environnement pas trop acide.

I.4.5. Isotherms d'adsorption

Dans le cadre d'une isotherme d'adsorption, la quantité d'inhibiteur adsorbée (Q) est décrite en fonction de la concentration à température constante. Les caractéristiques des isothermes d'adsorption à une température donnée sont liées à la nature de l'inhibiteur et du

milieu corrosif. De nombreux modèles d'isothermes d'adsorption existent parmi lesquels trois modèles sont les plus couramment utilisés, à savoir l'isotherme de Langmuir, Temkin et Frumkin. Nous allons donner un aperçu de ces isothermes en exposant les conditions nécessaires à leur validité dans chaque cas..

I.4.5.1. Isotherme de Langmuir

Dans le modèle de Langmuir, la surface est constituée d'un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, en raison de la négligence des interactions entre les particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [36]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1 - \theta)$:

$$V_{ads} = b_{ads}(1 - \theta) C_{inh} \quad (I.12)$$

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

$$V_{des} = b_{des} \theta \quad (I.13)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales:

$$b_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = b_{des}\theta \quad (I.14)$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \frac{b_{ads}}{b_{des}} C_{inh} = K_{ads}C_{inh} \quad (I.15)$$

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

$$\theta = \frac{K_{ads} C_{inh}}{1 + K_{ads} C_{inh}} \quad (I.16)$$

Le réarrangement de l'équation (I.16) donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (I.17)$$

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

I.4.5.2. Isotherme de Temkin

Dans cette modèle, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ , les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Alors que, une attraction ou une répulsion existe entre les espèces adsorbées sur la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est [36]:

$$\exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad (I.18)$$

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

I.4.5.3. Isotherme de Frumkin

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation [37]:

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(2a\theta) = K_{\text{ads}} C_{\text{inh}} \quad (\text{I.19})$$

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

I.5. Analyse bibliographique des bases de Schiff utilisées comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

I.5.1. Base de schiff

On appelle base de Schiff tout produit résultant de la condensation d'une amine primaire avec une cétone ou un aldéhyde, ayant une double liaison C=N et dont le groupe aryle ou alkyle est lié par un atome d'azote. Au sens large, les bases de Schiff ont une formule générale du type $R_1R_2C = NR_3$, où R correspond à une chaîne organique.

Au cours de la réaction de synthèse des bases de Schiff (**Figure I.5**), on constate souvent la présence de molécules d'eau qui peuvent conduire à une réaction réversible (hydrolyse). Cette réaction est généralement réalisée en milieu alcoolique ou parfois sous reflux [38].

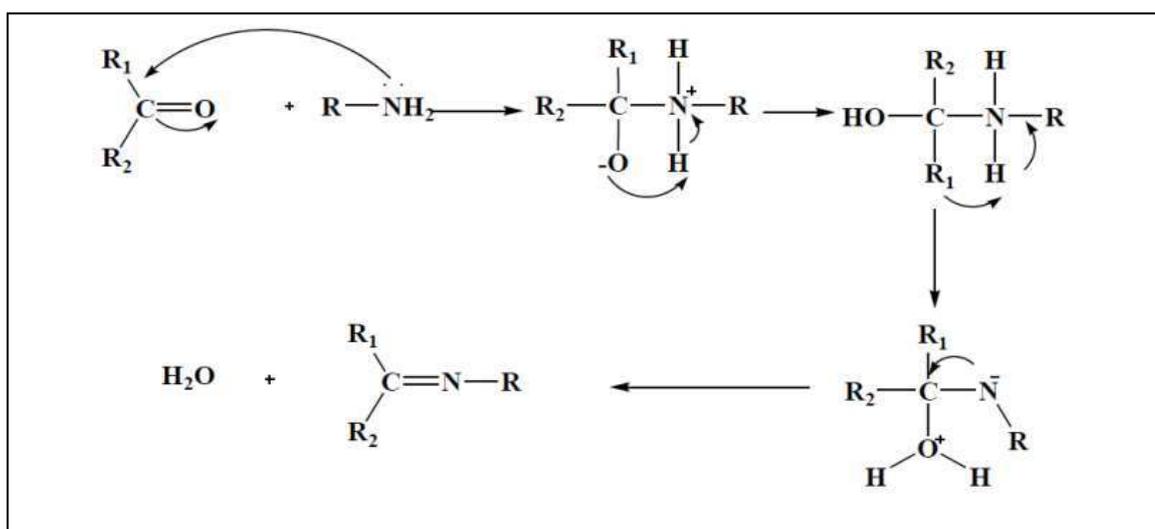


Figure I.5 : Réaction de formation d'une base de Schiff.

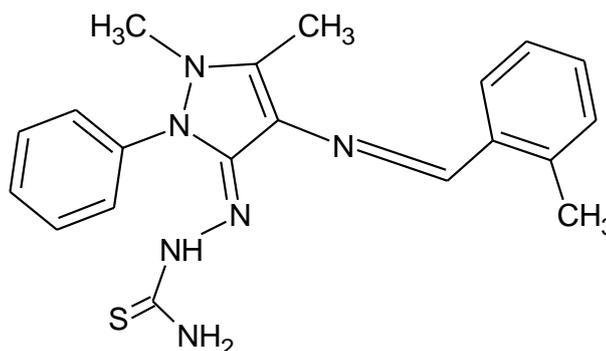
La base de schiff a certaines applications, notamment :

- L'oxydation catalytique des hydrocarbures qui est différenciée selon la nature de la fonction chimique des composés organiques, telle que l'oxydation des alcools, la carboxylation des halogénures, l'oxydation des amines primaires, des phénols et des hydrocarbures [39].
- Des travaux récents ont montré que les bases de Schiff polydentées présentent généralement des activités biologiques très intéressantes. Elles sont utilisées par exemple comme agents antifongiques et antiviraux [40].
- Les bases de Schiff sont également impliquées dans le combat contre la corrosion (inhibiteurs). L'activité d'inhibition est attribuée à la fonction azométhine ($C = N$) par le biais des doublets électroniques qui assurent le ralentissement de la vitesse de corrosion. Ces produits ont la particularité d'être flexibles et de pouvoir modifier systématiquement leur structure. ils constituent les principales propriétés de choix [41].

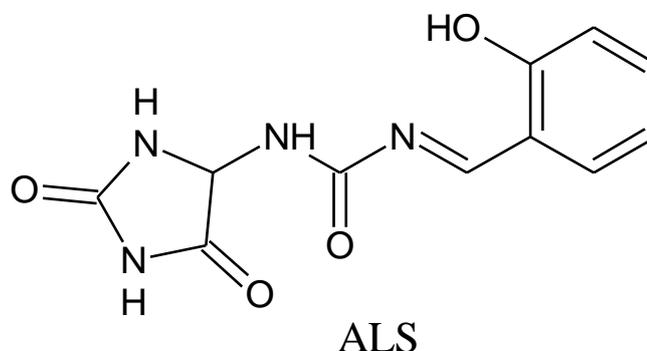
I.5. 2. Etude bibliographique sur les bases de Schiff utilisé dans l'inhibition de corrosion d'acier en milieu acide

Il existe un grand nombre d'articles et des revues traitant l'utilisation des composés organiques à base de Schiff comme inhibiteur contre la corrosion de l'acier en milieu acide. Dans ce travail, nous aborderons brièvement certains d'entre eux.

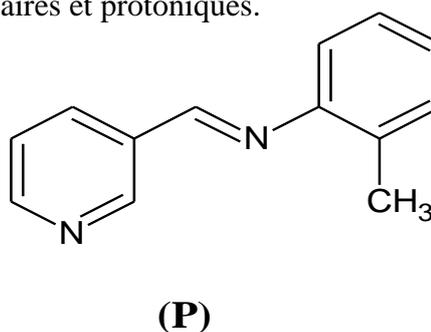
Al-Amiery et col [42] ont étudié l'efficacité d'une base de Schiff dérivée de la 4 amino antipyrine, à savoir le 2-(1,5-diméthyl-4-(2-méthyl benzylidène) amino)-2-phényl-1H-pyrazol-3(2H)-ylidène) hydrazine carbothioamide, comme inhibiteur de la corrosion de l'acier dans du H_2SO_4 1,0 M, a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), polarisation potentiodynamique (PD) et modulation électrochimique fréquente (EFM). Ils ont découvert que le composé est un inhibiteur efficace contre la corrosion de l'acier car il a montré une efficacité d'inhibition maximale de 93 % et que leur adsorption a été soumis au modèle d'adsorption de Langmuir. Les micrographies SEM ont montré que les molécules d'inhibiteur forment un film protecteur sur la surface de l'acier.



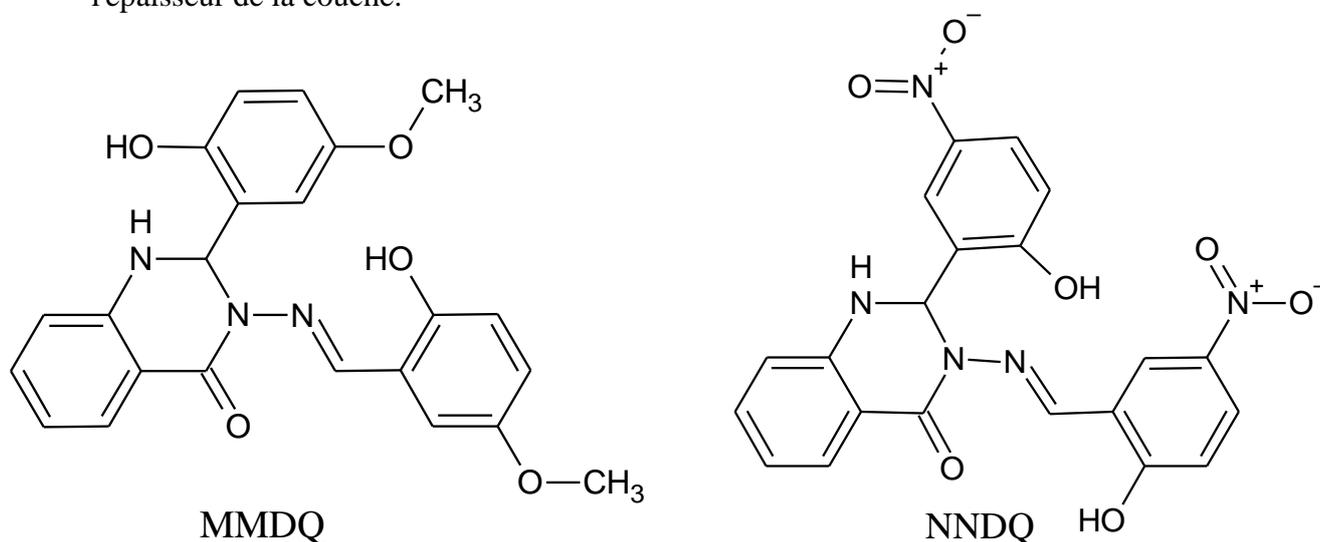
L'effet de la température et de la concentration sur l'inhibition de la corrosion acide de l'acier a été étudié pour une base de Schiff nouvellement synthétisée, à savoir 1-(2-hydroxybenzylidène)-3-(2,5-dioxoimidazolidin-4-yl) urée (ALS) en utilisant l'impédance électrochimique (EIS), la polarisation potentiodynamique, la polarisation linéaire (LPR) et l'étude de la chimie quantique. Cette étude a été réalisée par A. Ali Gürten et col [43]. Les résultats obtenus ont montré que dans la plage de température comprise entre 293 K et 323 K, l'activité inhibitrice du composé inhibiteur augmentait avec l'augmentation de la concentration et diminuait avec l'augmentation de la température. Il a également été constaté que l'inhibiteur d'ALS est un inhibiteur mixte et s'adsorbe à la surface du métal, suivant le modèle de Langmuir. Grâce à l'étude quantique DFT, il a été constaté que le don d'électrons de HOMO et l'acceptation d'électrons à LUMO pour l'inhibiteur ALS se produisent principalement via le cycle phényle.



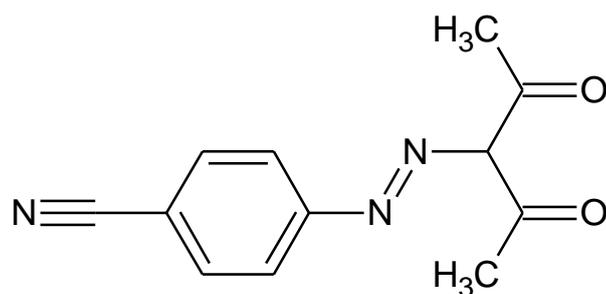
La (E)-2-méthyl-N-((pyridin-3yl) méthylène) benzénamine (P) a été synthétisée par H. Elmsellem et col [44]. Ils ont également étudié l'activité inhibitrice de cette molécule contre la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1 M en utilisant la méthode de perte de masse et des méthodes électrochimiques, en complément de l'étude quantique par DFT. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et l'augmentation du temps d'immersion, mais pour le temps après une période, elle est devenue presque constante. Les courbes de polarisation à 1 M HCl indiquent que (P) se comporte comme un inhibiteur de type cathodique en inhibant la réaction de dégagement d'hydrogène cathodique. S'appuyant sur les résultats de la DFT, ils ont découvert que la capacité protectrice des bases de Schiff (P) peut être attribuée à leurs structures moléculaires et protoniques.



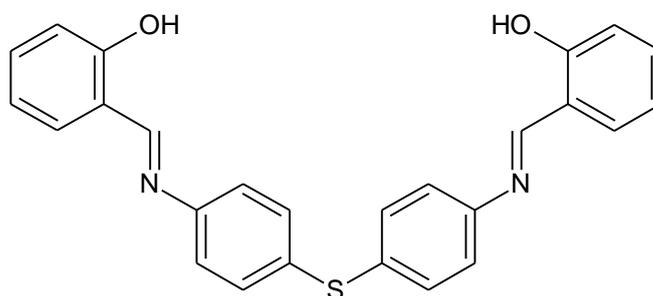
A température ambiante, l'effet inhibitrice de deux bases de Schiff, la 3-(5-méthoxy-2-hydroxybenzylidèneamino)-2-(5-méthoxy-2-hydroxyphényl)-2,3-dihydroquinazoline-4(1H)-one (MMDQ), et 3-(5-nitro-2-hydroxybenzylidèneamino)-2-(5-nitro-2-hydroxyphényl)-2,3 dihydroquinazoline-4(1H)-one (NNDQ) a été étudié par G Khan et col [45] sur la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1 M à l'aide de la méthode de perte de masse, polarisation potentiodynamique et de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus impliquent que l'adsorption des molécules inhibitrices sur l'électrode en acier doux est responsable de l'inhibition de la corrosion par les bases de Schiff étudiées. S'appuyant sur les images de microscopie électronique à balayage (MEB), ils ont confirmé l'adsorption du composé synthétisé à la surface du métal. D'autre part, ils ont attribué la diminution de la capacité du condensateur à une diminution du constant diélectrique local et/ou à une augmentation de l'épaisseur de la couche.



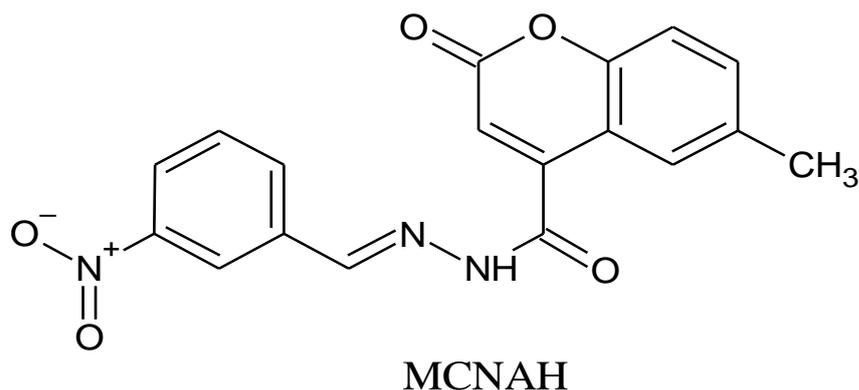
L.Boucherit et col [46] ont étudié l'action synergique entre l'ion d'iode et la base de Schiff appelée 3-(4-cyano phenylazo)-2,4-pentanedione (L) en utilisant des méthodes expérimentales (polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique) et une méthode quantique représentée par simulation de Monte Carlo. Ils ont observé que l'activité inhibitrice contre la corrosion d'acier dans un milieu acide HCl 1 M était augmentée après l'ajout d'iodure de potassium (KI) aux molécules inhibitrices L. Tandis que les valeurs du coefficient de synergie (S_θ) sont supérieures à l'unité dans tous les cas. L'énergie d'adsorption calculée par simulation de monte-carlo des inhibiteurs testés est dans l'ordre suivant $(L + I^-) > L > I^-$. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux.

**L**

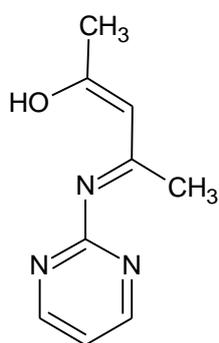
Dans un environnement à la fois hydrodynamique et stagnant, l'effet inhibiteur d'une nouvelle base de Schiff, à savoir la 4,4'-thio bis{N-[(E)-phénol-3-ylméthylidène]aniline} (SB), sur la corrosion de l'acier doux (MS) dans une solution de HCl 1M a été étudié par R.A Rikkouh et col [47]. Dans leur étude, ils ont utilisé la méthode de perte de masse polarisation, potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique. Ils ont considéré que la base de Schiff (SB) était un bon inhibiteur de la corrosion d'acier dans du HCl 1M et que l'inhibition croissait avec la concentration de l'inhibiteur. Alors que lorsque la vitesse de rotation est augmentée, une diminution du taux de corrosion est observée. En plus de l'adsorption des molécules d'inhibiteur de la surface d'acier, par une contrainte de cisaillement induite hydrodynamiquement.

**SB**

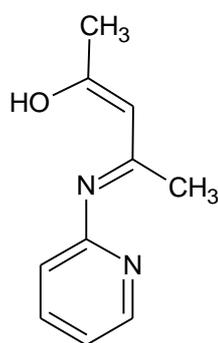
DS. Zinad et col [48] ont synthétisé un nouveau dérivé de la coumarine est appelé 2-(6-methyl coumarin-4-yl)-N'-(3-nitro benzylidène) acetohyrazide (MCNAH), puis ont étudié son activité inhibitrice contre la corrosion d'acier en milieu HCl 1 M à différentes températures (303, 313, 323 et 333 K) en utilisant la méthode de perte de masse et calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats ont clairement montré que le MCNAH est un très bon inhibiteur de corrosion pour l'acier doux dans un milieu corrosif. Leur efficacité d'inhibition croît avec la concentration de l'inhibiteur jusqu'à atteindre une efficacité inhibitrice maximale de 95,1% à 0,5 mM. De plus, les résultats obtenus à partir des calculs DFT sont en accord avec les résultats expérimentaux.



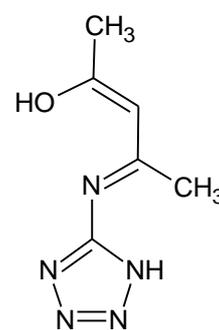
S. Alaoui Mrani et Col [49] ont synthétisé trois bases de Schiff CE4, CE5 et CE20, puis ils ont comparées entre eux dans l'efficacité inhibitrice contre la corrosion d'acier doux en milieu HCl (1 M), en utilisant la méthode gravimétrique, stationnaire et transitoire, et des calculs de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Ils ont constaté que l'efficacité des dérivés de base de Schiff de Schiff étudiés était classée : CE20 > CE4 > CE5. Alors que les résultats obtenus à partir d'études de chimie quantique sont en bon accord entre les paramètres de chimie quantique et les efficacités d'inhibition expérimentales.



CE4

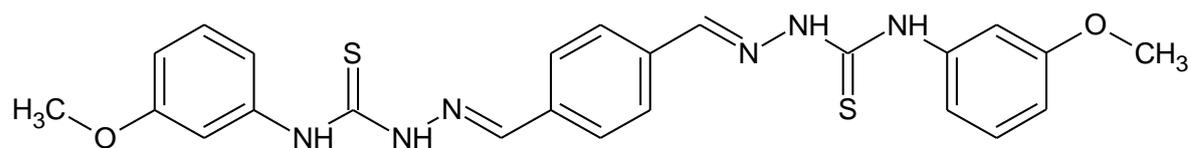


CE5



CE20

L'effet inhibitrice d'un base de Schiff (PMBMH: 2,20-(1,4-phenylene bis(methanylylidene) bis(N-(3-methoxyphenyl) hydrazinecarbothioamide) sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M a été étudié par B. Sami Mahdi et col [50] en utilisant la méthode de perte de masse ,les méthodes électrochimiques (PPD et EIS) et la théorie fonctionnel de la densité (DFT). Les résultats ont montré que pouvoir optimum d'inhibiteur PMBMH est égale 95%. Ainsi que l'adsorption de cet inhibiteur obéit l'isotherme de Langmuir. En d'autre parte, les résultats expérimentaux et les résultats théoriques de cette étude sont en bon accord.



PMBMH

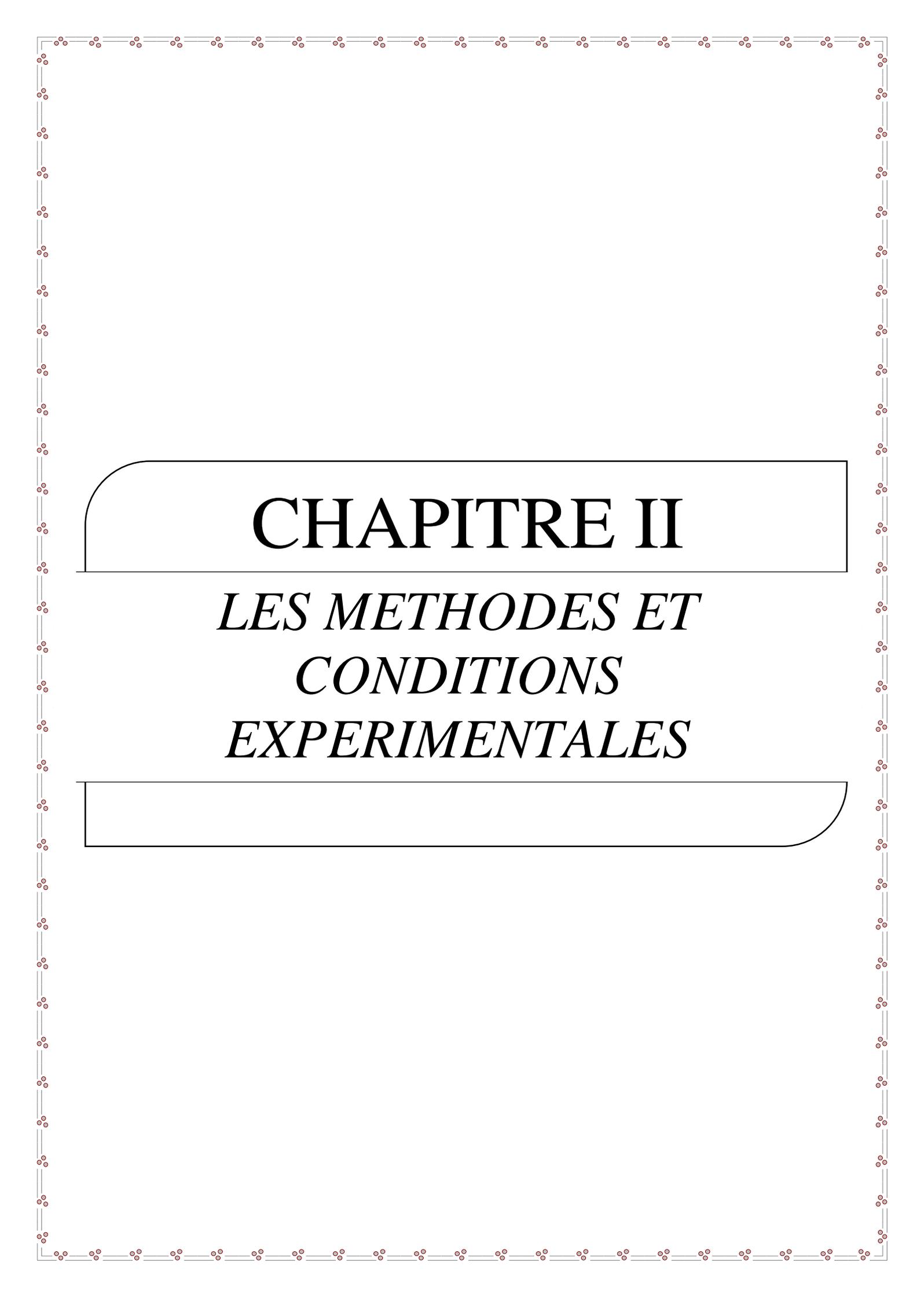
Références bibliographiques

- [1] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, France., vol. (TM volume 12). 1993.
- [2] “ISO 8044: Corrosion des métaux et alliages — Termes principaux et définitions. Norme internationale, 1999. numéro de référence ISO 8044 1999 (E/F/R), Genève, Suisse.”
- [3] I. Benmahammed, “Etude électrochimique et quantique des propriétés inhibitrices de nouveaux composés hétérocycliques pour l’acier en milieu agressif,” thèse doctorat, sétif 1, 2019.
- [4] J. Benard, A. Michel, Métallurgie Générale, Ed. Masson, Paris, (1991).
- [5] M. Raupach, “Chloride-induced macrocell corrosion of steel in concrete—theoretical background and practical consequences,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 10, no. 5, Art. no. 5, 1996.
- [6] B. Elsener, “Macrocell corrosion of steel in concrete – implications for corrosion monitoring,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 24, no. 1, Art. no. 1, Feb. 2002, doi: 10.1016/S0958-9465(01)00027-0.
- [7] C. Andrade, I. R. Maribona, S. Feliu, J. A. González, et S. Feliu, “The effect of macrocells between active and passive areas of steel reinforcements,” *Corros. Sci.*, vol. 33, no. 2, pp. 237–249, Feb. 1992, doi: 10.1016/0010-938X(92)90148-V.
- [8] H. Faiz, “Étude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers: nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel,” thèse doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [9] J. BRIANT, Phénomènes d’interface. Agents de surface: principes et modes d’action. Editions Technip, 1989.
- [10] H. Faiz, “Étude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers: nouvelles stratégies de protection des aciers du patrimoine culturel,” thèse doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [11] “Tuutti, Corrosion of steel in concrete, CBI Research Report n°4.82, Swedish Cement and Concrete, Research Institute, Stockholm, Sweden, 1982.”
- [12] “AUDISIO, S., MAZILLE, H., SINICKI, C., Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), Centre d’actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, 1984.”
- [13] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, France., vol. (TM volume 12). 1993.

- [14] F. Constantin, "Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement," thèse doctorat, INSA de Lyon ; Université de Pitești-Roumanie, 2011.
- [15] "Nace Glossary of Corrosion Terms, *Materials Protection*, 4,79,(1965)."
- [16] E. J. Corey et D. J. Beames, "Method for the protection of lactones and esters against nucleophilic attack," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 17, pp. 5829–5831, 1973.
- [17] G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)*, Hermès Science Publications, Paris, (2002) p. 245.
- [18] I. L. Rozenfeld, *Corrosion inhibitors*. New York : McGraw-Hill, 1981.
- [19] M. Koudelka, J. Sanchez, et J. Augustyński, "On the Nature of Surface Films Formed on Iron in Aggressive and Inhibiting Polyphosphate Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 6, Art. no. 6, Jun. 1982, doi: 10.1149/1.2124084.
- [20] G. H. Nancollas, "Phosphate precipitation in corrosion protection: Reaction mechanisms," *Corrosion*, vol. 39, no. 3, Art. no. 3, 1983.
- [21] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, et F. Bentiss, "Observing a frozen ferromagnetic moment at the ferromagnet/antiferromagnet interface of an exchange bias system," *Pat. Wo*, vol. 10179, 2002.
- [22] "L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London,(1962) 147."
- [23] N. Hackerman et A. C. Makrides, "Action of polar organic inhibitors in acid dissolution of metals," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 46, no. 3, pp. 523–527, 1954.
- [24] P. Lorbeer et W. J. Lorenz, "The kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen," *Electrochimica Acta*, vol. 25, no. 4, Art. no. 4, 1980.
- [25] F. Mansfeld, M. W. Kendig, et W. J. Lorenz, "Corrosion inhibition in neutral, aerated media," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, no. 2, Art. no. 2, 1985.
- [26] F. H. Karman, I. Felhösi, E. Kalman, I. Cserny, and L. Kövér, "The role of oxide layer formation during corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media," *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 1–2, Art. no. 1–2, 1998.
- [27] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, et M. Keddam, "Corrosion inhibition study of a carbon steel in neutral chloride solutions by impedance techniques," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, no. 4, Art. no. 4, 1983.
- [28] "R.H. Hausler, Proc. 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ.Ferrara, 1985."

- [29] M. Lagrenee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, and F. Bentiss, "Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3, 5-bis (4-methylthiophenyl)-4H-1, 2, 4-triazole on mild steel corrosion in acidic media," *Corros. Sci.*, vol. 44, no. 3, pp. 573–588, 2002.
- [30] I. L. Rozenfeld, *Corrosion inhibitors*. New York : McGraw-Hill, 1981.
- [31] M. J. Incorvio and S. Contarini, "X-ray photoelectron spectroscopic studies of metal/inhibitor systems: structure and bonding at the iron/amine interface," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 9, Art. no. 9, 1989.
- [32] F. M. Donahue and K. Nobe, "Theory of organic corrosion inhibitors: adsorption and linear free energy relationships," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, no. 9, Art. no. 9, 1965.
- [33] "U.I. Augustinsky, structure of organic compound in corrosion inhibition. Conférences «Corrosion 89 », New-Orléans, papier 134, 1989."
- [34] "N. Hackerman, E.M. McCafferty, Proc.5th International congress on metal corrosion, Tokyo, 1972."
- [35] C. Fiaud, S. Bensarsa, I. D. des Aulnois, et M. Tzinmann, "Inhibiting properties of phosphines against zinc corrosion in acidic media," *Br. Corros. J.*, vol. 22, no. 2, Art. no. 2, 1987.
- [36] F. M. Donahue et K. Nobe, "Theory of organic corrosion inhibitors: adsorption and linear free energy relationships," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, no. 9, p. 886, 1965.
- [37] M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin, L. Gengembre, et F. Bentiss, "Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium," *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 485–505, 2005.
- [38] K. Mokhnache, A. Karbab, et N. Charef, "SCHIFF BASES: CLASSIFICATION AND APPLICATIONS," *Moroc. J. Heterocycl. Chem.*, vol. 19, no. 4, Art. no. 4, 2020.
- [39] D. COMMEREUC, "Catalyse de coordination-Partie 2," 2003.
- [40] S. Kumar, D. N. Dhar, et P. N. Saxena, "Applications of metal complexes of Schiff bases-A review," 2009.
- [41] G. Boisier, "Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement: applications aux couches d'anodisation colmatées," PhD Thesis, 2008.
- [42] A. A. Al-Amiery, A. A. H. Kadhum, A. Kadhum, A. B. Mohamad, C. K. How, et S. Junaedi, "Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid solution by new Schiff base," *Materials*, vol. 7, no. 2, Art. no. 2, 2014.

- [43] A. A. Gürten, H. Keleş, E. Bayol, et F. Kandemirli, “The effect of temperature and concentration on the inhibition of acid corrosion of carbon steel by newly synthesized Schiff base,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 27, pp. 68–78, 2015.
- [44] H. Elmsellem, A. Aouniti, Y. Toubi, et H. Steli., “Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by new synthesized Schiff Base,” *Pharma Chem*, vol. 7, no. 7, pp. 353–364, 2015.
- [45] G. Khan, WJ. Basirun, SN. Kazi, et P. Ahmed ., “Electrochemical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by Quinazoline Schiff base compounds in hydrochloric acid solution,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 502, pp. 134–145, 2017.
- [46] L. Boucherit, M. Al-Noaimi, D. Daoud, T. Douadi, N. Chafai, et S. Chafaa, “Synthesis, characterization and the inhibition activity of 3-(4-cyanophenylazo)-2, 4-pentanedione (L) on the corrosion of carbon steel, synergistic effect with other halide ions in 0.5 M H₂SO₄,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1177, pp. 371–380, 2019.
- [47] R. A. Rikkouh, T. Douadi, H. Hamani, M. Al-Noaimi, et S. Chafaa, “Inhibition effect of 4, 4'-thio bis $\{N-[(E)\text{-phenol-3-ylmethylidene}] \text{ aniline}\}$ on the corrosion of mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 13, pp. 1454–1479, 2020.
- [48] D. S. Zinad, M. Hanoon, et RD. Salim ., “A new synthesized coumarin-derived Schiff base as a corrosion inhibitor of mild steel surface in HCl medium: gravimetric and DFT studies,” *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 9, no. 1, Art. no. 1, 2020.
- [49] S. Alaoui Mrani, E Ech-chihbi, et N Arrousseet ., “DFT and electrochemical investigations on the corrosion inhibition of mild steel by novel Schiff’s base derivatives in 1 M HCl solution,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 46, pp. 5691–5707, 2021.
- [50] B. S. Mahdi, M. H. H. Al-Kaabi, L. M. Shaker, A. A. Al-Amiery, W. N. R. W. Isahak, et A. A. H. Kadhum, “Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid environment using terephthaldehyde based on Schiff base: Gravimetric, thermodynamic, and computational studies,” *Molecules*, vol. 27, no. 15, p. 4857, 2022.



CHAPITRE II

LES METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, la description des méthodes expérimentales, électrochimiques, analytiques et d'étude théorique utilisées dans cette étude sont présentées. En premier temps, la description des matériaux, de l'électrolyte et des matériels utilisés permettent d'établir une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Ensuite, une présentation des techniques électrochimiques et de perdre de masse est faite, afin de faire apparaître leur intérêt à l'étude des inhibiteurs. En plus, les résultats des techniques électrochimiques et de perdre de masse sont complétés par des informations fournies par les méthodes d'analyse de surface d'acier utilisé. Enfin, les méthodes d'étude théorique sont présentées en exposant leur importance dans l'étude du mécanisme d'inhibition.

Le matériau utilisé dans cette étude est l'acier doux XC 48. Alors que la pièce a été prise d'une entreprise Algérienne des Moules et Outillages, Spa, AL-MOULES, la zone industrielle Sétif .La composition chimique de ce métal est présentée dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier doux XC48 en % massique

Elément	C	S	Si	Mn	P	Fe
(%) massique	0,5	0,03	0,38	0,7	0,035	98,355

La concentration en acide chlorhydrique est tenue à 1 M préparée à partir de la solution commerciale d'acide chlorhydrique concentré 37% en poids (E. Merck) en utilisant de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs est comprise entre 5×10^{-5} – 5×10^{-3} M pour **BS₁** et de 5×10^{-5} – $2,5 \times 10^{-3}$ M pour **BS₂**.

Alors que les composés **BS₁** et **BS₂** ont été dissous dans un mélange constitué de diméthylformaldéhyde (DMF) + acide chlorhydrique (1% DMF, HCl 1 M), qui est dans ce cas la solution blanc.

En d'autre part , M. Al-Nuaimi et al, selon les étapes suivantes, ont synthétisé les composés **BS₁** et **BS₂** (**Figure II.1**) [1].

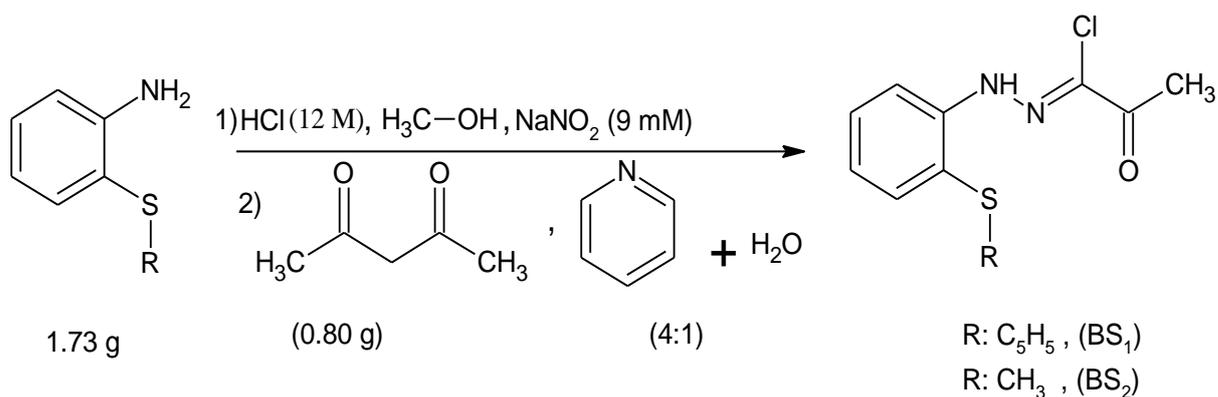


Figure II.1 : Synthèse des composés étudiés BS₁ et BS₂

- **Caractérisation des composés**

Composé BS₁

Point fusion: 100–102 °C.

Données FT-IR : (KBr, cm^{-1}): $\nu_{N=N} = 1490$, $\nu_{C=N} = 1568$, $\nu_{C=O} = 1686$, $\nu_{N-H} = 3276$.

¹H NMR (CDCl₃) : δ 9,44 (s, 1H, NH); 7,65 (m, 2H, H1, H4); 7,51 (t, 1H, H3);

7,26 (m, 2H, Ph); 7,13 (m, 3H, Ph); 7,09 (t, 1H, H2); 2,67 (s, 3H, COCH₃).

¹³C NMR (CDCl₃): δ 188,2 (COCH₃), 25,34 (COCH₃). C₁₅H₁₃ClN₂OS.

- Trouvée : C 59,16; H 4,33; N 9,20; S 10,41% .

- Calculée : C 59,11; H 4,30; N 9,19; S 10,52% .

Composé BS₂

Point fusion = 98–100 °C.

Données FT-IR : (KBr, cm^{-1}) : $\nu_{C=N} = 1579$, $\nu_{C=O} = 1682$, $\nu_{N-H} = 3246$.

¹H NMR (CDCl₃): δ 9,72 (s, 1H, NH); 7,66 (m, 2H, H2, H3); 7,38 (t, 1H, H4); 7,04 (t, 1H, H1);

2,61 (s, 3H, COCH₃); 1,26 (t, 3H, PhCH₃).

¹³C NMR (CDCl₃): : δ 187,2 (COCH₃) ; 30,52 (COCH₃) ; 26,36 (PhCH₃). C₁₀H₁₁ClN₂OS.

- Trouvée : C 49,26; H 4,55; N 11,49; S 13,11%.

- Calculée : C 49,48; H 4,57; N 11,54; S 13,21%. [1].

II.1. Méthodes expérimentales

II.1.1. Mesures de perte de masse (gravimétrie)

Cette méthode est relativement facile à utiliser et préférée aux autres car elle ne nécessite pas d'équipement avancé par rapport aux autres méthodes [2], elle ne nécessite qu'une balance électronique. Parmi ses inconvénients, il ne donne pas d'informations sur le mécanisme d'interaction qui se produit. Elle consiste à exposer des échantillons de surface *S* dans un milieu

corrosif maintenue à température constante pendant un temps déterminé t , et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

Dans notre étude, la méthode de perte de masse a été utilisée pour étudier l'effet de la concentration des inhibiteurs sur l'efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.

Une série d'échantillons cylindrique d'acier doux de dimensions $3\text{ cm} \times 0,5\text{ cm}$ ont été successivement abrasés par des papiers d'émeri de grades différents (400, 800, 1500, 2000), lavés avec l'eau distillée, puis nettoyés avec l'acétone. Après une première pesée avec une balance à haute sensibilité (10^{-4}), ces échantillons ont été placés en position inclinée dans 20 ml de blanc (1% DMF+ HCl 1M), sans ou avec différentes concentrations des inhibiteurs étudiés, à 25 °C dans un environnement aéré . Après 24 h d'immersion, nous avons enlevé les échantillons, puis lavé avec l'eau distillée, séché et pesé à la deuxième fois. La vitesse de corrosion ($V_{\text{corr},G}$), l'efficacité d'inhibition EI_G (%) et le taux de couverture de surface (θ) ont été calculés à partir des équations suivantes [2], [3] :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S t} = \frac{m_1 - m_2}{S t} \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

$$\theta = \frac{V_{\text{corr}}^{\circ} - V_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}^{\circ}} \dots\dots\dots(\text{II.2})$$

$$EI_g(\%) = \frac{V_{\text{corr}}^{\circ} - V_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}^{\circ}} \times 100 \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Où Δm est la perte de poids moyenne (mg), S est la surface de l'échantillon (cm^2), t est le temps d'immersion (h), V_{corr}° et V_{corr} représentent respectivement les vitesses de corrosion de l'acier après 24h d'immersion en absence et en présence des inhibiteurs testés.

II.1.2. Mesures électrochimique

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat PGZ301, à savoir qu'elles ont été effectuées dans une cellule électrochimique traditionnelle à trois électrodes : comprenant un spécimen d'acier doux comme électrode de travail (E_T) avec une surface de $0,2\text{ cm}^2$, l'électrode de carbone ($5,4\text{ cm}^2$) comme contre électrode (C_E) et une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence (E_R). (**Figure II.2**)

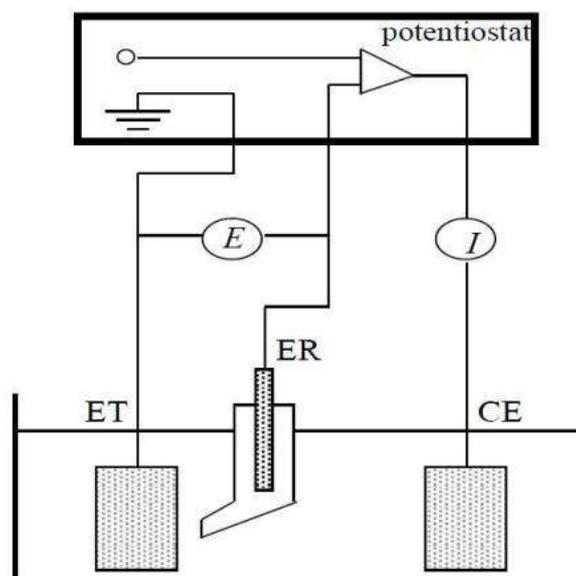


Figure II.2 : Le dispositif utilisé dans la mesure électrochimique

II.1.2.1. Chronopotentiométrie

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation,... etc [4], [5]. elle permet également de calculer le potentiel en circuit ouvert, ce qui est particulièrement important pour la méthode d'impédance électrochimique. Le potentiel en circuit ouvert (*PCO*) est le potentiel d'équilibre du métal en l'absence de toute connexion électrique au métal. La mesure de le *PCO* en fonction du temps implique la mesure de l'évolution de la différence de potentiel entre les électrodes (électrode de travail (E_T) et électrode de référence (E_R)) immergées dans l'électrolyte à courant net nul, en fonction du temps. Il s'agit généralement de la première étape des mesures de corrosion et elle est utilisée afin de laisser suffisamment de temps pour que le *PCO* se stabilise et atteigne l'état d'équilibre. Le *PCO* dépend de nombreux facteurs, dont le matériau de l'électrode de travail, la température, la composition et le pH de l'électrolyte et l'hydrodynamique [6].

Dans la présente étude, nous avons mesuré l'*PCO* pendant 30 minutes en absence et en présence d'inhibiteur pour atteindre un niveau stable, avant de commencer toutes les expériences électrochimiques.

II.1.2.2. Polarisation potentiodynamique

La mesure de la polarisation potentiodynamique (*PPD*) est l'une des méthodes électrochimiques à courant continu (DC) les plus couramment utilisées pour mesurer la corrosion. Dans les mesures de la polarisation potentiodynamique, une large gamme de

potentiels est appliquée à l'électrode de test, ce qui provoque une réaction d'oxydation ou de réduction à la surface du métal (selon la direction de la polarisation) et génère un courant adéquat. La présentation du potentiel en fonction de la densité de courant (i) (ou $\log i$) pour chaque point mesuré permet d'obtenir la courbe de polarisation [7]. La méthode d'extrapolation de Tafel pour les courbes de polarisation, présentée à la **Figure II.3**, peut être utilisée pour obtenir la densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et les pentes anodique (β_a) et cathodique (β_c). Pour obtenir une précision acceptable, les lignes extrapolées doivent être appliquées à $\pm 50 \text{ mV}$ de l' E_{corr} . Cependant, il convient de noter que les résultats expérimentaux ne présentent pas toujours un profil de Tafel en raison de facteurs tels que la diffusion de l'agent réducteur, etc. Par conséquent, la méthode d'extrapolation de Tafel n'est applicable que lorsque les courbes expérimentales présentent au moins une branche linéaire sur au moins une décennie de densité de courant [8].

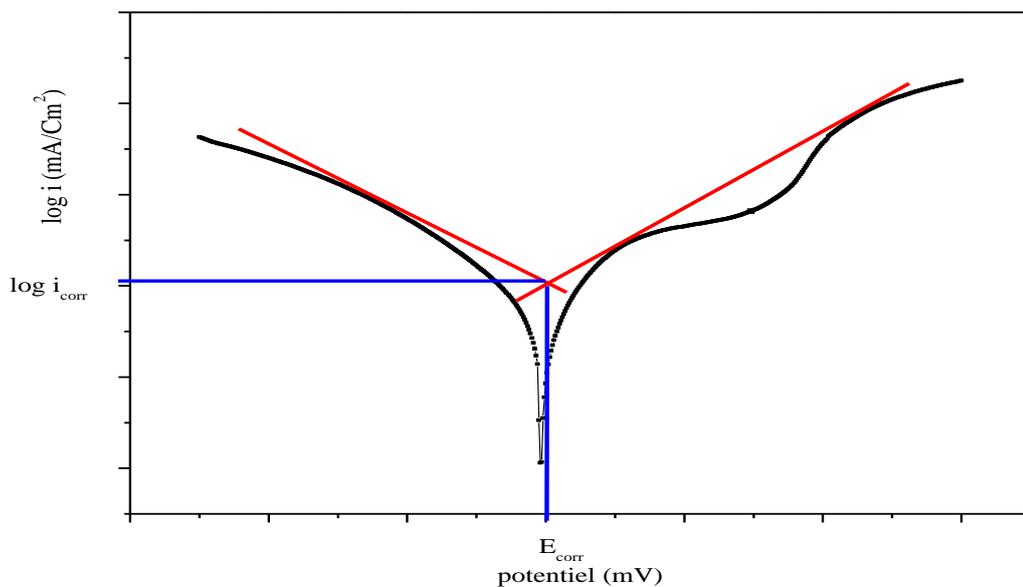


Figure II.3 : extrapolation de Tafel

Dans cette thèse, les courbes de polarisation potentiodynamique ont été mesurées à différentes concentrations et températures. Les branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement à partir de -750 mV/ECS à -200 mV/ECS avec une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV/s}$. Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}) et des potentiels de corrosion (E_{corr}) ont été déterminées par extrapolation du Tafel. L'efficacité d'inhibition IE_p (%) a été déterminée à partir de la densité de courant de corrosion en utilisant la formule suivante :

$$IE_P(\%) = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}}{i_{corr}^{\circ}} \dots\dots\dots(II.4)$$

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

II.1.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire (transitoire) qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. Elle permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [9].

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) de quelques dizaines de *mV* d'amplitude crête à crête superposée à la tension continue de polarisation et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la réponse en courant (inversement le signal d'entrée peut être le courant, et le signal de réponse, le potentiel). Lors de la mesure, l'état moyen du système doit être stationnaire (**Figure II.4**) [10], [11].

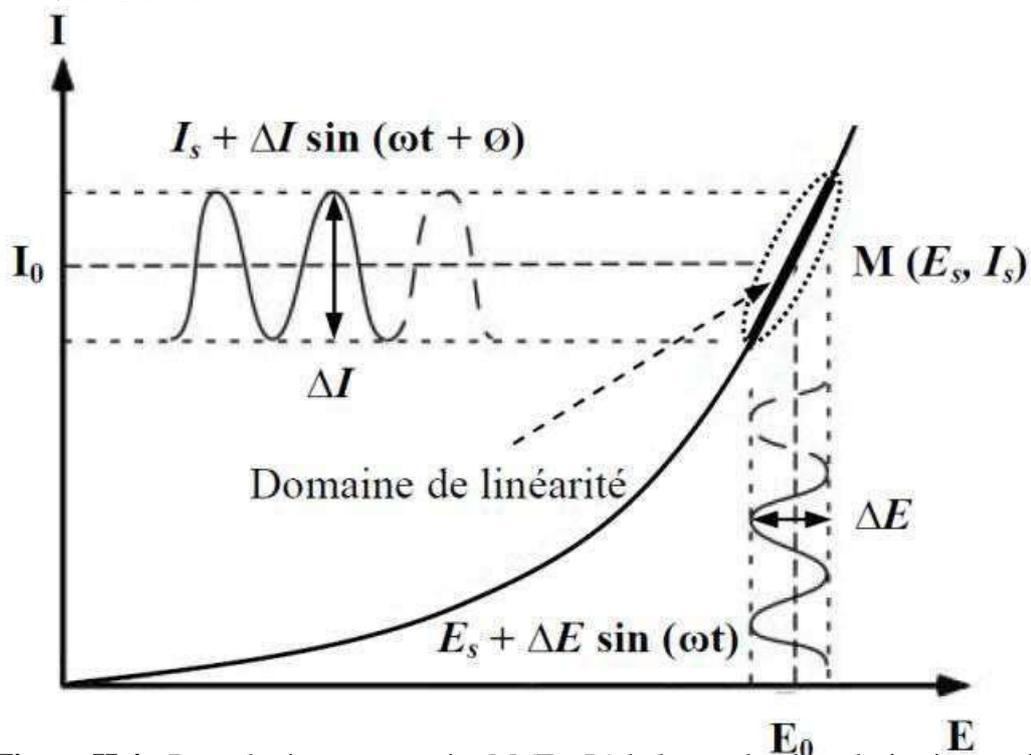


Figure II.4 : Perturbation en un point $M (E_s, I_s)$ de la courbe de polarisation stationnaire d'un système électrochimique non linéaire

Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation suivante :

$$E(t) = E_S + \Delta E \sin(\omega t) \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

Où $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

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

$$I(t) = I_S + \Delta I \sin(\omega t) \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

En calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe [12]:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t + \varphi))} = |Z| \exp(j\varphi) \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \dots\dots\dots(\text{II.8})$$

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

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

$$\text{Où } Z_r = |Z| \cos \varphi \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

$$Z_j = |Z| \sin \varphi \dots\dots\dots(\text{II.12})$$

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [13]. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

A. Représentations des diagrammes d'impédance

L'impédance électrochimique peut être représentée de deux manières différentes [14], [15]. Dans la représentation de Nyquist, on reporte la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle. Dans la représentation de Bode, on reporte le module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (**Figure II.5**).

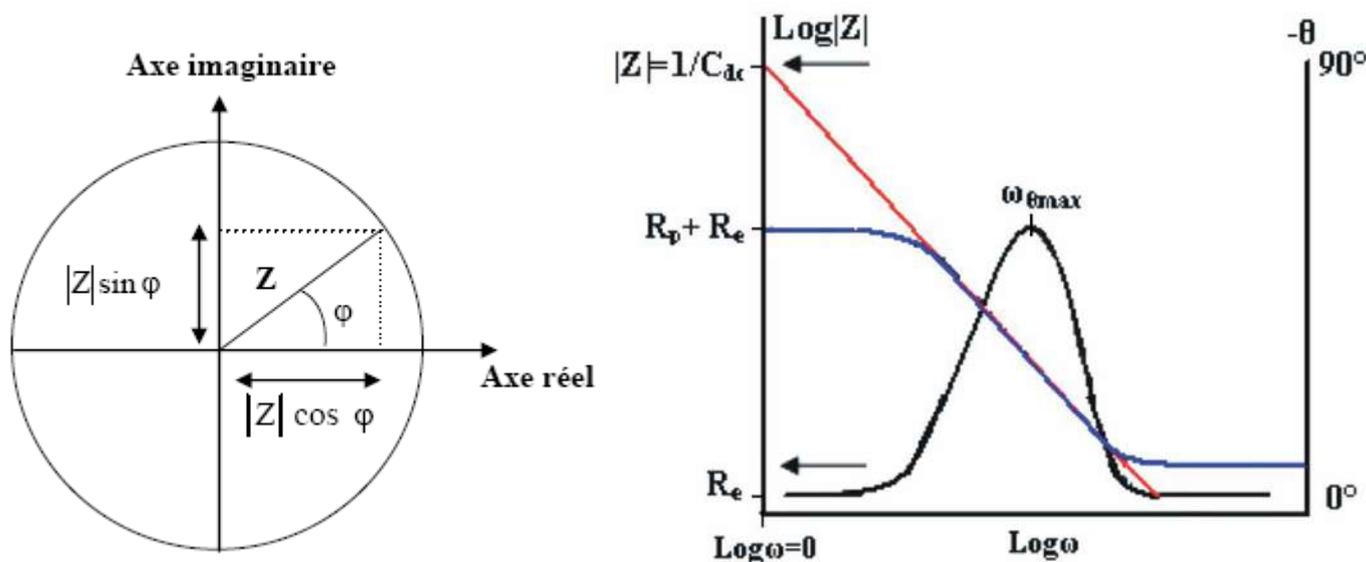


Figure II.5 : Représentation de l'impédance électrochimique : (a) diagramme de Nyquist ,(b) diagramme de Bode

B. formes de diagramme de Nyquist et circuit équivalent

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté C_{dc} ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmutz, Gouy-Chapman et Stern [16] ,[17].

- ✓ Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électro-actives est donc analogue à celui du circuit électrique de la **Figure II.6**, appelé circuit de Randles généralisé. Ce circuit équivalent indique uniquement la présence d'un transfert de charge. elle est constitué de la capacité d'un double couche (C_{dl}) et de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) connectés en parallèle. Tous sont corrélés en série avec la résistance de la solution (R_s).

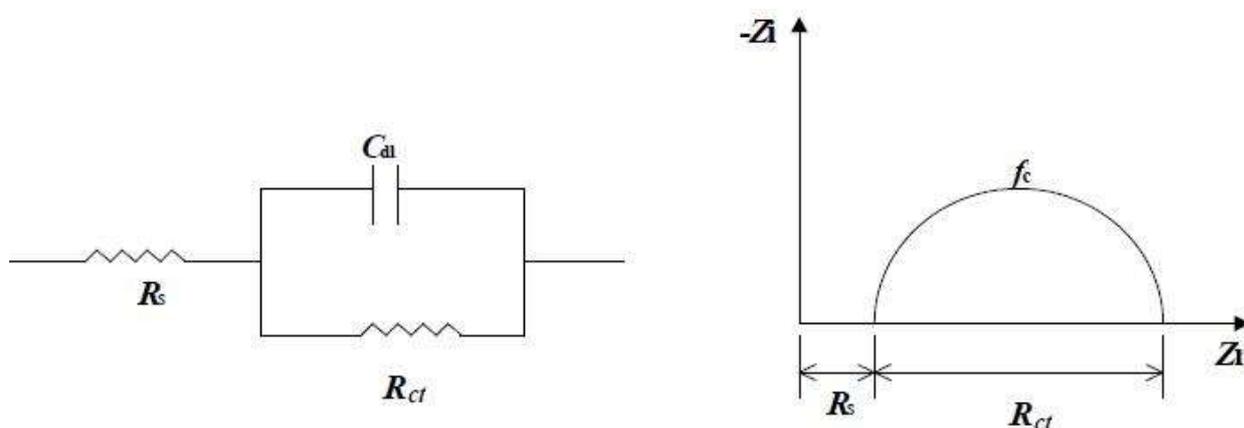


Figure II.6 : diagramme de Nyquist et circuit équivalent correspond au transfert de charge pure.

- ✓ Dans le cas, le diagramme de Nyquist, l'impédance est représentée par une boucle capacitive liée au transfert de charge pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses correspondent à la diffusion pour les basses fréquences (**Figure II.7**) [18], [19]. L'apparition du phénomène de diffusion aux basses fréquences est due au fait que ce phénomène est lent par rapport au transfert de charge. Le circuit illustré à la **Figure II.7** est constitué d'une capacité de double couche (C_{dl}) connecté en parallèle avec une impédance de diffusion (Z_D). Cette dernière est connectée en série avec la résistance de transfert de charge (R_{ct}). Tous ces éléments sont connectés en série avec la résistance de solution (R_s).

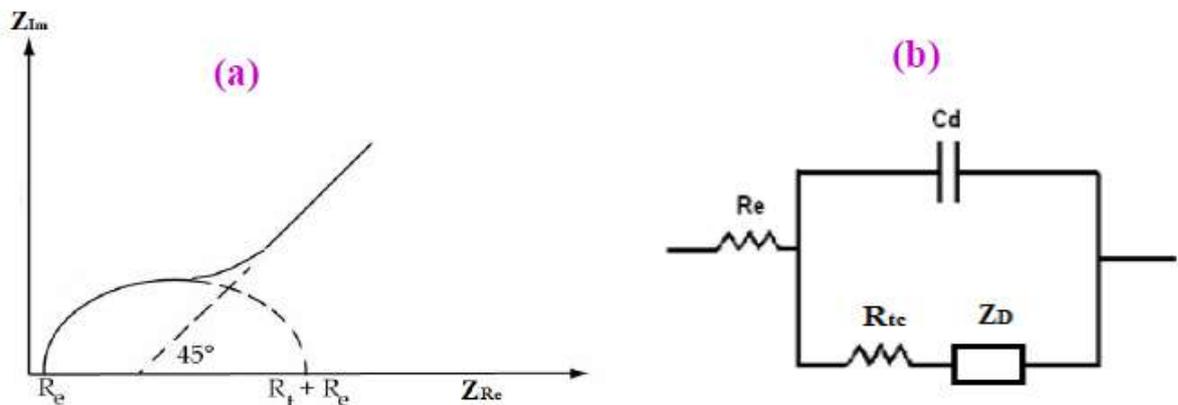


Figure II.7 : diagramme de Nyquist et leur circuit équivalent correspond au transfert de charge avec la diffusion

- ✓ Lorsque le phénomène d'adsorption se produit, les réactifs, les produits de réaction ou les inhibiteurs de corrosion sont attirés vers l'électrode ou forment des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. La présence d'un deuxième circuit dans le diagramme de Nyquist illustré à la **Figure II.8** aux basses fréquences indique que se produit le phénomène d'adsorption. La résistance de transfert de charge est donnée par le rayon observé du cercle à hautes fréquences [20].

Dans cette travail, les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées en balayant l'électrode de travail dans la gamme de fréquences de 100 kHz à 30 mHz avec un potentiel sinusoïdal ayant une amplitude de ± 10 mV. Toutes les études d'impédance électrochimique ont été réalisées à 25 °C. L'efficacité d'inhibition $IE_{EIS}(\%)$ a été déterminée à l'aide de l'équation suivante [21]:

$$IE_{EIS}(\%) = \frac{R_{tc} - R_{tc_{inh}}}{R_{tc}} \times 100 \dots\dots\dots II.13$$

Où R_{tc} et $R_{tc_{inh}}$ sont la résistance de transfert de charge respectivement sans et avec inhibiteur.

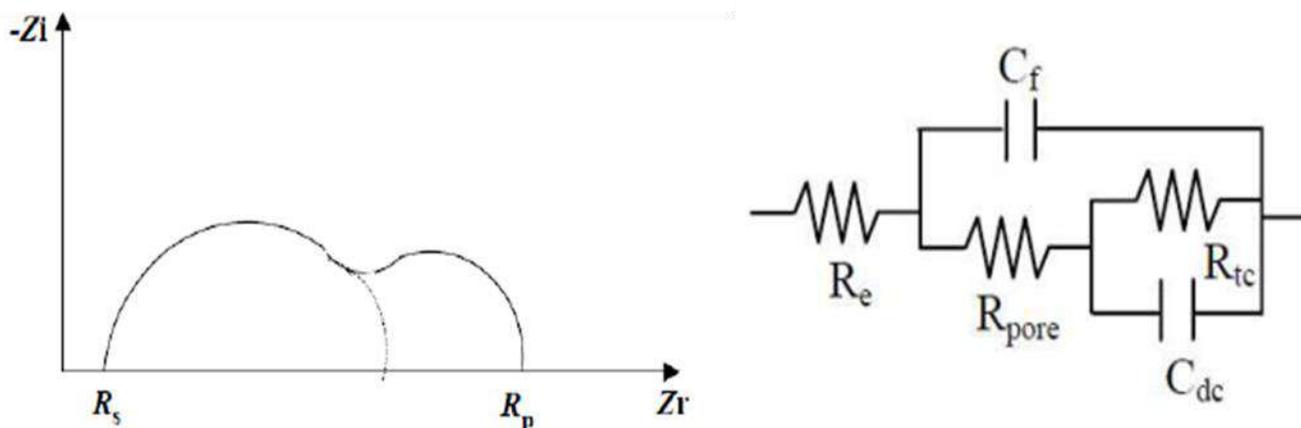


Figure II.8 : Le schéma de Nyquist et son circuit équivalent relatifs au transfère de charge avec l'adsorption (exemple : film de peinture).

II.1.2.4 Technique de voltamétrie cyclique (VC)

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique puissante et populaire couramment employée pour étudier les processus de réduction et d'oxydation des espèces moléculaires [22]. Elle est utilisée pour analyser le comportement de la corrosion et les films passifs formés sur les surfaces des métaux et des alliages de métaux.

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

Le potentiel est balayé linéairement entre un potentiel initial $E_{initial}$ et un potentiel final E_{final} , suivi d'une inversion du balayage du potentiel pour revenir à la valeur initiale du potentiel, comme le montre la **Figure II.9**. La vitesse de balayage peut aller de quelques mV/s à des milliers de mV/s . Le pic de courant anodique (i_{pa}), le pic de courant cathodique (i_{pc}), le potentiel de pic anodique (E_{pa}) et le potentiel de pic cathodique (E_{pc}) peuvent être utilisées pour identifier le coefficient de diffusion des espèces ioniques impliquées [23].

Dans notre étude, les courbes de voltampérométrie cyclique ont été obtenues en l'absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs BS₁ et BS₂ en appliquant un potentiel de -1500 à 1500 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 5 mV/s.

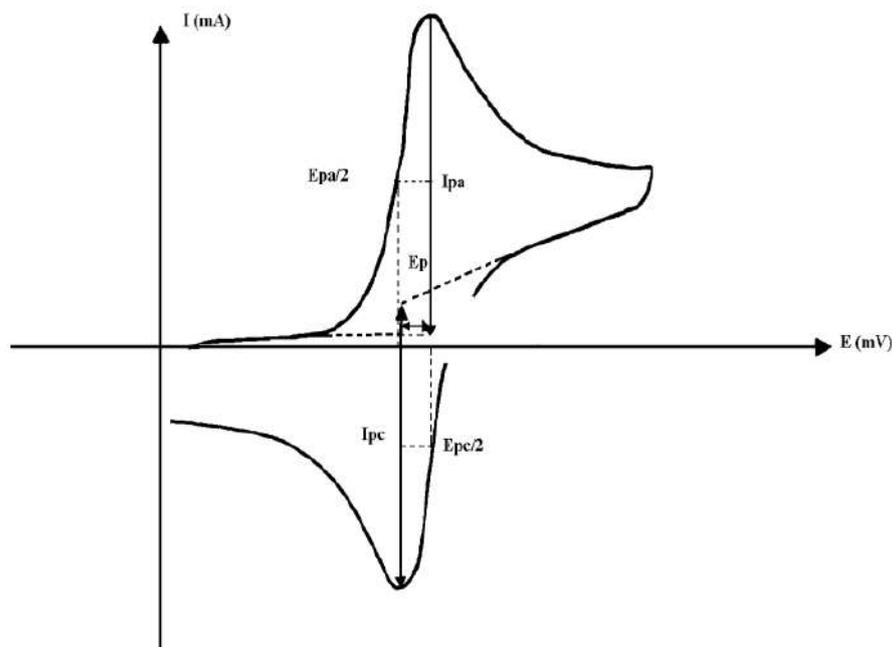


Figure II.9 : Allure de la courbe voltamétrie cyclique

II.1.2.5 .Technique de chronoampérométrie (CA)

Lorsque le potentiel d'une électrode de travail passe d'une valeur à laquelle aucune réaction faradique ne se produit à un potentiel auquel la réaction d'électrode est effectivement à l'état stable, on parle de chronoampérométrie. Dans la chronoampérométrie, le courant est mesuré en fonction du temps après l'application d'une perturbation du potentiel. Par exemple, dans la **Figure II.10.a**, si le potentiel est augmenté de E_1 , où aucun courant ne circule, c'est-à-dire où l'oxydation ou la réduction de l'espèce électrochimiquement active n'a pas lieu, à E_2 où le courant appartient à la réaction de l'électrode. La courbe courant-temps reflète le changement du gradient de concentration au voisinage de la surface. Cela implique une expansion graduelle de la couche de diffusion associée à l'épuisement du réactif au fur et à mesure que le temps avance, par conséquent le courant décroît avec le temps (au niveau d'une électrode plane) (**Figure II.10.b**).

Le courant circulant à tout moment après l'application de l'étape de potentiel obéira à l'équation de Cottrell [24]:

$$I(t) = \frac{nFAcD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = Kt^{-1/2} \dots\dots\dots II.14$$

Où $n, F, A, c, D,$ et t sont le nombre d'électrons, la constante de Faraday, l'aire de surface, la concentration, le coefficient de diffusion et le temps, respectivement..

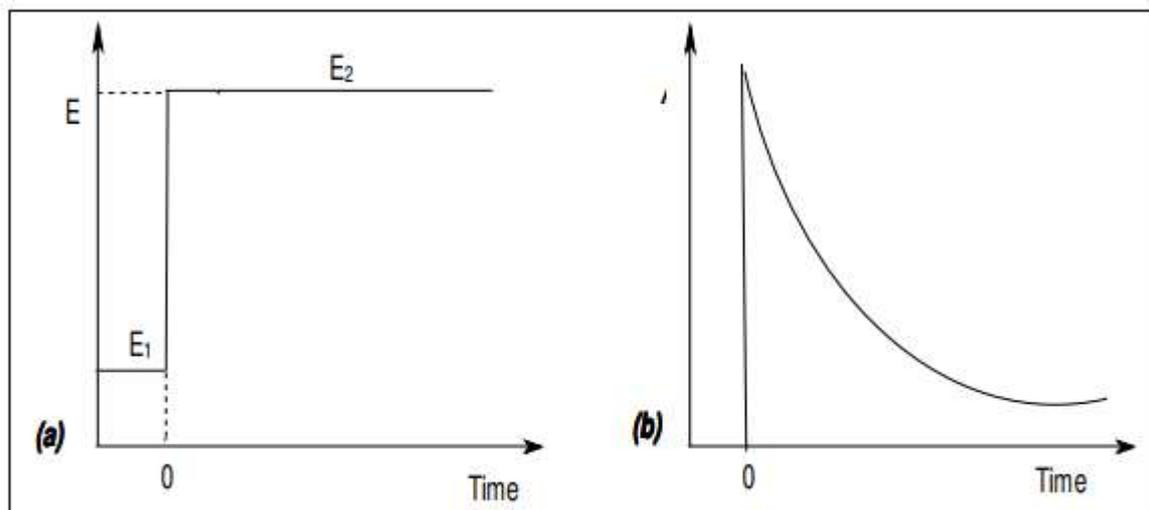


Figure II.10 : Chronoampérométrie par étape de potentiel : (a) application schématique de l'étape de potentiel et (b) réponse chronoampérométrique

La chronoampérométrie est souvent utilisée pour mesurer le coefficient de diffusion d'espèces électroactives ou la surface de l'électrode de travail. Elle peut également être appliquée à l'étude des mécanismes des processus de l'électrode [25], [26]. Nous avons réalisé expérimentalement, les mesures chronoampérométriques en appliquant un potentiel cathodique ou anodique constant $E_{corr} \pm 100$ pendant 30 min en présence et en l'absence de la concentration optimale des inhibiteurs BS₁ et BS₂.

II.1.3. Les techniques d'analyse de surface

II.1.3.1. La spectroscopie ultraviolette –visible (UV-vis)

La spectroscopie UV-vis est une technique physique de la spectroscopie optique qui utilise la lumière dans les domaines du visible (400 – 800 nm) et de l'ultraviolet (200 – 400 nm) et elle est basée sur la loi de Beer-Lambert qui stipule que l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante dans la solution et à la longueur du trajet. Dans de nombreuses applications, d'autres techniques pourraient être employées mais aucune ne rivalise avec la spectroscopie UV-VIS pour sa simplicité, sa polyvalence, sa précision, sa rapidité et sa rentabilité [27], [28].

Une molécule ou un ion présente une absorption dans la région visible ou ultraviolette lorsque le rayonnement provoque une transition électronique dans sa structure. Cette absorption est accompagnée d'un changement de l'état électronique des molécules de l'échantillon. L'énergie fournie par la lumière va promouvoir les électrons de leur orbite d'état fondamental vers une orbite d'état excité de plus haute énergie, ou orbitale anti-liaison (**Figure II.11**) [29], [30].

À 25°C, nous avons immergé un échantillon d'acier doux pendant 24 h dans un milieu de HCl 1M en présence de concentration optimal des inhibiteurs BS₁ et BS₂. Après l'immersion, nous avons mesuré les spectres ultraviolets de la solution d'inhibiteur à l'aide du spectrophotomètre UV – 680 JASCO. La solution d'inhibiteur avant l'immersion a également été analysée en utilisant l'UV-Vis.

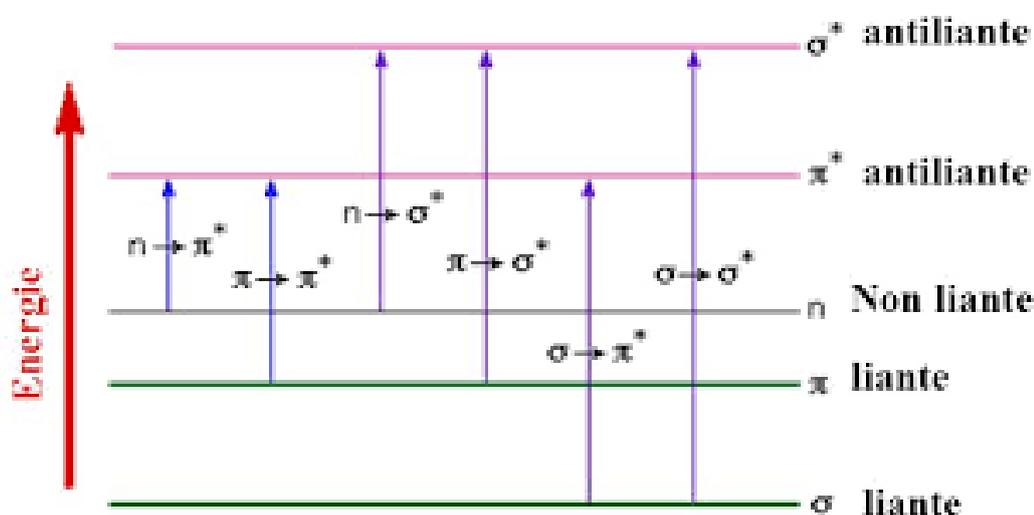


Figure II.11 : Différents types de transitions électroniques

II.1.3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Les différentes parties de l'instrument sont décrites : les sources d'électrons, la colonne électronique et les différents détecteurs [31].

La technique MEB permet de donner deux informations de base sur l'échantillon :

- ✓ La morphologie de l'échantillon est donnée sous la forme d'une image formée en fonction d'un pinceau très fin d'électrons qui balaie l'échantillon presque parallèlement et permet de former une image point par point à partir des électrons secondaires émis.
- ✓ composition chimique de la surface d'échantillon par combinaison avec *EDX* (Energie Dispersive X-ray) ou spectroscopie des photons X dispersive en énergie (EDS).

II.1.3.3. Mesure de l'angle de contact

Un angle de contact correspond à l'angle formé entre un produit liquide et une surface solide sur laquelle il a été déposé.

Cet angle, qui est d'autant plus faible que le produit liquide s'étale sur la surface solide, est dépendant des interactions entre :

- la surface solide et le produit liquide
- le produit liquide et l'air
- la surface solide et l'air

Cet angle est donc lié aux différentes tensions interfaciales mis en jeu et sa détermination permet d'évaluer la mouillabilité de la surface étudiée par le produit liquide testé. La mouillabilité étant corrélée à l'énergie de surface du support, la mesure de l'angle de contact permet donc de caractériser l'adhésion entre le produit liquide et la surface solide [32].

II.1.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique utilisée en laboratoire pour caractériser les matériaux cristallisés qui se présentent sous forme de poudre ou de sédiment. L'échantillon qui est analysé par cette technique est de nature inorganique comme les métaux, les céramiques, les alliages et les films minces...etc. Technique de *DRX* a une large gamme d'applications en géologie, science des matériaux, sciences de l'environnement, chimie, la science médico-légale et la pharmacie industrie, entre autres. Cette technique est basée sur les interactions entre un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

La diffraction consiste en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffraction peut impliquer ou non un changement d'énergie. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg [33]:

$$2d \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots(\text{II.15})$$

Où d est la distance interréticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X , n est un nombre entier et λ est la longueur d'onde des rayons X

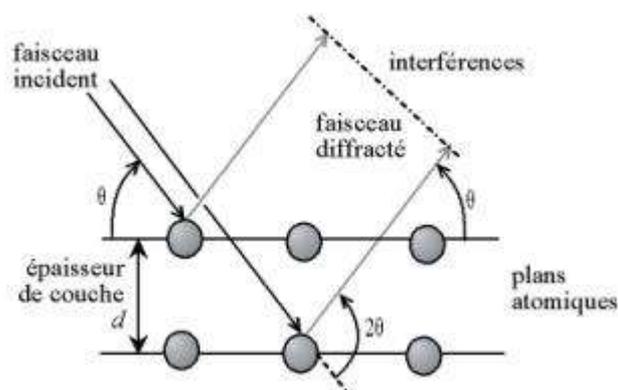


Figure II.12 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

- **condition opératoire d'analyse de surface**

Afin d'avoir un aperçu des changements sur la surface des échantillons corrosifs avant et après l'ajout d'inhibiteur, les spécimens ont d'abord été immergés dans HCl 1 M en l'absence et en présence d'une concentration optimale des inhibiteurs BS₁ et BS₂ pendant 24 h à 25°C.

La microscopie électronique à balayage (MEB, JOEL-JSM-7001F-Japon) couplée au spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été adoptée pour caractériser la morphologie des échantillons assemblés avant et après corrosion.

Les angles de contact des surfaces d'acier doux en présence et en l'absence d'inhibiteurs ont été mesurés par un goniomètre d'angle de contact (modèle Ramé-Hart) à l'aide de gouttelettes d'eau distillée.

En outre, les diagrammes DRX ont été enregistrés par le diffractomètre X 'Pert Pro Panalytical (DRX, rayonnement Cu Ka, longueur d'onde = 1,54 Å).

II.2. Etude théorique

II.2.1. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul quantique. Sa grande précision, son faible coût de calculs et son application possible à des systèmes allant de quelques atomes à plusieurs centaines en font l'une des méthodes de calcul les plus utilisées à ce jour. Alors que les méthodes « traditionnelles » utilisent la fonction d'onde multiélectronique

comme quantité de base pour les calculs, la DFT utilise la densité électronique réduisant ainsi le nombre de variables à traiter. En effet, alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre de particules du système), la densité électronique n'en dépend que de trois, simplifiant nettement les calculs. Cette approche repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [34].

De nombreuses études antérieures [35]–[37] ont utilisé des méthodes de chimie quantique et plus particulièrement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) afin de décrire les propriétés moléculaires, de comprendre les mécanismes d'action et de prédire l'efficacité des inhibiteurs de corrosion.

GaussView est une interface utilisateur graphique conçue pour vous aider à préparer les entrées à soumettre à Gaussian et à examiner graphiquement la sortie produite par Gaussian. GaussView n'est pas intégré au module de calcul de Gaussian, mais est plutôt un processeur frontal/back-end pour faciliter l'utilisation de Gaussian. GaussView offre trois avantages principaux aux utilisateurs gaussiens.

Tout d'abord, grâce à sa fonction de visualisation avancée, GaussView vous permet d'esquisser rapidement même de très grosses molécules, puis de faire pivoter, de traduire et de zoomer sur ces molécules grâce à de simples opérations de souris. Il peut également importer des formats de fichiers de molécule standard telle que les fichiers PDB.

Deuxièmement, GaussView facilite la configuration de nombreux types de calculs gaussiens. Il facilite la préparation d'entrées complexes pour les types de travaux de routine et les méthodes avancées telles que ONIOM, les optimisations de structure de transition QST2/QST3, les calculs CASSCF, les calculs de conditions aux limites périodiques (PBC), et bien d'autres. Vous pouvez également utiliser GaussView pour lancer des tâches si Gaussian est installé sur le même ordinateur.

Enfin, GaussView vous permet d'examiner les résultats des calculs gaussiens à l'aide de diverses techniques graphiques. Les résultats gaussiens pouvant être visualisés graphiquement incluent les éléments suivants :

- Structures moléculaires optimisées.
- Orbitales moléculaires.
- Surfaces de densité électronique à partir de n'importe quelle densité calculée.
- Surfaces à potentiel électrostatique.
- Surfaces pour propriétés magnétiques.
- Charges atomiques.

- Animation des modes normaux correspondant aux fréquences vibratoires.
- IR, Raman, RMN, VCD et autres spectres.
- Animation des optimisations de la géométrie, du suivi du chemin de réaction IRC, des balayages de surface à énergie potentielle et des trajectoires ADMP et BOMD.
- Graphiques de l'énergie totale et d'autres données provenant des mêmes types d'emplois que dans l'élément précédent [38].

Dans l'étude de l'inhibition de la corrosion, DFT est utilisée pour analyser la possibilité d'échange d'électrons entre l'inhibiteur et la surface du métal. Nous avons effectué ce calcul en utilisant le logiciel Gaussian 09 au niveau DFT-B3LYP et la base 6-31G set (d, p) en phase aqueuse. Nous avons choisi la solvation *SMD* et l'eau comme solvant.

II.2.2. Simulation de Monte Carlo (MC)

Les méthodes de Monte Carlo (MC) consistent en des simulations de problèmes mathématiques dans lesquelles des nombres aléatoires sont utilisés pour trouver une solution qui peut ne pas être aléatoire. Historiquement, le développement de cette méthode coïncide avec le développement de la bombe atomique. En effet, la diffusion aléatoire de neutrons dans un matériau fossile était un problème majeur qui allait être soumis avec succès à une expérimentation numérique. Autour de 1948, Metropolis applique cette méthode à la chimie théorique et obtient des estimations des valeurs propres de l'équation de Schrödinger par une méthode de Monte Carlo [39].

Dans notre travail, nous avons étudié l'interaction entre l'inhibiteur et la surface de l'acier doux au moyen d'une simulation de Monte Carlo (MC) en utilisant un programme BIOVIA Material Studio software 2016, où nous avons choisi la surface Fe (110) pour être simulée parmi d'autres surfaces de fer car elle est la plus stable comme mentionné dans la littérature [40], [41]. L'optimisation du système d'adsorption a été réalisée avec le champ de force COMPASS dans la boîte de simulation ($29,78 \times 29,78 \times 30,19 \text{ \AA}$) sous des conditions aux limites périodiques, alors que la super cellule était (12, 12) et l'épaisseur du vide était de 30 \AA avec l'axe *C*. La boîte contient 50 molécules d'eau et 1 molécule d'inhibiteur BS₁ ou BS₂ en l'absence ou présence d'ion iodure *I*⁻.

Références bibliographiques:

- [1] M. Al-Noaimi, F. F. Awwadi, A. Hammoudeh, et M. Tanash, “Mixed thioalkyl-azoimine (SNN’)/ α -diimine–ruthenium complexes: synthesis, characterization, DFT calculations, crystal structure and application as pre-catalysts for hydrogenation of acetophenone,” *Transit. Met. Chem.*, vol. 44, no. 4, pp. 355–367, 2019.
- [2] P. A. Schweitzer, *Corrosion and corrosion protection handbook*, vol. 1. CRC Press, 1989.
- [3] D. K. Yadav, M. A. Quraishi, et B. Maiti, “Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1 M HCl: an experimental and theoretical correlation,” *Corros. Sci.*, vol. 55, pp. 254–266, 2012.
- [4] E. E. Abd El Aal, S. Abd El Wanees, A. Farouk, et S. M. Abd El Haleem, “Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. II. Inorganic additives as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 68, pp. 14–24, 2013.
- [5] C. Mendibide, “Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique: aspects chimiques, mécaniques et tribologiques,” PhD Thesis, Lyon, INSA, 2003.
- [6] S. Mirhashemihaghighi, “Nanometre-thick alumina coatings deposited by ALD on metals: a comparative electrochemical and surface analysis study of corrosion properties,” PhD Thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2015.
- [8] J. Telegdi, A. Shaban, et G. Vastag, “Biocorrosion—Steel,” in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, K. Wandelt, Ed., Oxford: Elsevier, 2018, pp. 28–42.
- [9] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, et R. G. Buchheit, *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. CRC Press, 2002.
- [10] S. Tazi, I. Raissouni, F. Chaoukat, et D. Bouchta., “L’effet Inhibiteur d’Eugénol sur la corrosion du Laiton dans NaCl 3% (The Inhibition effect of Brass corrosion in NaCl 3% by Eugenol),” *J Mater Env. Sci*, vol. 7, no. 5, pp. 1642–1652, 2016.
- [11] D. D. Macdonald, “*Electrochim. Acta.*” 2006.
- [12] M. T. Tran, B. Tribollet, V. Vivier, et M. E. Orazem, “On the impedance response of reactions influenced by mass transfer,” *Russ. J. Electrochem.*, vol. 53, no. 9, pp. 932–940, 2017.
- [13] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, et H. Takenouti, “Alternating-current impedance measurements applied to corrosion studies and corrosion-rate determination,” in *Electrochemical corrosion testing*, ASTM International, 1981.
- [14] B. Normand, *Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique*. PPUR presses polytechniques, 2004.

- [15] C. Gabrielli, “Identification of electrochemical processes by frequency response analysis,” *Tech. Rep.*, vol. 15, 1984.
- [16] D. Landolt, “corrosion et chimie de surfaces des métaux, presses Polytechniques et Universitaire Romands,” *Lausanne*, pp. 386–388, 1997.
- [17] D. Landolt, “Traité de matériaux vol 12: Corrosion et chimie des surfaces des métaux,” *Press. Univ. Polytech. Romaines*, 1993.
- [18] J. P. Diard, B. Le Gorrec, et C. Montella, “Cinétique électrochimique, Hermann Collection Méthodes.” Paris, 1996.
- [19] F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, et M. Keddam, “Corrosion inhibition study of a carbon steel in neutral chloride solutions by impedance techniques,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, no. 4, p. 761, 1983.
- [20] R. A. Prabhu et T. V. Venkatesha, “AV Shanbhag c, GM Kulkarni, RG Kalkhambkar,” *Corros Sci*, vol. 50, pp. 3356–3362, 2008.
- [21] V. P. Singh, P. Singh, et A. K. Singh, “Synthesis, structural and corrosion inhibition studies on cobalt (II), nickel (II), copper (II) and zinc (II) complexes with 2-acetylthiophene benzoylhydrazone,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 379, no. 1, Art. no. 1, 2011.
- [22] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, et J. L. Dempsey, “A practical beginner’s guide to cyclic voltammetry,” *J. Chem. Educ.*, vol. 95, no. 2, Art. no. 2, 2018.
- [23] D. P. Parekh, “Additive Patterning of Gallium-Based Liquid Metal Alloys at Room Temperature for Rapid Prototyping of Multilayered Microfluidics and 3D Printed Soft Electronics,” PhD Thesis, North Carolina State University, 2018.
- [24] A. J. Bard et L. R. Faulkner, “Electrochemical Methods: Fundamental and Applications 2nd Edition Wiley & Sons Inc,” *N. Y. Capitulo*, vol. 5, 2001.
- [25] A. J. Bard, F.-R. F. Fan, et M. V. Mirkin, “Scanning electrochemical microscopy,” *Electroanal. Chem.*, vol. 18, pp. 243–373, 1994.
- [26] P. H. Rieger, *Electrochemistry*. Prentice Hall, Oxford, 1987.
- [27] S. D. H. FJ et D. A. Nieman, “Introduction to UV Spectroscopy in,” *Princ. Instrum. Anal. 5th Ed Thomson Bookcole*, vol. 156, 2004.
- [28] R. Gandhimathi, S. Vijayaraj, et M. P. Jyothirmaie, “Analytical process of drugs by ultraviolet (UV) spectroscopy—a review,” *Int. J. Pharm. Res. Anal.*, vol. 2, no. 2, Art. no. 2, 2012.
- [29] Y. R. Sharma, “Ultraviolet and visible spectroscopy in elementary organic spectroscopy,” *Chand Co. Ltd New Delhi*, pp. 9–60, 2004.

- [30] T. Spectronic, “Basic UV-Vis theory, concepts and applications,” *Thermo Spectronic*, pp. 1–28, 2012.
- [31] J. Ruste, “Microscopie électronique à balayage-principe et équipement, September 2016,” URL [Httpwww Tech.-Ing. Fr](http://www.Tech.-Ing. Fr).
- [32] jeanclaude, “Mesures d’angle de contact liquide-solide,” *Calnesis*, Oct. 16, 2017. <https://calnesis.com/mesures-d-angle-de-contact/> (accessed Jan. 08, 2023).
- [33] F. Serna, J. Lagneau, et J.-M. Carpentier, “La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques,” *Chim Nouv*, pp. 1–12, 2014.
- [34] P. Hohenberg et W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, Art. no. 3B, 1964.
- [35] G. Gece, “The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies,” *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 11, Art. no. 11, 2008.
- [36] D. Costa et P. Marcus, “Adsorption of organic inhibitor molecules on metal and oxidized surfaces studied by atomistic theoretical methods,” *Mol. Model. Corros. Process. Sci. Dev. Eng. Appl.*, p. 125, 2015.
- [37] I. B. Obot, D. D. Macdonald, et Z. M. Gasem, “Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview,” *Corros. Sci.*, vol. 99, pp. 1–30, 2015.
- [38] “Introduction.” <https://flex.phys.tohoku.ac.jp/texti/gview/intro.htm> (accessed Jun. 22, 2023).
- [39] C. Verma, H. Lgaz, D. K. Verma, E. E. Ebenso, I. Bahadur, et M. A. Quraishi, “Molecular dynamics and Monte Carlo simulations as powerful tools for study of interfacial adsorption behavior of corrosion inhibitors in aqueous phase: a review,” *J. Mol. Liq.*, vol. 260, pp. 99–120, 2018.
- [40] S. K. Saha, P. Ghosh, A. Hens, N. C. Murmu, et P. Banerjee, “Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor,” *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 66, pp. 332–341, 2015.
- [41] L. Guo, S. Zhu, S. Zhang, Q. He, et W. Li, “Theoretical studies of three triazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium,” *Corros. Sci.*, vol. 87, pp. 366–375, 2014.

CHAPITRE III

*ETUDE DE L'INHIBITION DE
LA CORROSION DE L'ACIER
DOUX EN MILIEU ACIDE PAR
DEUX BASES DE SCHIFF*

III. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide par deux bases de Schiff BS₁ et BS₂

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de deux composés organiques bases de Schiff sur le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M. Nous avons utilisé, pour y parvenir la mesure de perte de masse (la gravimétrie), l'extrapolation des droites de Tafel à partir du tracé des courbes intensité – potentiel, la voltamétrie cyclique, chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique. D'autre part, l'étude de l'adsorption des inhibiteurs BS₁ et BS₂ sur la surface de l'acier a été réalisée à l'aide de différentes isothermes d'adsorption. Pour confirmer les résultats des études ci-dessus, la caractérisation de la surface métallique ont été étudiées en utilisant la diffraction de rayon X (DRX), angle de contact et la microscopie électronique à balayage (MEB) lié avec spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Aussi, dans ce chapitre, l'effet synergique entre l'iodure de potassium et les deux bases de Schiff BS₁ et BS₂ a été étudié.

La **Figure III.1** montre les structures moléculaires des composés étudiés : le chlorure de (1Z) 2 oxo N- [2 (phénylthio) phényl] propane hydrazonoyle (BS₁) et le chlorure de (1Z) 2 oxo N- [2 (méthylthio) phényl] propane hydrazonoyle (BS₂). La synthèse du BS₁ et BS₂ est faite selon une procédure décrite dans littérature [1].

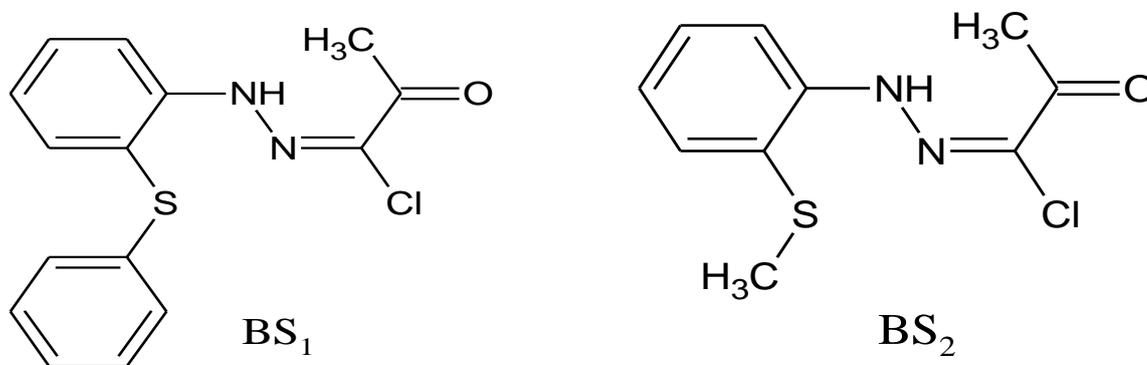


Figure III.1. Structures moléculaires du BS₁ et BS₂.

III.1 Effet de la concentration sur l'efficacité inhibitrice

III.1.1 Etude gravimétriques

La détermination de la variation de la masse de l'acier doux à la température ambiante (25°C) après 24 heures d'immersion dans du blanc (1% DMF, HCl 1M), sans et avec l'ajout de différentes concentrations de BS₁ et BS₂. La vitesse de corrosion V_{Corr} , le taux de recouvrement de la surface θ et l'efficacité inhibitrice EI_g (%) obtenus sont résumés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Vitesses de corrosion, le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice de différentes concentrations des bases de Schiff BS₁ et BS₂ à la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M à température ambiante.

Inhibiteurs	C _{inh} (M)	V _{corr} (mg/cm ² . h)	θ	EI _g (%)
BS ₁	Blanc	0,6820	-	-
	5 × 10 ⁻⁵	0,4223	0,3807	38,07
	1 × 10 ⁻⁴	0,2564	0,6239	62,39
	5 × 10 ⁻⁴	0,1522	0,7767	77,67
	1 × 10 ⁻³	0,1366	0,7996	79,96
	5 × 10 ⁻³	0,0502	0,9262	92,62
BS ₂	5 × 10 ⁻⁵	0,360	0,471	47,16
	1 × 10 ⁻⁴	0,246	0,638	63,86
	5 × 10 ⁻⁴	0,123	0,818	81,83
	1 × 10 ⁻³	0,100	0,853	85,31
	2,5 × 10 ⁻³	0,070	0,896	89,69
	5 × 10 ⁻³	0,195	0,713	71,37

Il ressort de ces résultats qu'avec l'augmentation de la concentration de BS₁ et BS₂ l'efficacité inhibitrice augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale de 92,62 % à 5 × 10⁻³ M et 89,69 à 2,5 × 10⁻³ M en présence BS₁ et BS₂ respectivement, tandis que la vitesse de corrosion diminue (**Figure III.2**). Cela indique que les deux inhibiteurs retardent la dissolution de l'acier doux dans une solution acide par rapport à l'absence d'inhibiteur, ce qui signifie que l'inhibiteur peut absorber à la surface du métal et former une couche protectrice [2], [3].

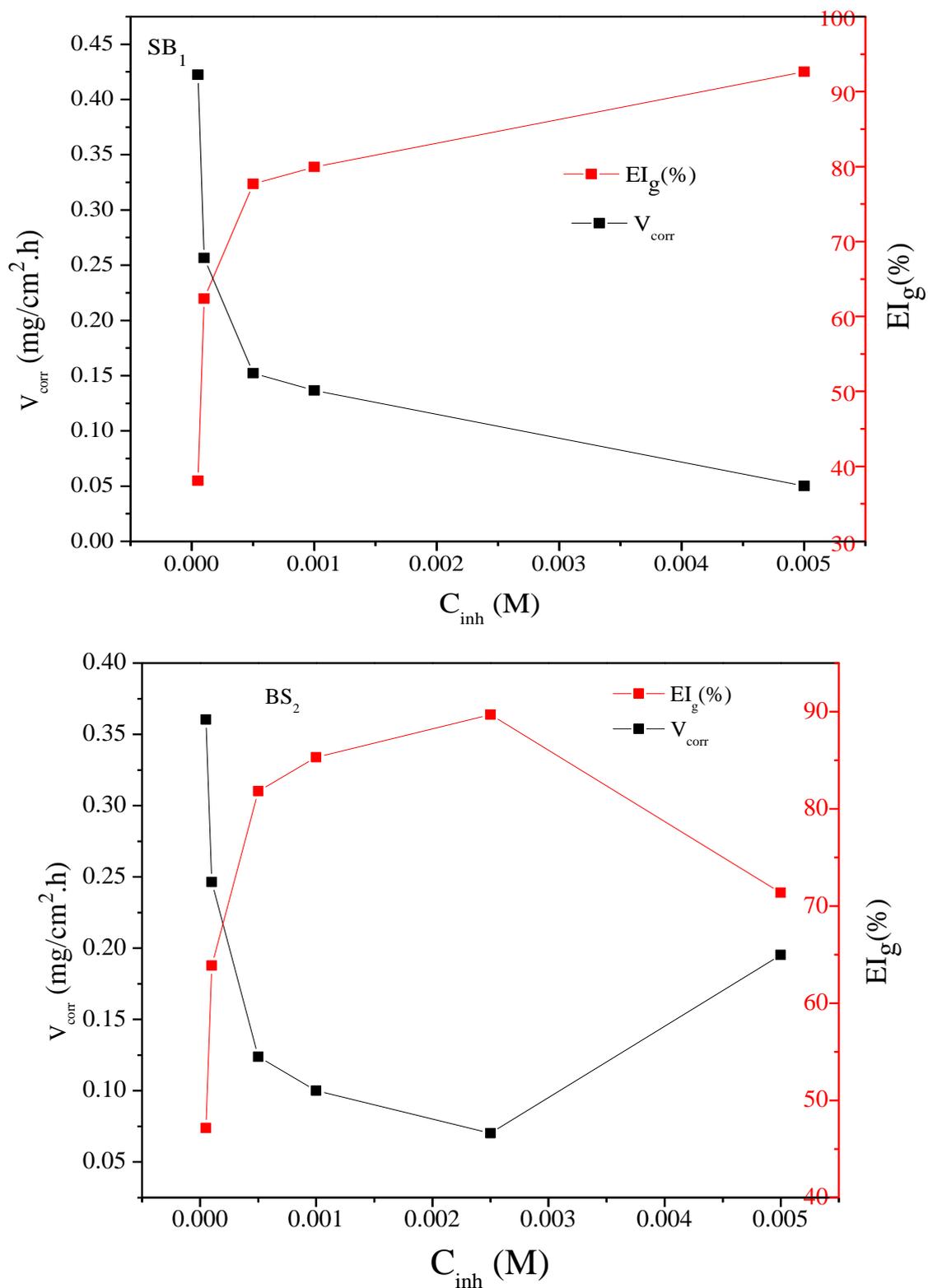


Figure III.2. Variation de la vitesse de corrosion et l'évolution de l'efficacité inhibitrice de l'acier doux en fonction de la concentration des bases de Schiff BS₁ et BS₂ en milieu HCl 1M à température ambiante.

III.1.2 Etude électrochimiques

III.1.2.1 Potentiel de circuit ouvert (PCO)

Avant de procéder à toute mesure électrochimique, on suit l'évolution du potentiel dans le temps et on attend qu'il atteigne le stade de stabilité. La **Figure III.3** présente l'évolution de potentiel de circuit ouvert en fonction du temps d'immersion en l'absence et en présence de différentes concentrations de BS₁ et BS₂ à une température ambiante (25°C).

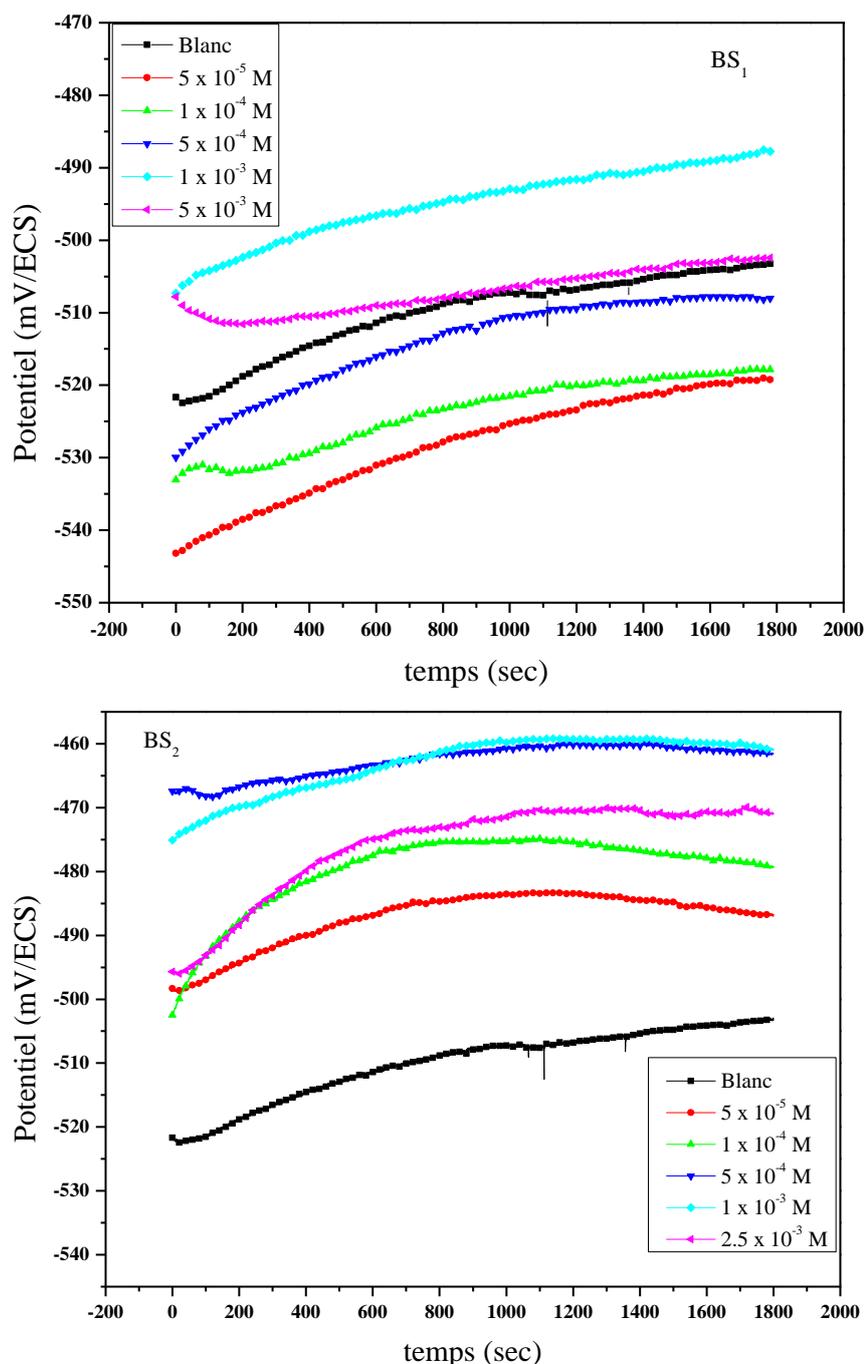


Figure III.3. Courbes de potentiel de circuit ouvert en fonction du temps d'immersion pour l'acier doux en l'absence et en présence de différentes concentrations des bases de Schiff BS₁ et BS₂ en milieu HCl 1M à température ambiante.

D'après cette figure, le potentiel de corrosion de la solution acide HCl 1M augmente progressivement jusqu'à devenir quasiment constant, à partir du temps d'immersion de 1400 s. Cela peut être attribué au taux de corrosion augmente dû à l'attaque agressive de l'acide sur le métal et des produits de corrosion se déposent sur la surface de l'acier doux. En présence de différentes concentrations des inhibiteurs BS₁ et BS₂, une augmentation progressive du potentiel de corrosion a été observée, qui était plus faible que dans la solution à blanc. Après un temps d'immersion de 1400s le potentiel est devenu presque constant. D'autre part, nous avons remarqué que le potentiel de corrosion en présence de BS₁ et BS₂ se déplace vers des valeurs positives par rapport à l'absence des inhibiteurs. Tout cela est probablement lié à l'adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface de l'acier doux [4], [5].

III.1.2.2 Polarisation potentiodynamique

La réalisation des mesures de polarisation a permis de connaître la cinétique des réactions anodiques et cathodiques. La **Figure III.4** représente les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations des inhibiteurs BS₁ et BS₂ après 30 minutes d'immersion à température ambiante.

Les différents paramètres de corrosion de BS₁ et BS₂ obtenus à partir de cette méthode, telle que le potentiel de corrosion E_{corr} (mV/SCE), la pente de Tafel cathodique β_c (mV/dec) et anodique β_a (mV/dec), la densité de courant de corrosion i_{corr} ($\mu A cm^{-2}$) et l'efficacité inhibitrice EI_p (%) sont reportés dans le **Tableau III.2**.

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que :

- L'augmentation de la concentration d'inhibiteur provoque une diminution de la densité de courant de corrosion de 0,271 à 0,029 mA/cm^2 pour BS₁ et à 0,032 mA/cm^2 pour BS₂.
- L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 89,31% et 87% pour BS₁ et BS₂ respectivement. Ceci peut être attribué à l'adsorption de l'inhibiteur et la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier doux.
- La différence de potentiel de corrosion (ΔE_{corr}) est inférieure à $\pm 85 mV$ et que les deux côtés de courbes pour les différentes concentrations de BS₁ et BS₂ sont inférieurs à celles de la solution blanc. Ces observations confirment le caractère mixte des inhibiteurs (BS₁ et BS₂) [6], [7]. Ce résultat indique clairement que l'ajout de ces inhibiteurs réduit la dissolution anodique du fer et ralenti l'évolution de la

décharge des protons H^+ . Cela peut être expliqué par une formation d'une couche adsorbée sur la surface du métal [6], [7].

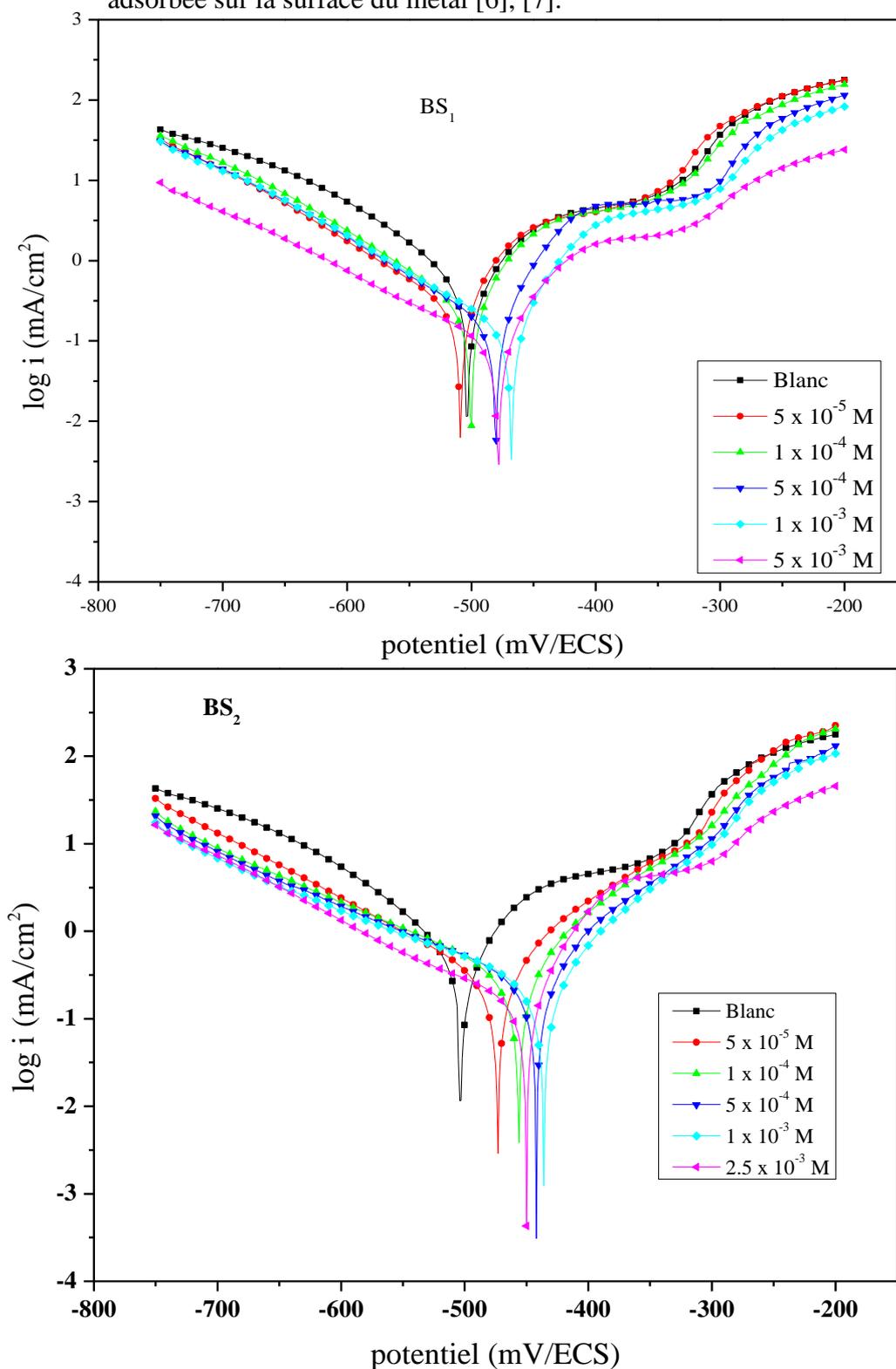
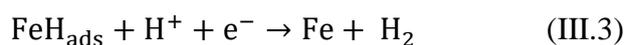
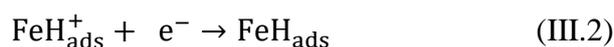


Figure III.4. Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de BS₁ et BS₂ à température ambiante.

Tableau III.2 : Paramètres de corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de BS₁ et BS₂ obtenus par le tracé des courbes de polarisation à température ambiante.

Inhibiteur	C _{inh} (M)	E _{corr} (mV/ECS)	β _a (mV/dec)	β _c (mV/dec)	i _{corr} (mA/cm ²)	EI _p (%)	θ
SB ₁	Blanc	-503	38,4	-71,1	0,271	/	
	5 × 10 ⁻⁵	-509	35	-67,6	0,161	40,656	0,406
	1 × 10 ⁻⁴	-500	26,7	-41,1	0,11	59,454	0,594
	5 × 10 ⁻⁴	-479	24,3	-42,6	0,071	73,829	0,738
	1 × 10 ⁻³	-467	23,8	-38,2	0,056	79,358	0,793
	5 × 10 ⁻³	-478	21,1	-30,7	0,029	89,310	0,893
SB ₂	5 × 10 ⁻⁵	-473	42,2	-60,6	0,129	52,119	0,521
	1 × 10 ⁻⁴	-456,6	31,2	-43,6	0,095	64,651	0,646
	5 × 10 ⁻⁴	-442	43,4	-73,6	0,066	75,635	0,756
	1 × 10 ⁻³	-435	30,5	-41,5	0,043	84,039	0,840
	2,5 × 10 ⁻³	-449	33,8	-80,5	0,032	87,910	0,879

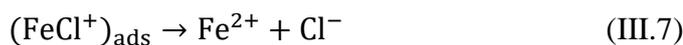
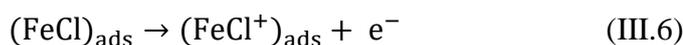
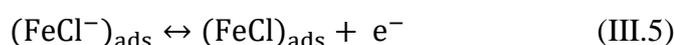
- L'évolution légère des pentes de Tafel cathodiques β_c, en absence et en présence des inhibiteurs, traduit le fait que le mécanisme de réduction des protons à la surface de l'acier doux n'est pas modifié par l'ajout de BS₁ et BS₂ et que la réaction se déroule en suivant le mécanisme de transfert de charge. En effet, les inhibiteurs s'adsorbent à la surface de l'acier avant d'agir en bloquant simplement ses sites actifs. Un comportement de ce type a été observé dans de nombreux travaux concernant le même acier et le même milieu avec des bases de schiff [8], [9]. Le mécanisme de libération de l'hydrogène cathodique est [10] :



- La partie anodique de la courbe avant -300 mV a montré qu'il y a passivation en présence et en l'absence des inhibiteurs BS₁ et BS₂. Cette passivation en l'absence d'inhibiteur est due à la formation d'une couche d'oxydes, qui résulte du mécanisme de corrosion en milieu aqueux aéré. Alors que lorsque l'inhibiteur est présent, ce phénomène se produit du fait de la forte adsorption de l'inhibiteur sur la surface

métallique, qui forme une couche isolante [11], [12]. Cette couche gêne l'échange électronique entre le milieu corrosif et la surface de l'électrode de travail.

- Lorsque la tension devient supérieure à -300 mV, une augmentation de la densité de courant est observée. Ceci indique l'apparition d'un décapage de la surface du métal, ce phénomène étant connu sous le nom de potentiel de désorption. Dans ce cas, le potentiel de désorption de l'inhibiteur est supérieur à son potentiel d'adsorption, ce qui entraîne la dissolution du métal [13]. L'ajout de l'inhibiteur a également conduit à un léger changement des pentes de Tafel anodiques, indiquant que les sites actifs ont été bloqués par ces inhibiteurs sans changer le mécanisme de dissolution anodique, qui s'est produit comme suit [14]:



III.1.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

En vue de confirmer les résultats extraits à partir des courbes de polarisation et d'acquérir des informations supplémentaires sur le mécanisme de corrosion, on a réalisé des diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) au potentiel de circuit ouvert, après une immersion de 30 minutes dans un milieu HCl 1M à température ambiante, en l'absence et en présence de différentes concentrations de BS₁ et BS₂ sont présentés dans la **Figure III.5**.

Les diagrammes d'impédance de Nyquist qui en résultent sont exprimées sous forme d'une seule boucle capacitive, ce qui indique que de la corrosion de l'acier doux en HCl 1 M en en absence et en présence de différentes concentrations de BS₁ et BS₂ est contrôlé par le mécanisme de transfert de charge. Ces diagrammes possèdent une forme analogue pour toutes les concentrations testées, ce qui signifie qu'il n'y a pas de changement dans le mécanisme de corrosion lui-même [10], [14]. En plus, ces courbes de Nyquist sont des demi-cercles imparfaits, ce qui peut être attribuée à la répartition hétérogène de la fréquence de l'impédance à l'interface métal-solution, qui se pose en raison de l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité en peut résulter de la rugosité de surface, des impuretés, des dislocations, des phénomènes d'adsorption et désorption de l'inhibiteur [14], [15]. D'autre part, le diamètre des demi-cercles est plus grand en présence de BS₁ et BS₂ que celui observé dans la solution blanc (1 M HCl) et

augmente avec la concentration en inhibiteur, ce qui indique un accroissement de la résistance au transfert de charge et de la quantité d'inhibiteur adsorbée sur la surface du métal [14], [15].

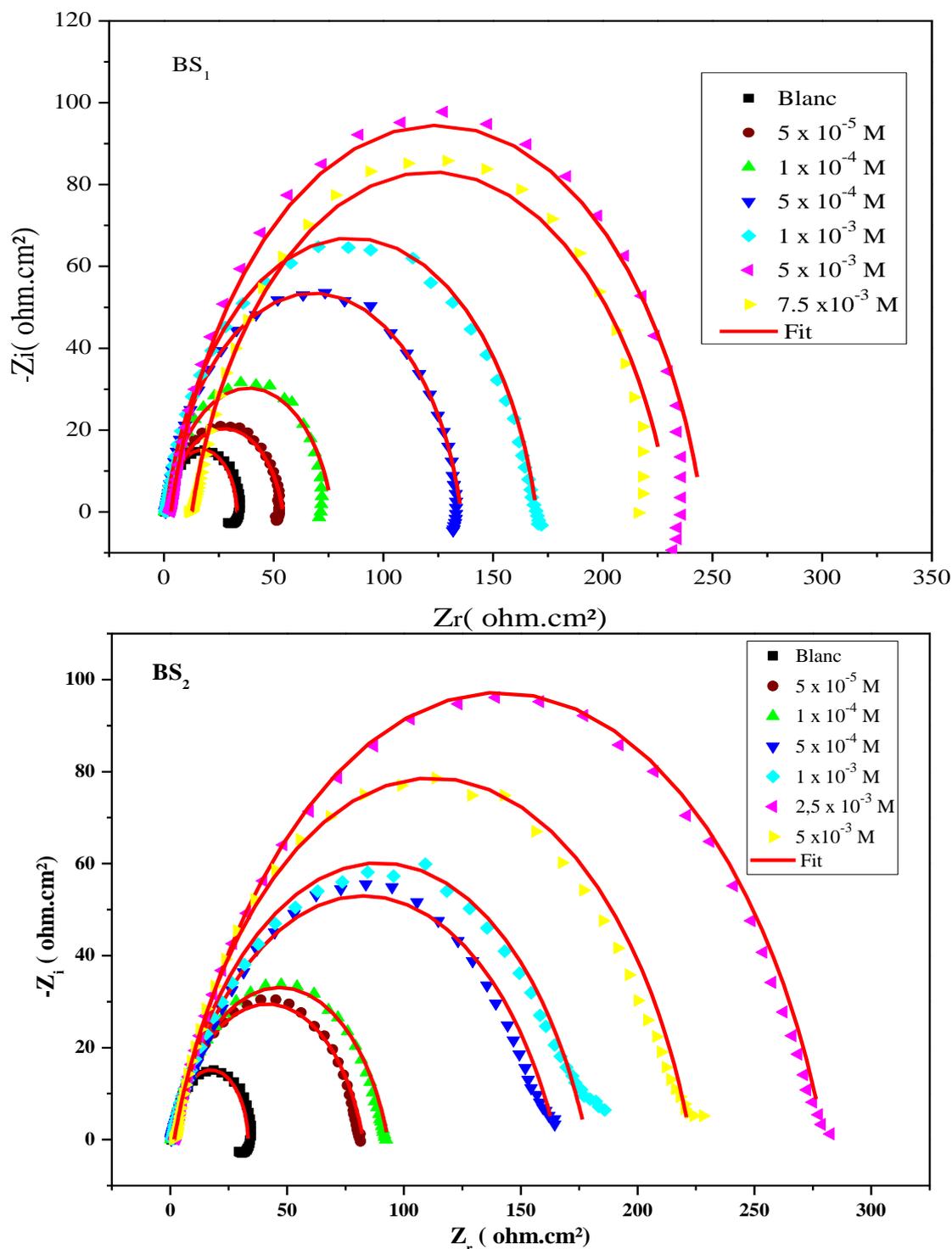


Figure III.5 : Les diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier doux dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de BS₁ et BS₂ à température ambiante.

Selon les résultats ci-dessus, la simulation des données SIE est effectuée par le modèle de circuit équivalent qui a été présenté dans la **Figure III.6**, où R_s est la résistance de la solution,

R_{ct} désigne la résistance de transfert de charge et EPC est l'élément à phase constante (CPE : constant phase element).

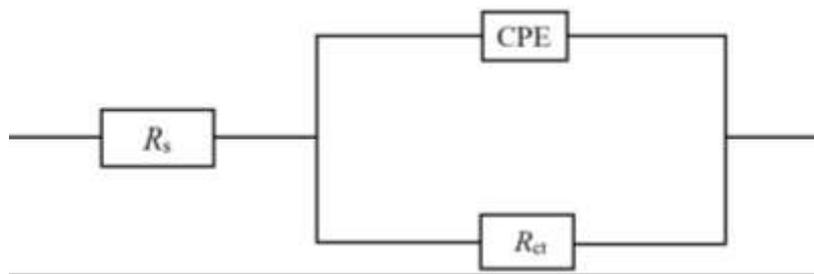


Figure III.6 : Le circuit équivalent utilisé pour adapter les spectres d'impédance électrochimique.

L'élément de phase constant EPC permet d'expliquer la déformation de la capacité du demi-cercle, laquelle correspond à celle de l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Le mode d'impédance de l' EPC est exprimé par l'expression suivante [9]:

$$Z_{EPC} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (\text{III.8})$$

où Q est l'amplitude de l' EPC , j est le nombre imaginaire ($j^2 = -1$), ω est la fréquence angulaire. n est le paramètre de déviation ($-1 \leq n \leq +1$), a un sens d'un décalage de la phase constante, lorsque $n = 0$, l' EPC représente une résistance pure, pour $n = -1$ une inductance et pour $n = +1$, c'est l'impédance d'un véritable condensateur. En conséquence, la capacité de la double couche C_{dc} (C_{dl} : double layer capacitances) pour un circuit comportant un EPC a été calculée en utilisant l'équation suivante [16]:

$$C_{dc} = (Q \cdot R_{tc}^{1-n})^{1/n} \quad (\text{III.9})$$

Les valeurs des paramètres électrochimiques tels que :

R_s ($\Omega \text{ cm}^2$), R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$), C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$), Q ($\mu\Omega^{-1} \text{s}^\alpha \text{cm}^{-2}$), n , et EI_{EIS} (%) pour les inhibiteurs BS_1 et BS_2 obtenus par la SIE sont réunies dans le **Tableau III.3**.

Tableau III.3 : Paramètres de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de BS₁ et BS₂ obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique à température ambiante.

Inhibiteur	C_{inh} (M)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	EPC		C_{dc} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\tau \times 10^3$ (s)	EI _{EIS} (%)
				n	$Q(\mu\text{S}^n \Omega^{-1} \text{cm}^{-2})$			
BS ₁	Blanc	0,776	35,22	0,873	781,1	460,3	16,21	-
	5×10^{-5}	0,888	53,36	0,829	692,8	270,6	14,43	33,99
	1×10^{-4}	0,674	75,99	0,859	443,9	207	15,72	53,65
	5×10^{-4}	0,910	134,4	0,855	300,7	119,9	16,11	73,79
	1×10^{-3}	0,935	168,8	0,853	276,4	101	17,04	79,13
	5×10^{-3}	3,251	242,3	0,843	140,9	52,78	12,78	85,46
	$7,5 \times 10^{-3}$	1,274	218,2	0,828	187,2	74,33	16,21	83,85
BS ₂	5×10^{-5}	0,593	81,99	0,793	507,8	197,2	16,16	57,04
	1×10^{-4}	0,521	92,62	0,789	496,4	220,2	20,39	61,97
	5×10^{-4}	0,480	164,7	0,728	496,7	196,1	32,29	78,61
	1×10^{-3}	0,827	177,4	0,759	368,1	174	30,86	80,14
	$2,5 \times 10^{-3}$	2,448	277,4	0,778	265,2	143,6	39,83	87,30
	5×10^{-3}	1,701	221	0,787	306,7	113,9	25,17	84,06

Par analyse de ces résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Les valeurs de la résistante de la solution (R_s) sont devenues plus élevées en présence de l'inhibiteur par rapport à son absence, puisqu'elles ont augmenté de 0,77 $\Omega \text{ cm}^2$ (blanc) à 3,25 $\Omega \text{ cm}^2$ pour BS₁ et à 2.44 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour BS₂. Cela indique que la solution en présence de l'inhibiteur est devenue plus active en raison du transfert de charge qui se produit entre la surface d'électrode et la solution [15].
- Les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dc}) et le coefficient (Q) diminuent tandis que les valeurs de la résistante de transfert de charge (R_{tc}) augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. On peut expliquer l'augmentation des valeurs R_{tc} par le fait que les inhibiteurs sont adsorbés à la surface de l'électrode, ce qui implique que la surface de contact avec le milieu corrosif a diminué. Cependant, la diminution de C_{dc} , peut être due à une diminution du constant diélectrique local et/ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche

électrique, car cette dernière est liée à la capacité de la couche C_{dc} selon l'équation suivante :

$$C_{dc} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\delta_{org}} S \quad (\text{III.8})$$

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

La modification de la structure de la double couche devrait être due à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux, qui a remplacé par des molécules d'eau présente dans l'électrolyte [17], [18].

- Les valeurs de l'efficacité inhibitrice ($EI_{EIS}(\%)$) augmentent avec la concentration de ces deux bases de Schiff BS_1 et BS_2 , et atteint une valeur optimale est égale 85,46 % pour BS_1 à 5×10^{-3} M et de 87,30 % pour BS_2 à $2,5 \times 10^{-3}$ M. Ces comportements confirment encore que ces composés présentent une performance inhibitrice efficace pour l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M et EI_{EIS} suit l'ordre: $BS_2 > BS_1$.
- Par ailleurs, les valeurs n sont des paramètres utiles permettant de décrire les propriétés de la surface de l'interface acier doux/électrolyte. En général, lorsque les valeurs n sont inférieures à 1, cela traduit une déviation vis-à-vis de la capacité idéale. [19]. D'après le **Tableau III.3**, il apparaît que les valeurs de n sont proches de 0,8 et 0,7 ; ce qui explique peut-être l'apparition d'un demi-cercle déprimé comme le montre la **Figure III. 5**
- Alors que l'apparition d'une perturbation électrique à la surface du métal nécessite du temps pour ramener la répartition des charges à l'état d'équilibre, ce temps est appelé temps de relaxation. Ce paramètre d'interface est calculé à l'aide de la relation suivante [19]:

$$\tau = R_{tc} \times C_{dl} \quad (\text{III.10})$$

- L'ajout de l'inhibiteur entraîne une augmentation du temps de relaxation (τ), ce qu'ils attribuent à la présence d'une adéquation entre le taux de décharge à l'interface et la quantité de charges pouvant être stockées (c'est-à-dire la capacité) de sorte qu'un condensateur électrique se forme entre la surface du métal et la solution [20]. La capacité de ce condensateur évolue avec l'évolution du nombre de charges présentes à ses extrémités, qui diminue en présence de l'inhibiteur. Dans cette étude, il y a accord avec ce qu'ont dit Dileep Kumar Yadav et coll., en particulier avec les résultats de l'inhibiteur BS_2 [21].

Les spectres de Bode obtenus pour l'acier doux dans HCl 1 M à différentes concentrations en inhibiteur sont présentés dans la **Figure III.7**. D'après les diagrammes de phase du module, pour les faibles fréquences absolues, on peut constater que l'augmentation de l'impédance confirme la protection plus élevée avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur, laquelle est associée à l'adsorption des molécules de ces bases de schiff au niveau de la surface du métal dans HCl 1M [17]. En effet, les diagrammes d'angle de phase montrent que ,si la concentration des inhibiteurs BS₁ et BS₂ dans le HCl 1 M augmente, l'angle de phase se déplace vers des valeurs plus négatives, ce qui est dû à l'augmentation du nombre de molécules d'inhibiteurs adsorbées sur la surface de l'acier doux à des concentrations plus élevées. Toutes les phases présentent un seule sommet près, montrant qu'il ya une constante de temps pour le BS₁ et BS₂ liée à la formation de la double couche électrique à l'interface métal/solution [22].

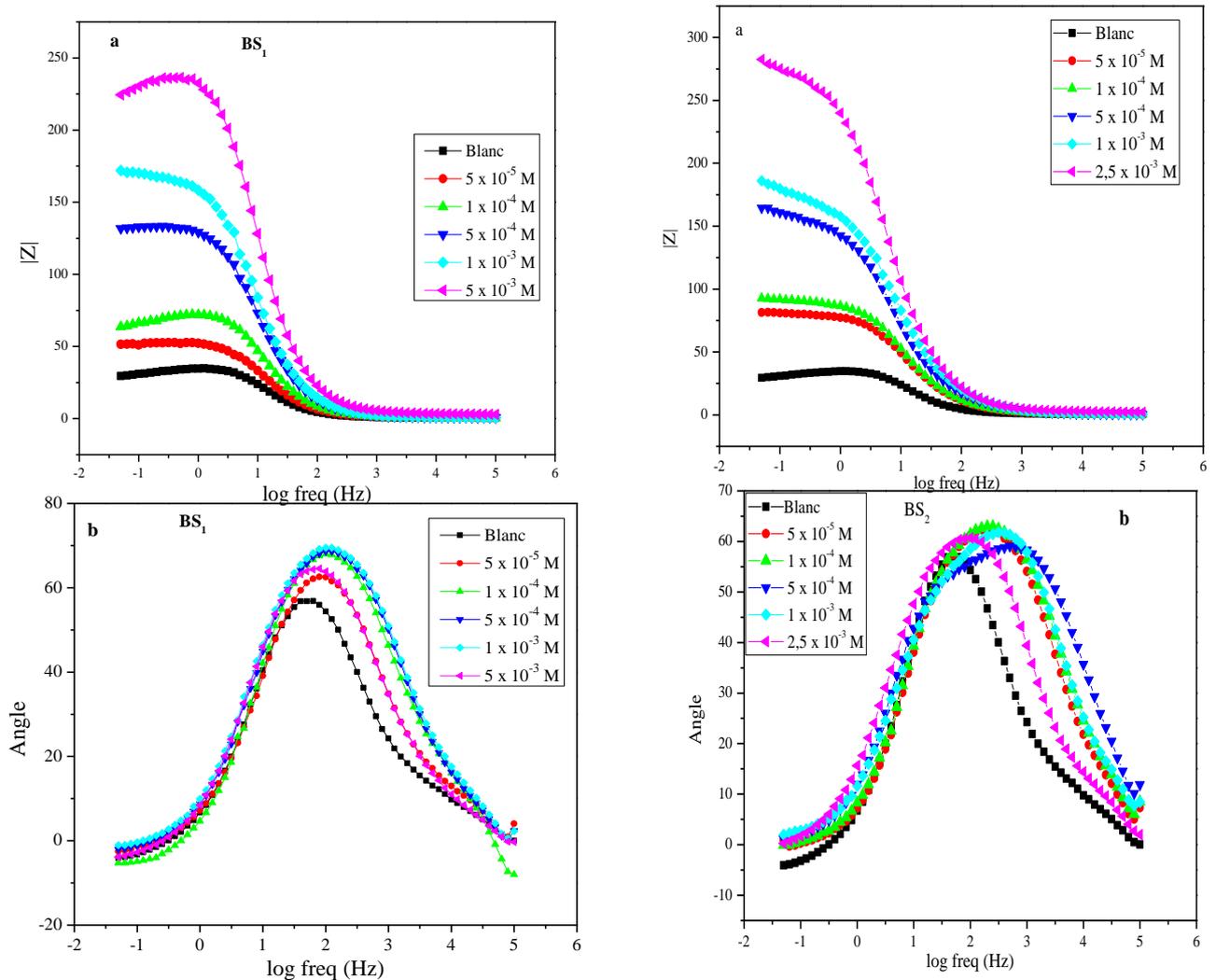


Figure III.7 : Diagrammes d'impédance de Bode, obtenus pour l'acier doux dans la HCl 1 M à différentes concentrations en inhibiteur. (a) représentation du module en fonction de la fréquence. (b) représentation de la phase en fonction de la fréquence.

III.1.2.4 étude comparatives

Nous avons effectué cette comparaison afin de connaître la convergence des résultats obtenus à partir des méthodes utilisées en plus d'étudier l'effet du changement de racine (BS1 et BS2) sur l'activité inhibitrice contre la corrosion de l'acier doux.

La différence entre les résultats de l'activité inhibitrice obtenue à l'aide des trois méthodes (perte de masse, polarisation et impédance) a été étudiée et cela est illustré à la **Figure III.8**

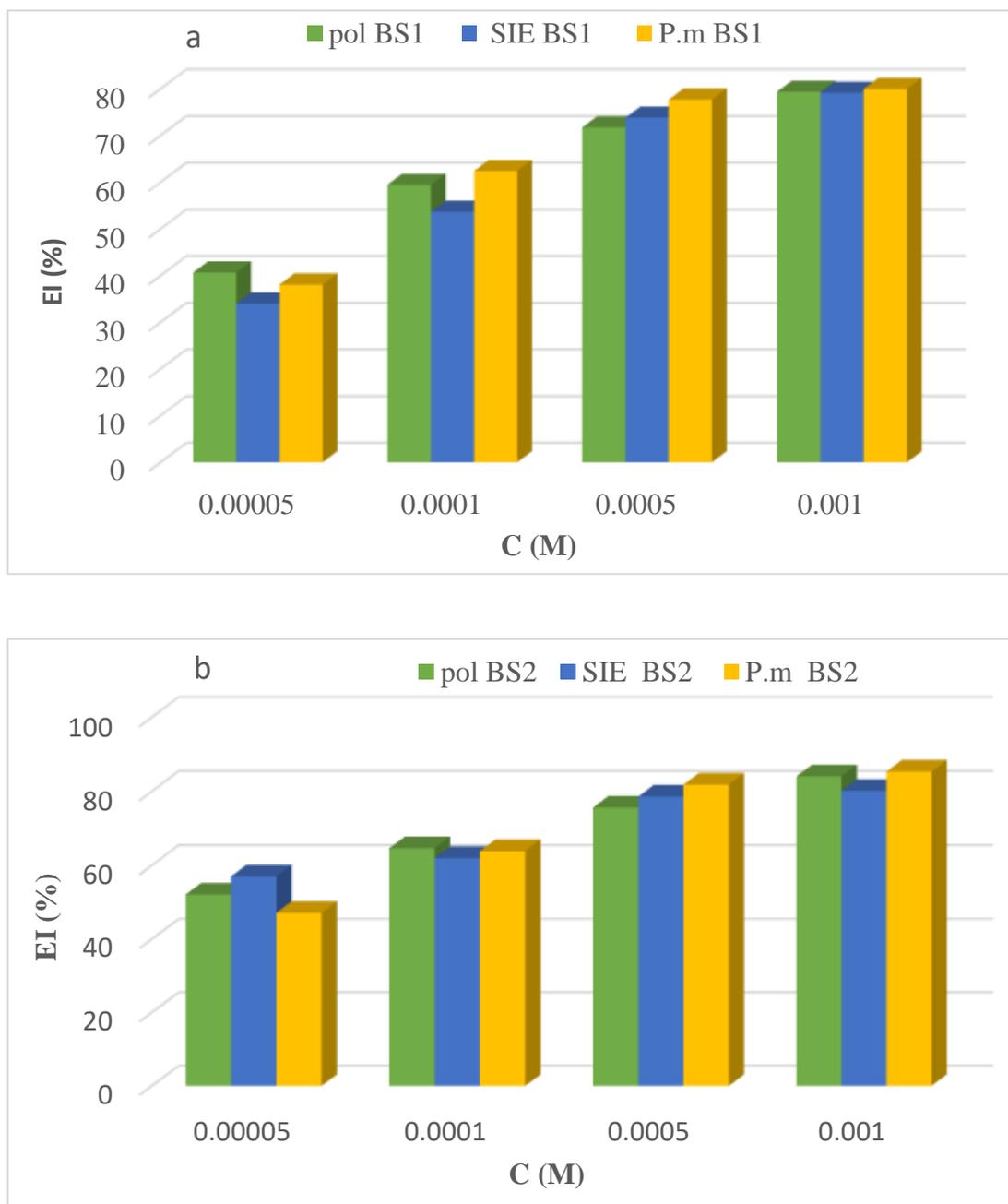


Figure III.8 : Comparaison les résultats d'efficacités inhibitrice obtenue par les trois méthodes pour BS₁ (a) et BS₂ (b)

Cet histogramme montre que l'activité inhibitrice pour chaque inhibiteur obtenue à partir de la perte de masse, de la polarisation et de l'impédance est proche et compatible entre elles.

L'efficacité inhibitrice des deux composés BS1 et BS2 ont été comparés afin d'étudier l'effet de la structure sur l'activité inhibitrice. Les résultats se présentent sous la forme d'un histogramme illustré à la **Figure III.9**

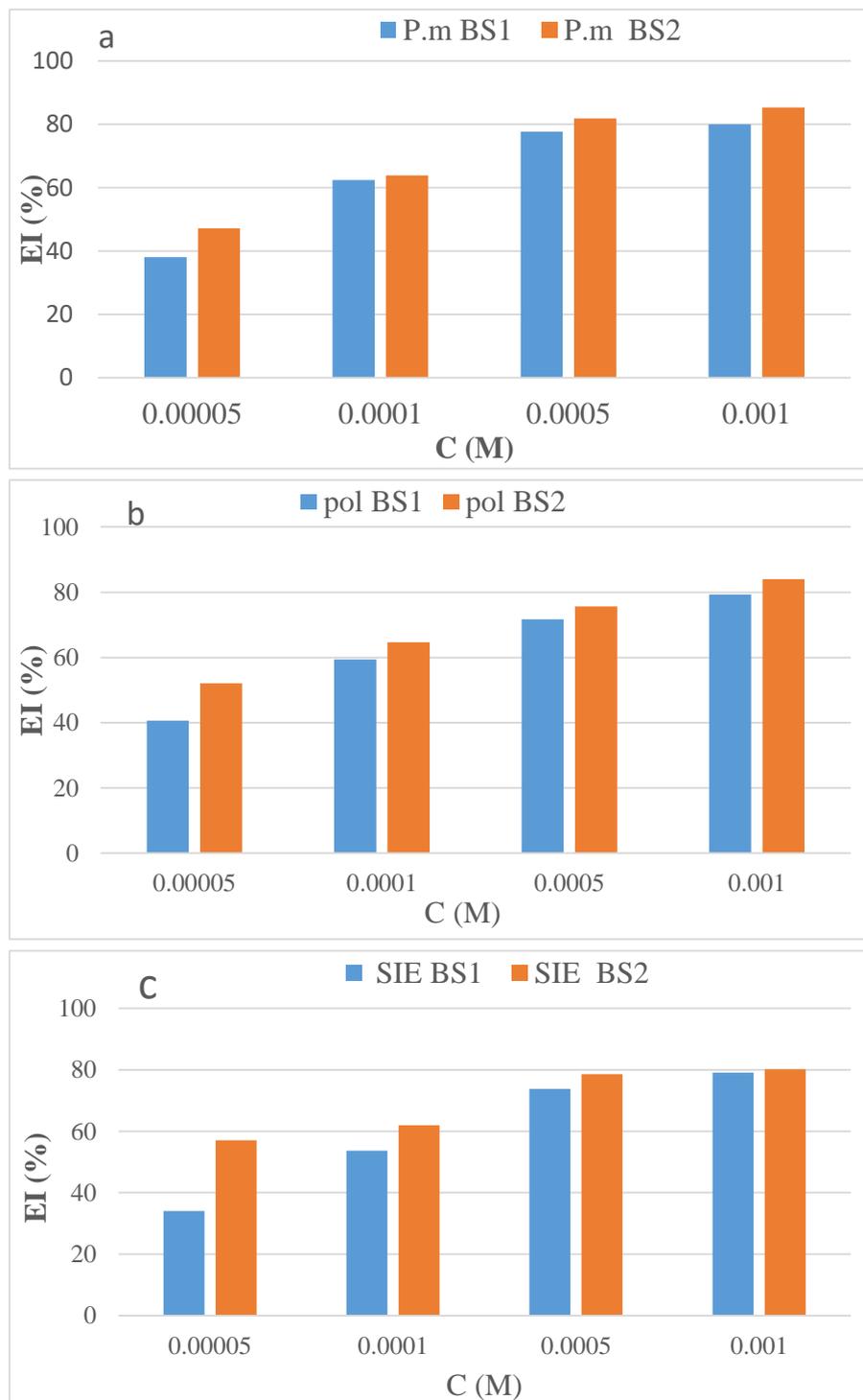


Figure III.9 : Comparaison de l'efficacité inhibitrice entre BS₁ et BS₂ obtenue par : a- gravimétrie, b-polarisation , c-impédance

Les résultats montrent que le composé BS₂ est plus inhibitif la corrosion d'acier doux que le composé BS₁.

Selon la littérature antérieure, la résonance rend le composé organique plus stable, ce qui entraîne une augmentation de la densité électronique autour les centres actifs qui composent ce composé, pour ça le composé devient plus réactif [23]–[25]. Cela facilite probablement le transfert d'électrons π ou des électrons libres des hétéroatomes vers la surface métallique, donc l'inhibiteur deviennent plus efficace contre la corrosion.

Cependant dans notre travail, BS₁ a un noyau aromatique lié au soufre S, ce qui permet au composé d'être plus conjugaison par rapport à l'autre composé, et cela permet à la liaison π - d'être très mobile, rendant ce composé plus stable. Mais les résultats expérimentaux montrent que le BS₂ est le plus efficace que BS₁. Ce résultat peut être expliqué par l'encombrement stérique du dérivé phényle de BS₁ quand il se lie à la surface, qui a un impact majeur sur la diminution de l'efficacité de l'inhibition, ainsi qu'aux facteurs électroniques de l'inhibiteur. Ce qui rend également l'adsorption de BS₂ sur la surface métallique est plus favorable que celle de BS₁ [24].

III.1.2.5. La voltamétrie cyclique

La **Figure III.10** présente les courbes de voltampérométrie cycliques pour la corrosion de l'acier doux en l'absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs BS₁ et BS₂ à température ambiante. On observe une courte région passive dans la partie anodique. Ceci est impliqué par le retardement du transfert de charge dû à la formation d'une couche à l'interface métal/solution, qui provoque la formation du film passif à la surface de l'acier doux [26]. Il apparaît dans la région transpassive le pic anodique en présence d'inhibiteurs est plus large qu'en l'absence d'inhibiteurs, et la densité de courant diminue en présence d'inhibiteurs BS₁ et BS₂. Cela indique l'adsorption d'inhibiteurs sur la surface de l'acier doux [27].

III.1.2.6 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption nous permettent d'évaluer et de quantifier les nombres d'adsorbats exactes sur la surface métallique ainsi que de connaître les mécanismes d'adsorption des composés organiques sur la surface métallique, pour cela on a tracer différentes isothermes d'adsorption comprenant Langmuir, Temkin, Frumkin et El-awadi basées sur les équations suivantes [28]–[30]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (\text{Isotherme de Langmuir}) \quad (\text{III.11})$$

$$\exp(f \cdot \theta) = K_{ads} \quad (\text{Isotherme de Temkin}) \quad (\text{III.12})$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad (\text{Isotherme de Frumkin}) \quad (\text{III.13})$$

$$\log \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) = \log K_{ads} + y \log C_{inh} \quad (\text{Isotherme de El-Awadi}) \quad (\text{III.14})$$

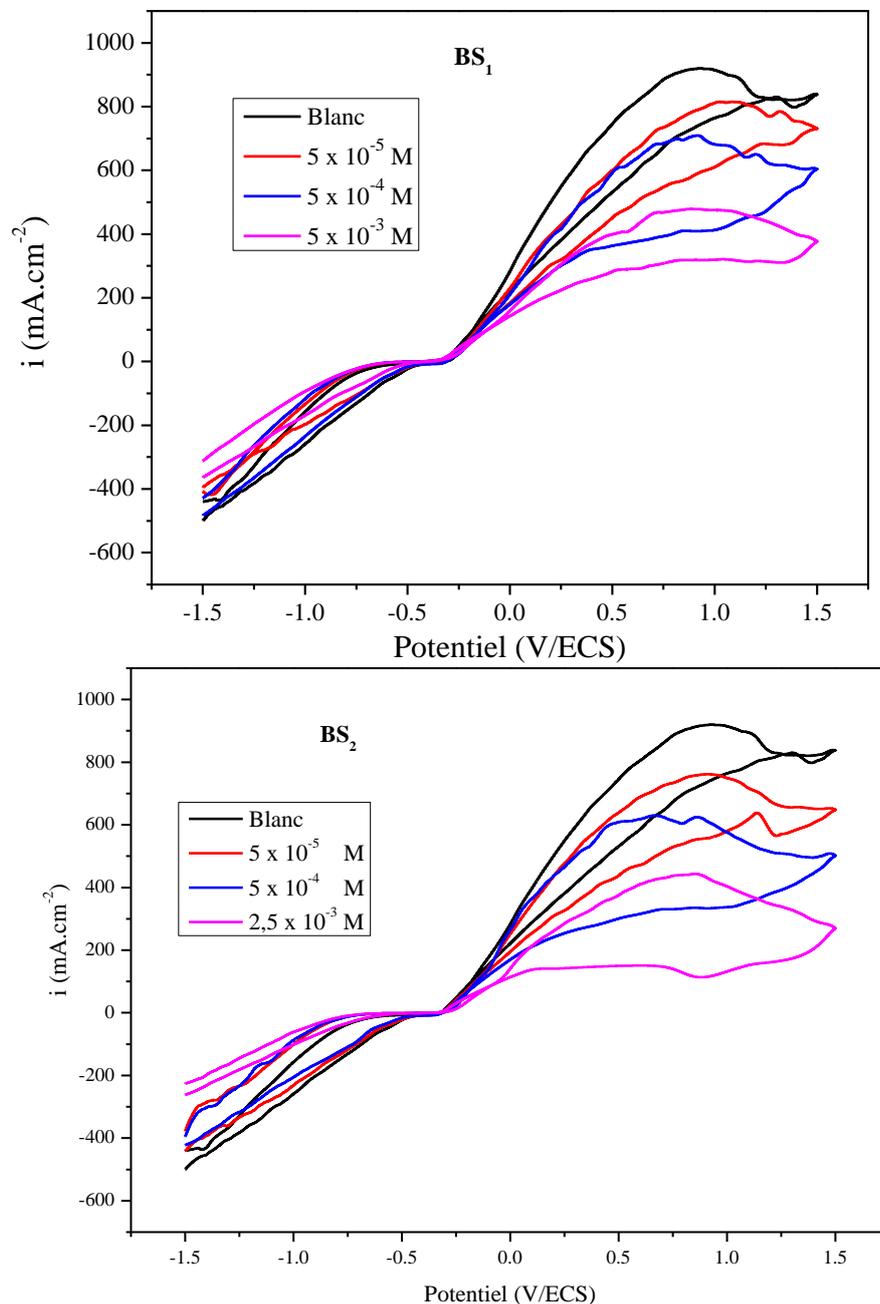


Figure III.10 : Voltammogrammes cycliques de l'acier doux en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs BS1 et BS2 à température ambiante.

Où C_{inh} est la concentration d'inhibiteur, θ est le taux de recouvrement de la surface, y est le nombre de sites actifs à la surface du métal et K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption.

On peut voir dans la **Figure III.11** que les coefficients de corrélation linéaire pour les isothermes de Langmuir sont proches de l'unité (~ 1), ce qui indique que l'adsorption de BS₁ et BS₂ sur la surface de l'acier doux suit l'isotherme de Langmuir. Nous notons que dans le cas de la présence de BS₁ à 25°C, la valeur de la pente des lignes droites ajustées est le plus faible écart de 1 par rapport à la présence de BS₂, ce qui signifie que la force d'interaction entre les particules adsorbées sur la surface du métal en présence de BS₁ est la plus faible [31].

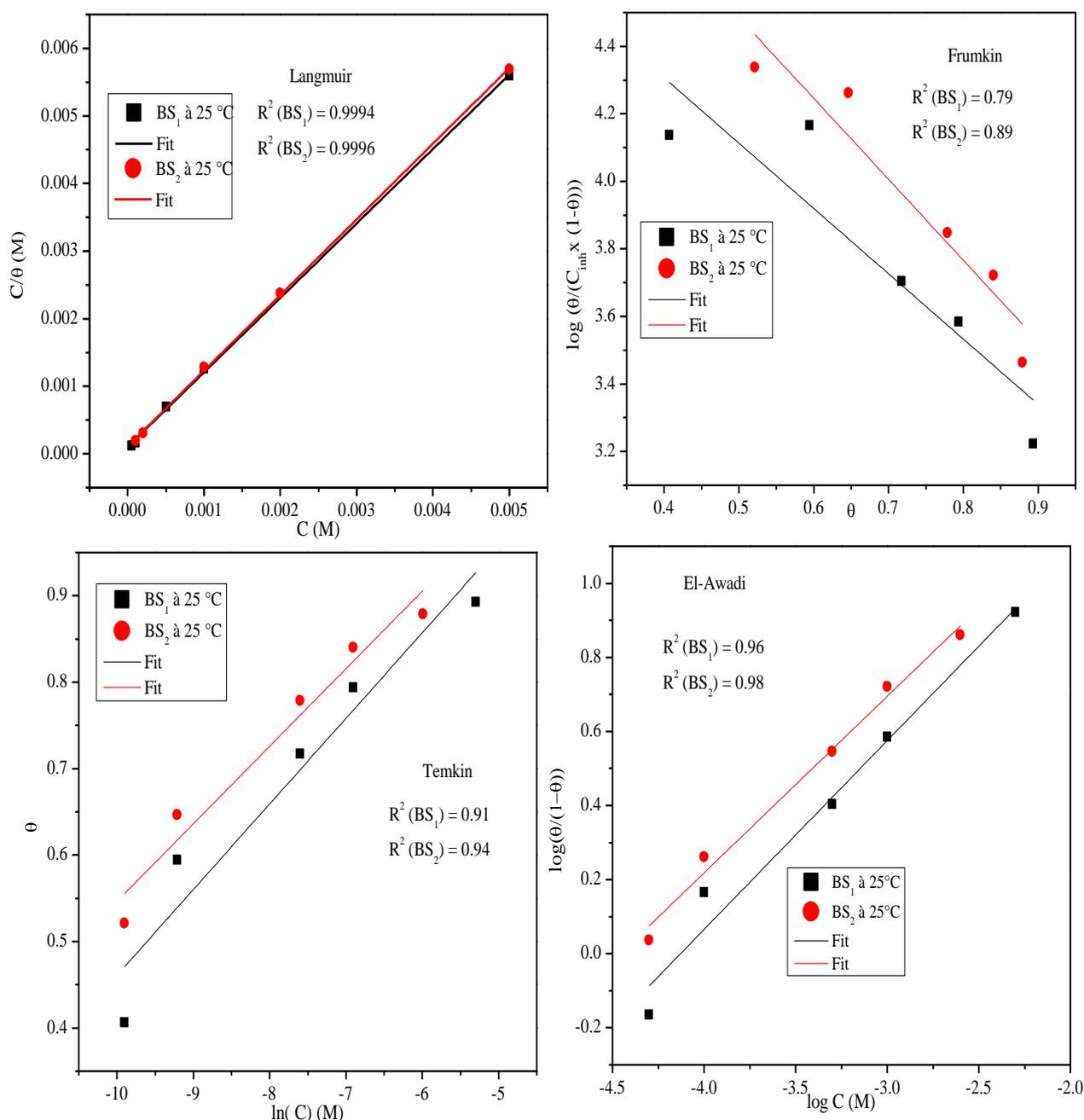


Figure III.11 : Différent isothermes d'adsorption des inhibiteurs BS₁ et BS₂ sur la surface d'acier doux

A partir de l'intersection de la droite de l'isotherme de Langmuir avec l'axe ordinal, nous avons calculé la constante d'adsorption K_{ads} , les résultats sont présentés dans le **Tableau III.4**.

Tableau III.4 : Corrélacion linéaire de l'isotherme de Langmuir et les paramètres thermodynamiques d'adsorption de BS₁ et BS₂ à 25°C

Inhibitors	R ²	slope	$K_{ads} \times 10^{-3}$ (M ⁻¹)	ΔG_{ads}^0 (KJ/mol)
BS ₁	0,999	1,10	9,59	-32,7
BS ₂	0,999	1,11	17,7	-34,2

On sait que plus les valeurs de la constante d'adsorption (K_{ads}) sont élevées, plus la capacité d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du métal est grande [32]. A partir des résultats obtenus, nous pouvons dire que l'inhibiteur BS₂ a une plus grande capacité d'adsorption sur la surface de l'acier doux. Cela indique que l'adsorption des molécules d'inhibiteur est le processus le plus préféré par rapport au processus de désorption [34].

L'énergie libre d'adsorption est calculée à partir des valeurs de la constante d'adsorption (K_{ads}) et en utilisant l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (\text{III.15})$$

Où 55,5 est la concentration molaire de l'eau pure, $R = 8,314 \text{ J/K.mol}$ est la constante générale des gaz parfait et T est la température en Kelvin. Les résultats de l'énergie libre adsorption (ΔG_{ads}^0) sont présentés dans le **Tableau III.4**.

D'après le **Tableau III.4**, nous avons constaté que toutes les valeurs de ΔG_{ads}^0 sont négatives, ce qui indique que l'adsorption des inhibiteurs (BS₁ et BS₂) sur la surface de l'acier doux se produit spontanément. En général, une valeur plus faible de ΔG_{ads}^0 indique une capacité élevée de l'inhibiteur à s'adsorber sur la surface du métal [35], ceci signifie que BS₂ plus adsorber que BS₁. D'autre part, si la valeur de ΔG_{ads}^0 est autour ou inférieure à -20 KJ/mol , alors l'adsorption est physique, et elle se produit en raison de la force d'attraction de charge entre les molécules d'inhibiteur et la surface métallique. Alors que si la valeur de ΔG_{ads}^0 est autour ou supérieure à -40 KJ/mol , cela indique que l'adsorption est chimique, donc l'inhibiteur est adsorbé à la surface du métal par liaison de coordination. Dans ce travail, nous avons constaté que les valeurs ΔG_{ads}^0 de BS₁ et BS₂ sont comprises entre -20 KJ/mol et -40 KJ/mol , ce qui indique que l'adsorption de ces deux inhibiteurs à la surface de l'acier doux se produit physiquement et chimiquement [33], [35].

III.2. Analyse de surface

III.2.1 Analyse spectroscopique par UV-Vis

Les solutions contenant les inhibiteurs étudiés ont été analysées avant et après immersion de l'acier doux en utilisant la technique UV-vis afin de déterminer la formation de complexes Fe-BS₁ et Fe-BS₂. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure III.12**.

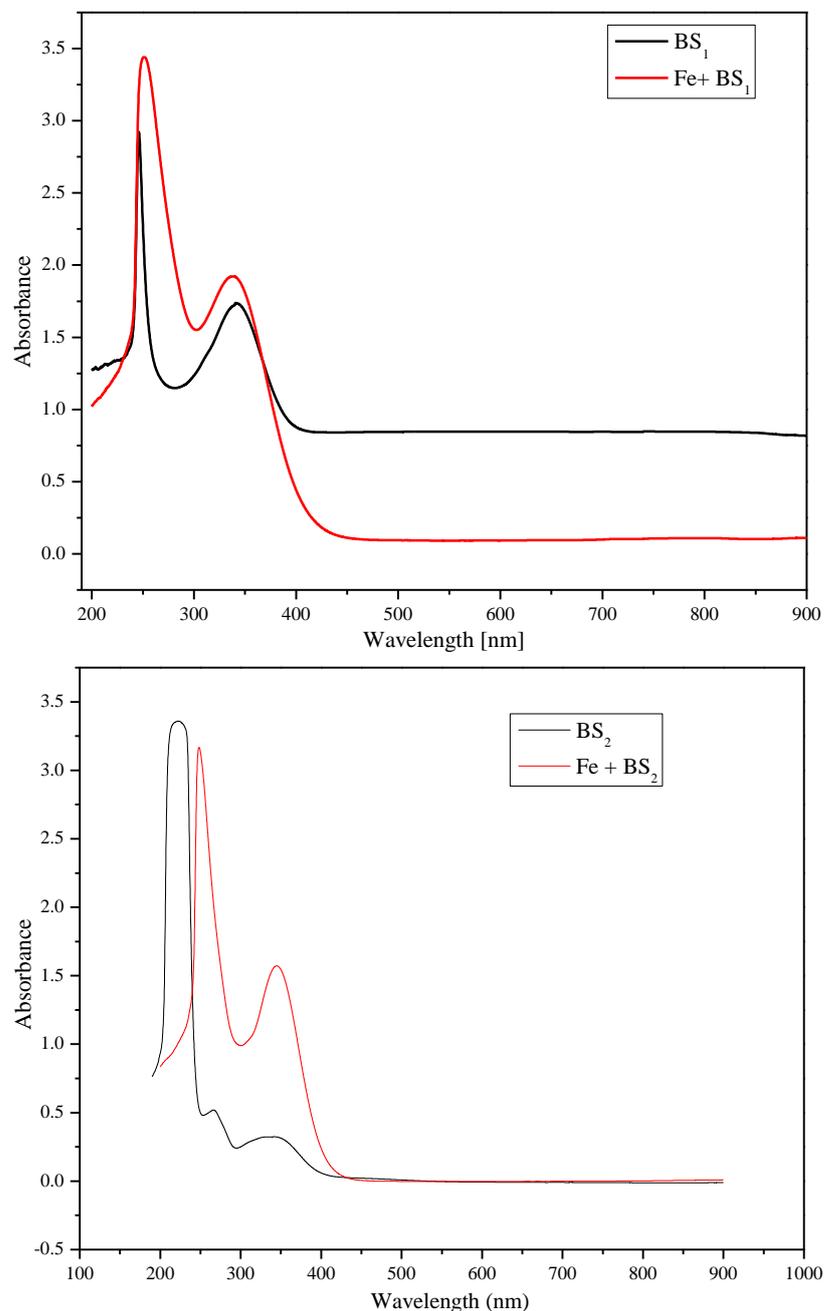


Figure III. 12 : Les spectres UV-Vis des inhibiteurs BS₁ et BS₂ avant et après l'immersion d'acier doux dans la solution HCl 1 M.

Les spectres d'absorption des solutions contenant l'inhibiteur BS₁ et BS₂ avant immersion de l'acier doux (**Figure III.12.a**) montre des bandes d'absorption entre 222 – 265 nm due à la

transition $\pi \rightarrow \pi^*$ dans les cycles aromatiques et une autre bande à 341 nm pour les deux inhibiteurs, cette bande due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ dans la molécule BS_1 et BS_2 . Tandis que le spectre d'absorption de la solution contenant les deux inhibiteurs BS_1 et BS_2 après immersion de l'acier doux (**Figure III.12.b**) montre également deux bandes qui ont la même forme que celle de la solution de l'inhibiteurs BS_1 et BS_2 avant l'immersion de l'acier doux, mais avec un décalage dans la bande d'absorption. Tout ceci indique la formation d'un complexe $\text{Fe} - \text{BS}_1$ et $\text{Fe} - \text{BS}_2$ entre Fe^{2+} et les composés BS_1 et BS_2 avec la possibilité de former des liaisons faibles entre eux (adsorption physique) [27], [31].

III.2.2. La microscopie électronique à balayage MEB /EDX

Les micrographies de l'acier doux qui ont été immergés pendant 24 h à 25°C dans HCl 1 M sans et avec une concentration optimale des inhibiteurs BS_1 et BS_2 sont présentées dans la **Figure III.13**.

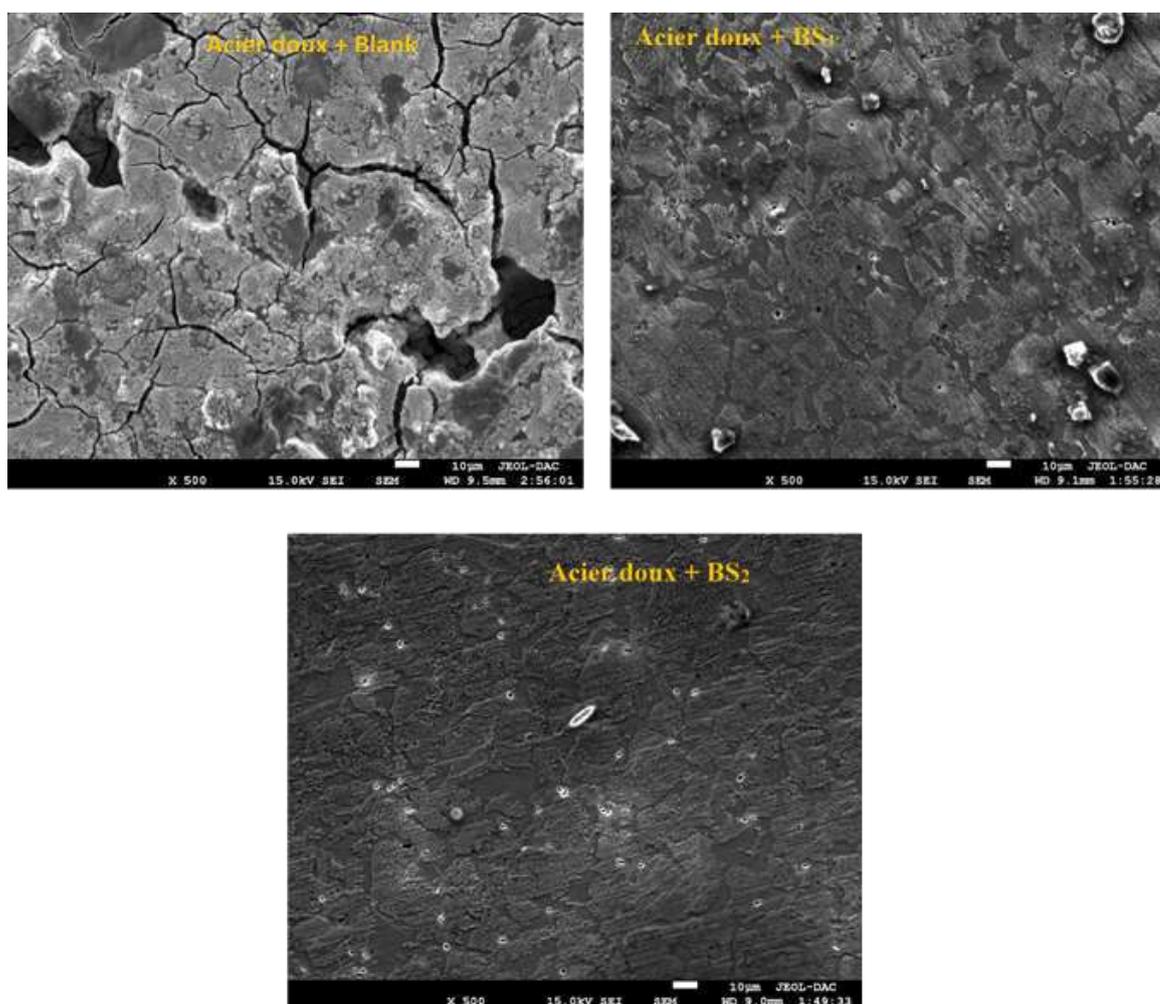


Figure III.13 : Micrographies (MEB) de la surface de l'acier doux à 25°C après 24 h d'immersion dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs BS_1 et BS_2

A partir de cette Figure, on peut voir que la surface de l'acier doux immergé en l'absence d'inhibiteur apparaît plus rugueuse et a des pores en raison de la dissolution du fer.

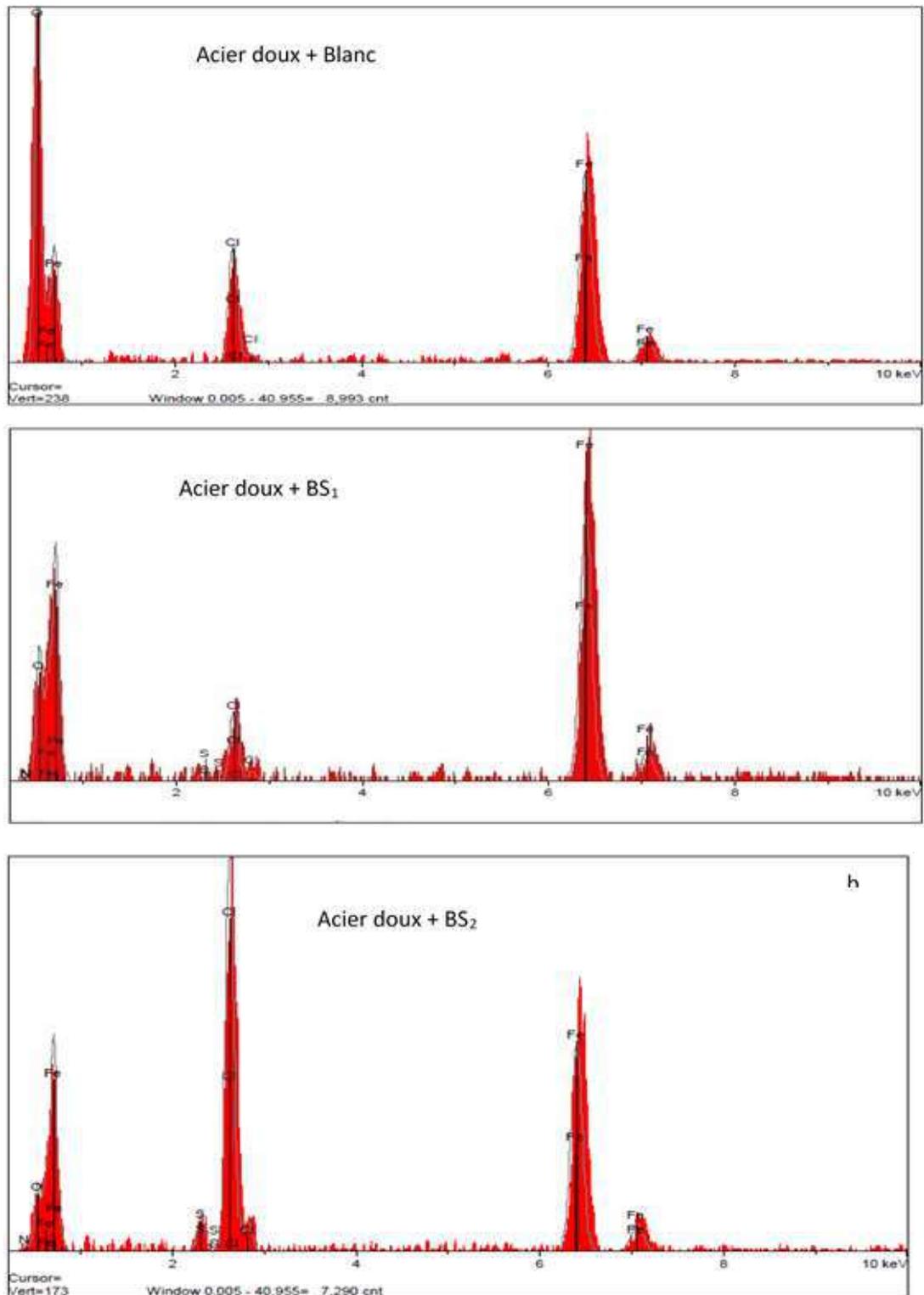


Figure III.14 : Analyse EDX de la surface de l'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ après 24 h d'immersion dans HCl 1M.

Cependant, en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ nous avons remarqué que la surface est devenue relativement lisse et que les trous ont presque complètement disparu. Cela montre que les inhibiteurs peuvent former un film protecteur adsorbé sur la surface métallique, résultant une diminution du contact entre le métal et la solution chlorhydrique.

De plus, à travers les spectres EDX présentés dans la **Figure III.14** et le **Tableau III.5**, nous avons remarqué la présence de certains éléments inclus dans les molécules organique étudié (BS₁ et BS₂) sur la surface de l'acier doux en présence de celui-ci, tels que le soufre (S) et l'azote (N). Tout ceci indique l'adsorption des inhibiteurs BS₁ et BS₂ sur la surface de l'acier doux, formant une couche protectrice qui réduit considérablement la corrosion du fer en milieu acide [37], [38].

Tableau III.5 : Pourcentage atomique des éléments détectés à la surface de l'acier doux en utilisant les spectres EDX.

	N	O	S	Cl	Fe
Blanc	/	60,66	/	6,53	32,80
Inhibiteur BS ₁	3,133	28,71	0,864	5,57	61,72
Inhibiteur BS ₂	6,018	18,79	2,24	27,67	45,27

III.2.3 Mesure l'angle de contact

Les résultats de la mesure de l'angle de contact en présence et en absence de l'inhibiteur BS₁ et BS₂ sont présentés dans la **Figure III.15**. On peut voir que l'angle de contacte en présence d'inhibiteur est plus grand que dans le cas de son absence, cela indique qu'il y a une absence de contact direct entre la surface métallique et l'eau lorsque les inhibiteurs BS₁ et BS₂ sont présent, ce qui signifie que la surface métallique est devenue plus hydrophobe, cela prouve la formation d'une couche organique sur la surface métallique [40]. Ces résultats sont cohérents avec les résultats MEB/EDX.

En d'autre part l'angle de contact de l'inhibiteur BS₂ est supérieur que celle de l'inhibiteur de l'inhibiteur BS₁. Cela nous assure que l'inhibiteur BS₂ est plus efficace que l'inhibiteur BS₁, ce qui signifie que ces résultats sont cohérents avec les résultats des méthodes électrochimiques et la perte de masse.

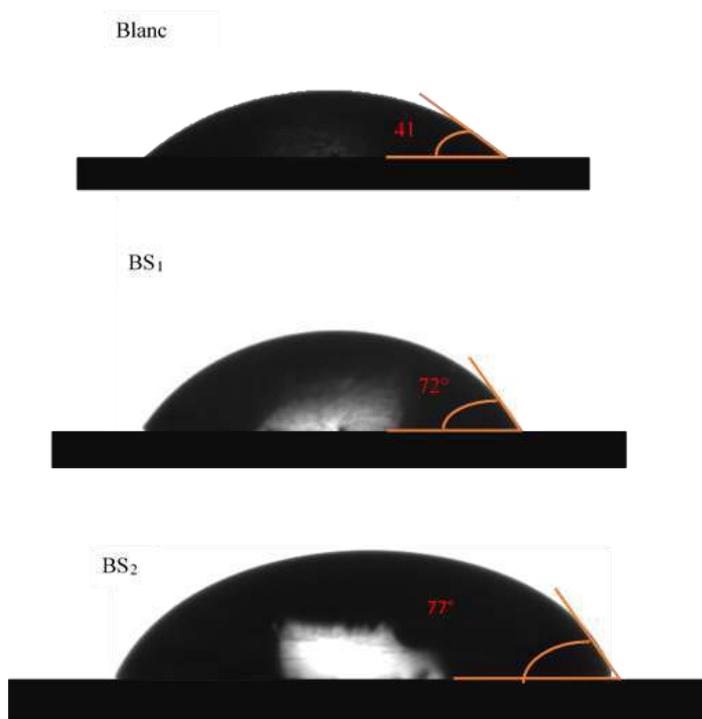


Figure III.15 : Angle de contact d'une surface en acier doux en absence et en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ après 24 h d'immersion dans HCl 1M.

III.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

L'utilisation des méthodes de rayons X (DRX) est un outil performant pour connaître l'étendue du recouvrement de la couche protectrice de la surface métallique en plus de connaître la surface sur laquelle se produit le phénomène d'absorption de l'inhibiteur.

Les résultats de la DRX pour l'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ sont présentés dans la **Figure III.16**. En l'absence de l'inhibiteur, trois pics apparaissent, le premier à 21,8° peut représenter l'oxyde de fer, le second à 43,81° représente *Fe* (1 1 0) et semble plus intense car c'est la surface la plus stable et le troisième apparaît presque à 64.20° représente *Fe* (2 0 0) [40], [41]. Cependant, en présence des inhibiteurs, le pic d'oxyde de fer disparaît et les autres pics apparaissent avec une intensité moindre que dans le cas du blanc. Tout ceci indique l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux et la formation d'une couche protectrice par les complexes créés entre le fer et les inhibiteurs BS₁ et BS₂ [41], [42].

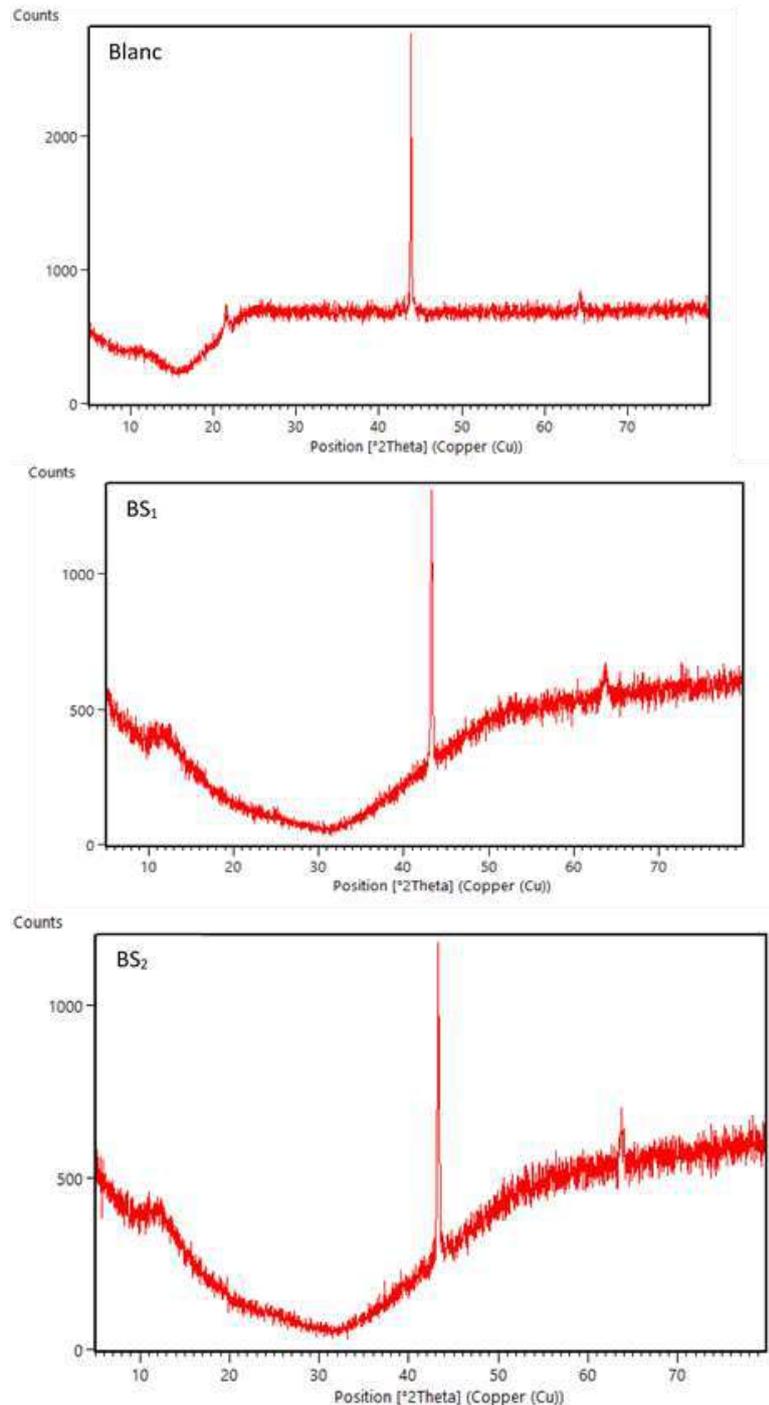


Figure III.16 : DRX de la surface d'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ après 24 h d'immersion dans HCl 1M.

III.3 étude la stabilité de couche protectrice de BS₁ et BS₂

Afin d'étudier la résistance de la couche formée à la surface du métal, l'effet du temps et de la température d'immersion, en plus de l'effet de la surtension, ont été étudié.

III.3.1 Effet du temps sur la stabilité de la couche protectrice

Après l'étude de la formation de la couche protectrice de l'acier XC48 dans le milieu HCl 1 M à 24 h d'immersion, dans la plage de temps 24-120h on va étudier la stabilité de la couche protectrice en présence de la concentration optimale de chaque inhibiteur étudié 5×10^{-3} M pour BS₁ et $2,5 \times 10^{-3}$ M pour BS₂.

Le **Tableau III.6** regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion (V_{corr}) de l'acier doux dans HCl 1M et l'efficacité inhibitrice $EI_g(\%)$ à différents temps d'immersion (24 h, 48 h, 72 h et 120 h) du BS₁ et BS₂ calculées par gravimétrie.

Tableau III.6 : Vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différents temps d'immersion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à concentration optimal à température ambiante.

Inhibiteur	Temps (h)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	$EI_g(\%)$	θ
Blanc	24	0,682	/	/
	48	1,1305	/	/
	72	1,7262	/	/
	120	1,2306	/	/
BS ₁	24	0,0502	92,62	0,9262
	48	0,0414	96,33	0,9633
	72	0,0302	98,24	0,9824
	120	0,0526	95,72	0,9572
BS ₂	24	0,070	89,69	0,896
	48	0,068	93,95	0,939
	72	0,059	96,55	0,965
	120	0,062	94,92	0,949

Les résultats obtenus montrent que :

- En absence d'inhibiteur, la vitesse de corrosion de l'acier augmente avec le temps d'immersion c'est-à dire qu'il y a une dissolution continue du métal en milieu acide. Par contre, en présence d'inhibiteur, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du temps d'immersion jusqu'à 72 h (**Figure III.17**). Cette augmentation est due à l'accroissement du nombre des particules inhibitrices à la surface du métal, ce qui indique la stabilité de la couche protectrice formé à 24h. Mais Lorsque le temps d'immersion augmente au-delà de 72 h, nous avons observé une diminution de l'efficacité inhibitrice. Cette diminution peut être due à la rupture d'une partie du film protecteur en raison de

l'attaque continue des ions chlorure du milieu acide et donc à une compétition entre la formation du complexe fer-BS et du complexe fer-chlorure/hydroxyde de fer. Dans ce cas, la formation du complexe chlorure de fer peut être plus favorable que celle du complexe fer-BS [44].

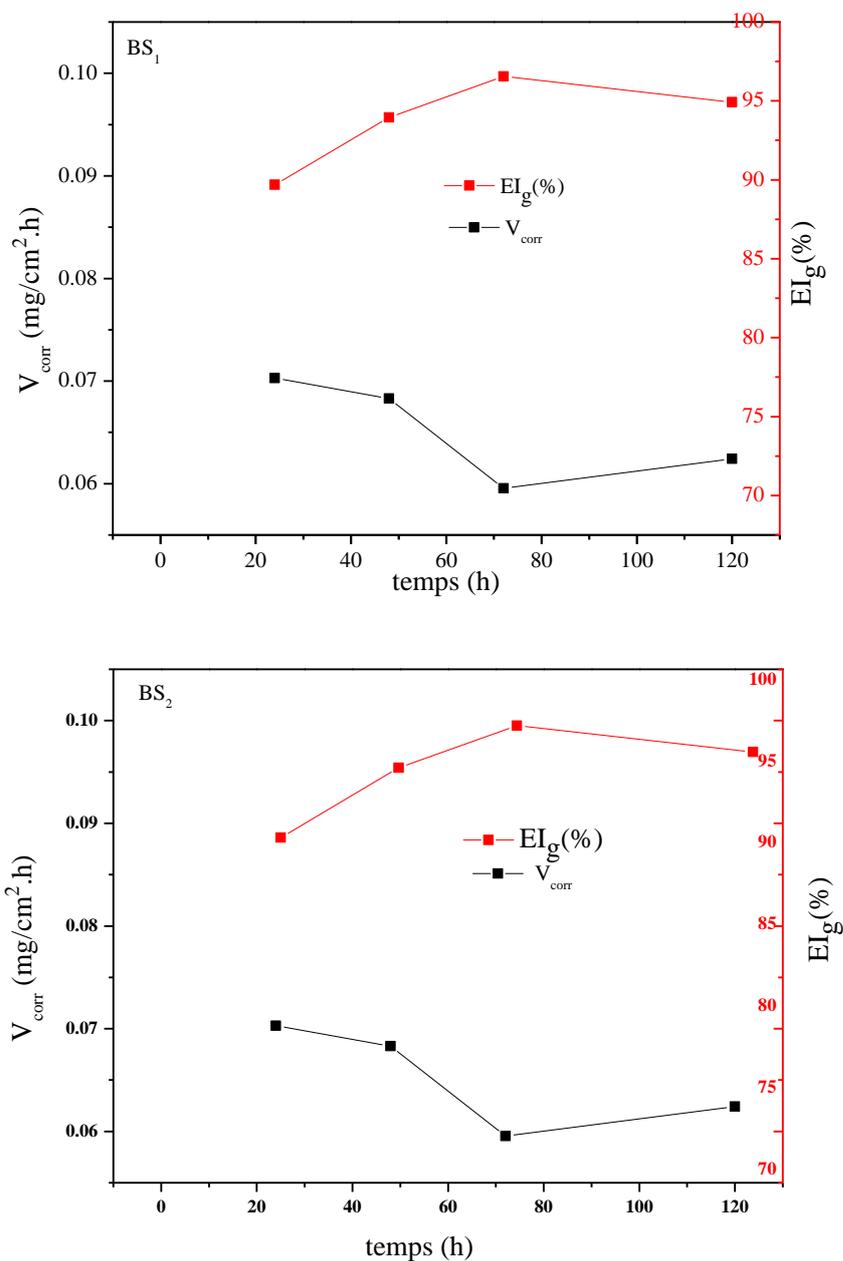


Figure III.17 : L'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion de l'acier doux dans HCl 1 M en présence de concentration optimal des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à température ambiante.

III.3.2 Effet de la température

La température a une forte influence sur les phénomènes de corrosion, car une augmentation de la température accélère généralement les réactions de corrosion, et elle peut entraîner un affaiblissement de la résistance de l'acier à la corrosion. En ce qui concerne les inhibiteurs organiques, l'augmentation de la température peut modifier leur comportement, et les couches de ces composés organiques ou les complexes formés à la surface peuvent se dissoudre plus facilement [44], [45].

Dans le but d'étudier l'influence de ce facteur sur le pouvoir inhibiteur du BS₁ et BS₂ de l'acier doux en milieu HCl 1M, nous avons effectué des mesures électrochimiques stationnaires (les courbes de polarisation) en absence et en présence de différentes concentrations de ces inhibiteurs pour des températures égales à 25, 35, 45 et 55 °C après 30 minutes d'immersion.

La **Figure III.18** représente l'effet de la température sur les courbes de polarisation de l'acier en milieu HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à des concentrations optimales de 5×10^{-3} M et $2,5 \times 10^{-3}$ M respectivement. Pour les autres concentrations d'inhibiteurs, les courbes de polarisations ont la même allure.

Les paramètres électrochimiques ainsi que le pouvoir inhibiteur en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur BS₁ et BS₂ dans la solution de HCl 1M en fonction de la température sont illustrés respectivement dans les **Tableaux III.7 et III.8**

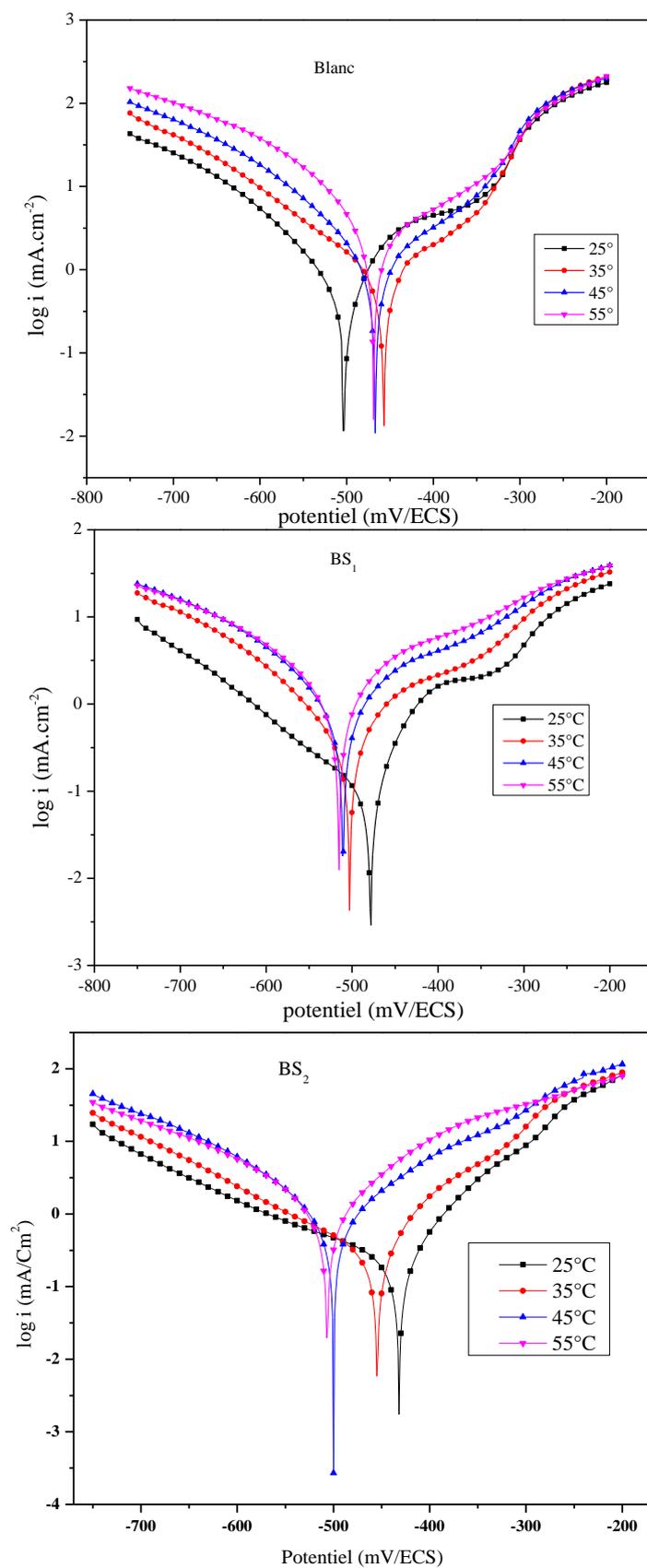


Figure III.18 : Coubes de polarisation obtenus pour l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à différentes températures.

Tableau III.7 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de BS₁ à différentes températures.

T(°C)	C _{inh} (M)	E _{corr} (mV/SCE)	β _a (mV/dec)	β _c (mV/dec)	i _{corr} (mA/cm ²)	IE _p (%)	θ
25	Blanc	-503	38,4	-71,1	0,271	/	
	5 × 10 ⁻⁵	-509	35	-67,6	0,161	40,656	0,406
	1 × 10 ⁻⁴	-500	26,7	-41,1	0,11	59,454	0,594
	5 × 10 ⁻⁴	-479	24,3	-42,6	0,071	73,829	0,738
	1 × 10 ⁻³	-467	23,8	-38,2	0,056	79,358	0,793
	5 × 10 ⁻³	-478	21,1	-30,7	0,029	89,310	0,893
35	Blanc	-456	60,7	-65,8	0,431	/	
	5 × 10 ⁻⁵	-465,8	38,7	-39,5	0,289	32,900	0,329
	1 × 10 ⁻⁴	-460,3	26,2	-28,1	0,219	49,153	0,491
	5 × 10 ⁻⁴	-450,2	21,7	-23,7	0,157	63,459	0,634
	1 × 10 ⁻³	-448,8	18,3	-19	0,128	70,252	0,702
	5 × 10 ⁻³	-501,7	27,1	-31	0,089	79,202	0,792
45	Blanc	-466,2	60,4	-55,2	0,536	/	
	5 × 10 ⁻⁵	-465,2	39,6	-38,8	0,392	26,865	0,268
	1 × 10 ⁻⁴	-471,3	27,9	-27,4	0,301	43,75	0,437
	5 × 10 ⁻⁴	-464,6	20,9	-21,1	0,221	58,638	0,586
	1 × 10 ⁻³	-461,1	21,9	-22,2	0,169	68,302	0,683
	5 × 10 ⁻³	-510,2	20,8	-23	0,134	74,888	0,748
55	Blanc	-467,6	37,4	-30,4	0,632	/	
	5 × 10 ⁻⁵	-470	26,9	-22,5	0,508	19,509	0,195
	1 × 10 ⁻⁴	-467,9	22,6	-19,7	0,420	33,481	0,334
	5 × 10 ⁻⁴	-466	24,3	-26,3	0,318	49,620	0,496
	1 × 10 ⁻³	-469,9	21	-20,4	0,244	61,376	0,613
	5 × 10 ⁻³	-514,9	20,8	-23,7	0,180	71,503	0,7150

Tableau III.8 : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de BS₁ à différentes températures.

T(°C)	C _{inh} (M)	E _{corr} (mA/ECS)	β _a (mA/dec)	β _c (mA/dec)	i _{corr} (mA/cm ²)	IE _p (%)	θ
25	Blanc	-503	38,4	-71,1	0,271	/	
	5 × 10 ⁻⁵	-473	42,2	-60,6	0,129	52,119	0,521
	1 × 10 ⁻⁴	-456,6	31,2	-43,6	0,095	64,651	0,646
	5 × 10 ⁻⁴	-442	43,4	-73,6	0,066	75,635	0,756
	1 × 10 ⁻³	-435	30,5	-41,5	0,043	84,039	0,840
	2,5 × 10 ⁻³	-449	33,8	-80,5	0,032	87,910	0,879
35	Blanc	-456	60,7	-65,8	0,431	/	
	5 × 10 ⁻⁵	-477,5	51,4	-78,9	0,244	43,334	0,433
	1 × 10 ⁻⁴	-479	37	-45,8	0,178	58,590	0,585
	5 × 10 ⁻⁴	-460	27,8	-38,3	0,117	72,826	0,728
	1 × 10 ⁻³	-470	52,2	-69,8	0,097	77,509	0,775
	2,5 × 10 ⁻³	-453,5	27,5	-37,7	0,077	82,054	0,820
45	Blanc	-466,2	60,4	-55,2	0,536	/	
	5 × 10 ⁻⁵	-469,3	33,7	-37,6	0,334	37,518	0,375
	1 × 10 ⁻⁴	-445	48,4	-78,6	0,259	51,548	0,515
	5 × 10 ⁻⁴	-457,5	38	-43,3	0,204	61,940	0,619
	1 × 10 ⁻³	-489	42,2	-46,3	0,159	70,167	0,701
	2,5 × 10 ⁻³	-499,7	32,7	-32,3	0,131	75,410	0,754
55	Blanc	-467,6	37,4	-30,4	0,632	/	
	5 × 10 ⁻⁵	-482,5	30,4	-30,3	0,476	24,620	0,246
	1 × 10 ⁻⁴	-488	32,8	-32,4	0,378	40,126	0,401
	5 × 10 ⁻⁴	-496,7	26,5	-25,4	0,297	52,927	0,529
	1 × 10 ⁻³	-489	19,5	-19	0,225	64,287	0,642
	2,5 × 10 ⁻³	-507,8	20,7	-20,3	0,175	72,278	0,722

D'après les **tableaux III.7 et III.8**, on remarque que :

- La densité du courant de corrosion diminue avec l'augmentation des concentrations des inhibiteurs et augmente avec l'augmentation de la température
- Le potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) est modifié par l'accroissement de la température de 25 à 55°C.

- La décroissance de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température est attribuée à la désorption des molécules d'inhibiteur adsorbées initialement. On explique cette diminution par la présence d'interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface du métal et l'inhibiteur [47]. Ces interactions sont très susceptibles de se briser dès que l'agitation thermique augmente. Par ailleurs, l'augmentation de la température décale l'équilibre d'adsorption-désorption vers le processus de désorption, ce qui réduit le pouvoir inhibiteur des composés étudiés [46], [48].

On a déterminé les paramètres d'activation du processus de corrosion en présence et en l'absence d'inhibiteurs, à différentes températures. En effet, les valeurs de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) obtenues grâce aux courbes de polarisation ont permis de déterminer l'énergie d'activation (E_a), selon l'équation d'Arrhenius [23] :

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

Où A est une constante liée au nombre des centres effectifs, E_a est l'énergie d'activation de la réaction de corrosion de l'acier doux, T est la température et R est la constante générale des gaz.

Nous avons tracé la régression linéaire de $\ln(i_{corr})$ en fonction de $(1/T)$ montrée dans la **Figure III.19.a**, afin de calculer les paramètres d'activation pour la dissolution de l'acier doux dans 1M HCl qui sont présentés dans le **Tableau III.9**

D'après les résultats, on constate que les coefficients de régression linéaire pour toutes les courbes sont proches de 1 indiquant que la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique peut être expliquée en utilisant le modèle cinétique [49].

D'autre part, si nous supposons qu'il n'y a pas d'homogénéité énergétique à la surface du métal, alors les sites actifs sur le métal ont des énergies différentes, et il y a donc deux possibilités pour adsorber l'inhibiteur à la surface. La première possibilité, lorsque $E_a (inh)$ est supérieur à $E_a (Blanc)$, l'inhibiteur est adsorbé sur les sites actifs de plus faible énergie, tandis que le processus de corrosion se produit principalement sur les sites actifs de plus grande énergie. La deuxième possibilité se produit lorsque $E_a (inh)$ est inférieur à $E_a (Blanc)$, où les valeurs de A sont inférieures au nombre de molécules de HCl seules, ce qui signifie que le nombre de sites nus les plus actifs impliqués dans le processus de corrosion est faible. Ce phénomène se produit souvent lorsque l'inhibiteur protège ensemble les sites les plus et les moins actifs. Dans notre

travail, nous avons trouvé que $E_a(BS_1)$ et $E_a(BS_2)$ sont plus élevés que $E_a(Blanc)$ à toutes les concentrations des inhibiteurs (BS_1 , BS_2), ceci indique l'apparition d'une adsorption physique de l'inhibiteur sur la surface de l'acier doux, comme cette constatation a également été atteinte par d'autres chercheurs [50], [51].

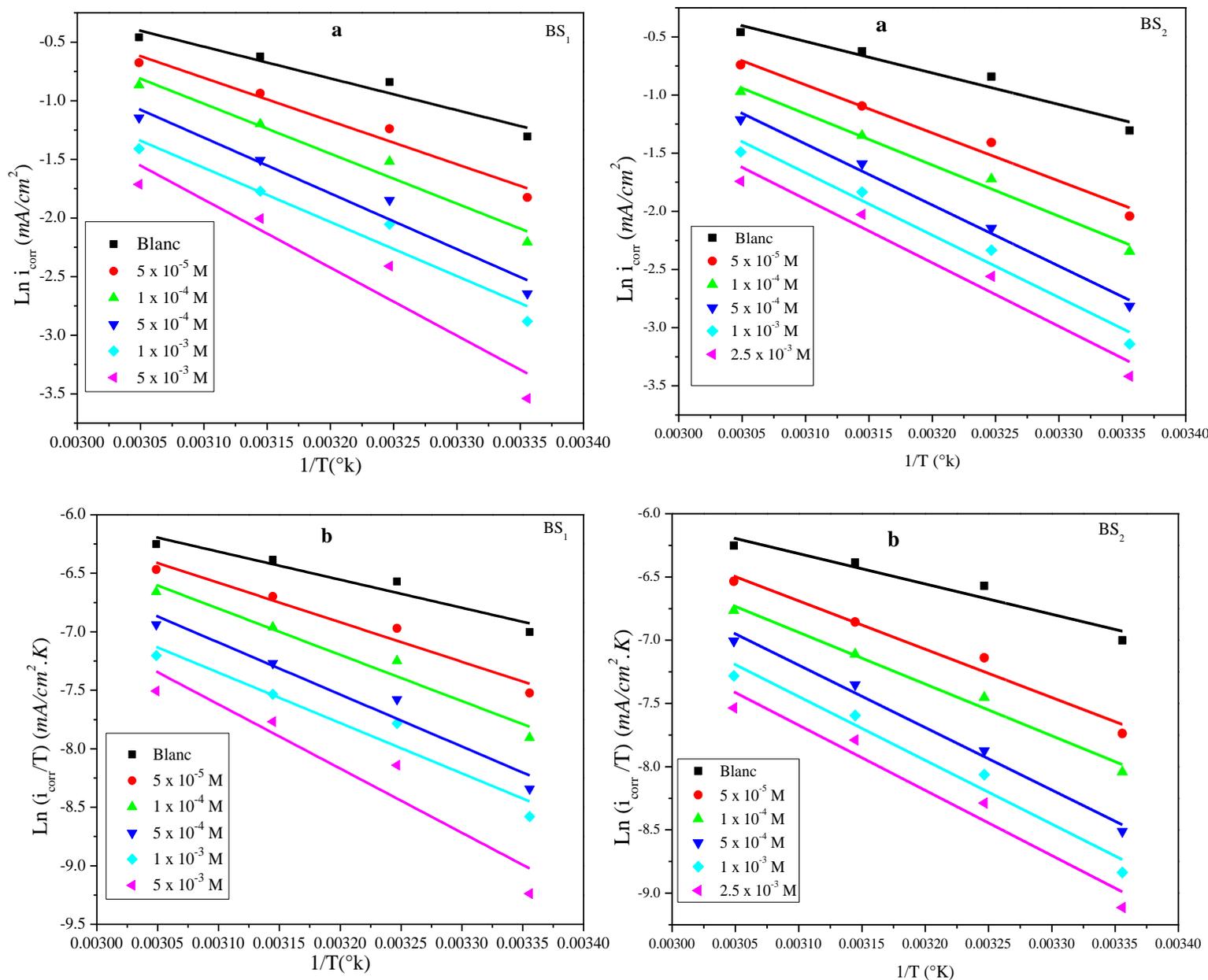


Figure III.19 : Diagramme d'Arrhenius pour la densité de courant de corrosion de l'acier doux dans un milieu HCl 1 M, sans et avec différentes concentrations d'inhibiteurs (BS_1 et BS_2).

On peut calculer l'enthalpie d'activation ΔH_a^0 et l'entropie d'activation ΔS_a^0 par l'équation suivante :

$$K = \left(\frac{RT}{Nh}\right) \times e^{\frac{\Delta S_a^0}{R}} \times e^{\frac{-\Delta H_a^0}{RT}} \tag{III.17}$$

Où N et h sont respectivement le nombre d'Avogadro et la constante de Planck. Nous traçons la ligne $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1/T$, comme le montre la **Figure III.19.b**.

Tableau III.9 : Paramètres d'activation de l'acier doux dans 1 M HCl, en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs (BS₁ et BS₂).

Inhibiteur	C _{inh} (M)	E_a (KJ/mol)	ΔH_a^0 (KJ/mol)	ΔS_a^0 (J/mol)	R ² $\ln(i_{\text{corr}}) = f(1/T)$
	Blanc	22,525	19,927	-188,311	0,92
BS ₁	5×10^{-5}	30,664	28,067	-165,281	0,95
	1×10^{-4}	35,438	32,841	-152,311	0,95
	5×10^{-4}	39,561	36,964	-141,919	0,95
	1×10^{-3}	38,396	35,798	-147,739	0,92
	5×10^{-3}	48,228	45,631	-119,471	0,87
BS ₂	5×10^{-5}	22,525	19,927	-188,269	0,92
	1×10^{-4}	34,366	31,769	-154,665	0,96
	5×10^{-4}	36,612	34,015	-149,770	0,98
	1×10^{-3}	47,560	41,064	-130,110	0,98
	$2,5 \times 10^{-3}$	44,526	41,929	-129,457	0,96

Nous avons extrait les deux valeurs suivantes : $-\Delta H_a^0/R$ qui correspond à la pente de la droite et $\left[\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_a^0}{R} \right]$ où il s'agit de l'intersection de la droite avec l'axe des ordres. En utilisant ces deux derniers, l'enthalpie d'activation (ΔH_a^0) et l'entropie d'activation (ΔS_a^0) ont été calculées et sont présentées dans le **Tableau III.9**. De ce tableau, il est clair que l'enthalpie d'activation est positif, ce qui indique que la réaction de dissolution du fer dans une solution acide est une réaction endothermique et donc difficile à réaliser. Alors que, les valeurs de l'entropie d'activation sont négatif, cela indique que le complexe activé dans l'étape déterminant de vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation et ceci signifie donc que l'existence d'un désordre lorsque les réactifs ont été transformés au complexe activé [46] Aussi, d'après le **Tableau III.9**, il est clair que la valeur de ΔS_a^0 en présence de l'inhibiteur a été augmentée par rapport à son absence indiquant que l'augmentation du désordre est due à l'arrangement des molécules orientées en surface par adsorption à travers les sites actifs. De plus, E_a et ΔH_a^0 changent de la même manière avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, indiquant que la vitesse de corrosion du fer est principalement liée aux paramètres cinétiques d'activation [37].

Tableau III.10 : Corrélation linéaire de l'isotherme de Langmuir et des paramètres thermodynamiques de l'adsorption BS₁ et BS₂ dans la gamme des températures

Inhibitors	T(°C)	R ²	slope	K _{ads} × 10 ⁻³ (M ⁻¹)	ΔG _{ads} (KJ/mol)	ΔH _{ads} (KJ/mol)	ΔS _{ads} (J/mol. K)
BS ₁	25	0,9995	1,10	9,59	-32,7	-20,566	41,103
	35	0,9995	1,24	7,90	-32,2		
	45	0,9997	1,30	7,08	-31,9		
	55	0,9992	1,35	4,25	-30,06		
BS ₂	25	0,999	1,11	17,7	-34,2	-31,42	22,75
	35	0,999	1,19	14,5	-33,7		
	45	0,998	1,29	9,96	-32,8		
	55	0,996	1,32	5,47	-31,3		

Afin de connaître l'effet de la température sur les paramètres thermodynamiques, celle-ci a été calculée à partir de l'isotherme de Langmuir (**Figure III.20**) ainsi que de la relation de Vant'Hoff. Alors qu'une courbe a été tracée Ln(K_{ads}) en fonction de 1/T (**Figure III.21**). Tous les paramètres thermodynamiques ont été calculés et tabulés dans le **Tableau III.10**

Alors que, l'augmentation de la température, provoque une diminution des valeurs de la constante d'adsorption K_{ads} et aussi de l'enthalpie libre. Cette diminution est due à la diminution de la force entre l'adsorbant et l'adsorbant [33].

A partir du **Tableau III.10**, nous avons observé que les valeurs de ΔH_{ads}⁰ sont négatifs, cela indique que le processus d'adsorption de l'inhibiteur BS₁ et BS₂ sur la surface de l'acier doux est une réaction exothermique [36]. Alors que la valeur positive de ΔS_{ads}⁰ est due à l'adsorption de l'inhibiteur entraîne une diminution de ΔS_{ads}⁰ mais la désorption des molécules d'eau conduit à une augmentation de ΔS_{ads}⁰, ainsi la valeur de ΔS_{ads}⁰ obtenue n'est que la somme algébrique de l'adsorption des molécules d'inhibiteur et de la désorption des molécules d'eau [52].

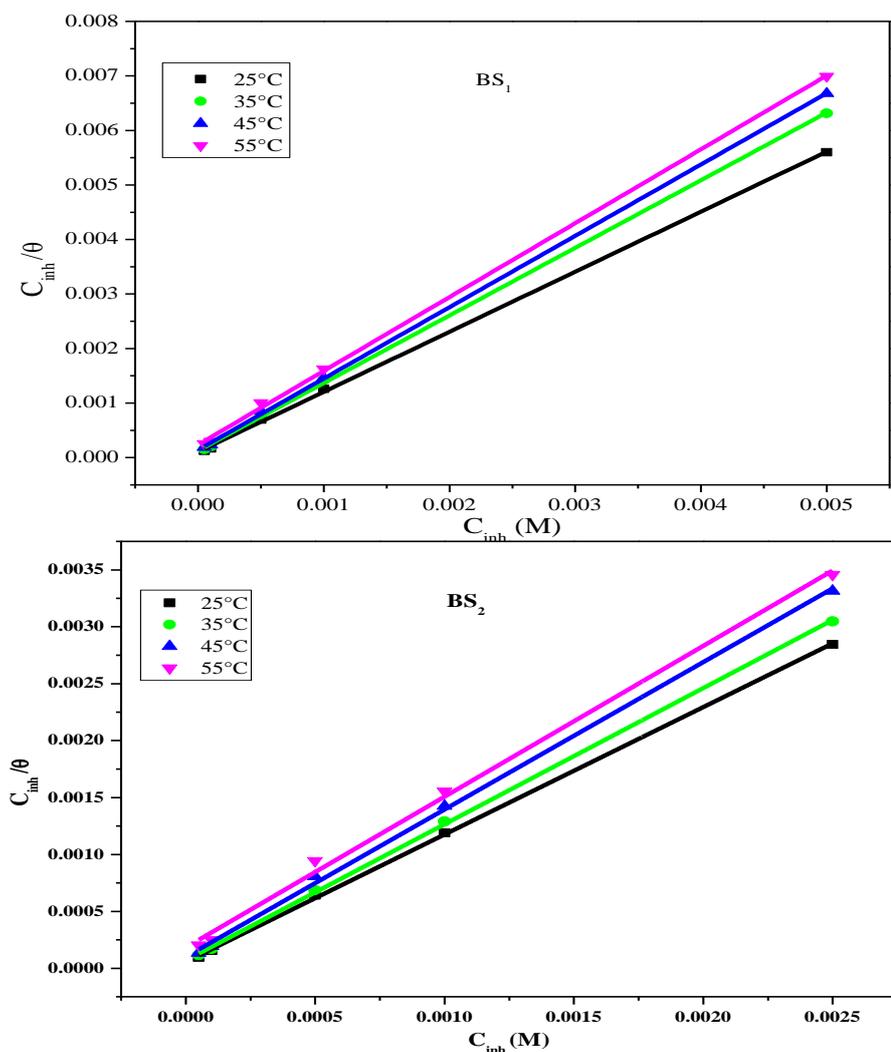


Figure III.20 : Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'adsorption de l'inhibiteur BS et BS sur l'acier doux à différentes températures dans HCl 1M.

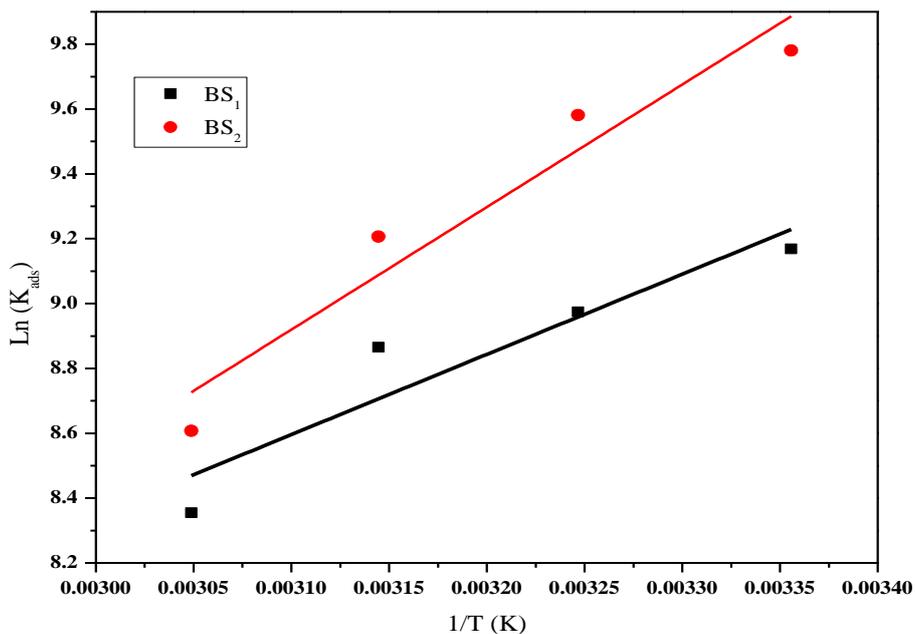


Figure III.21 : évolution de constant d'adsorption avec la température.

III.3.3 Effet de potentiel appliqué

Afin de savoir plus sur le comportement électrochimique de l'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂, nous avons supposé le potentiel $E_{corr} \pm 100$ et les résultats sont présentés dans la **Figure III.22**.

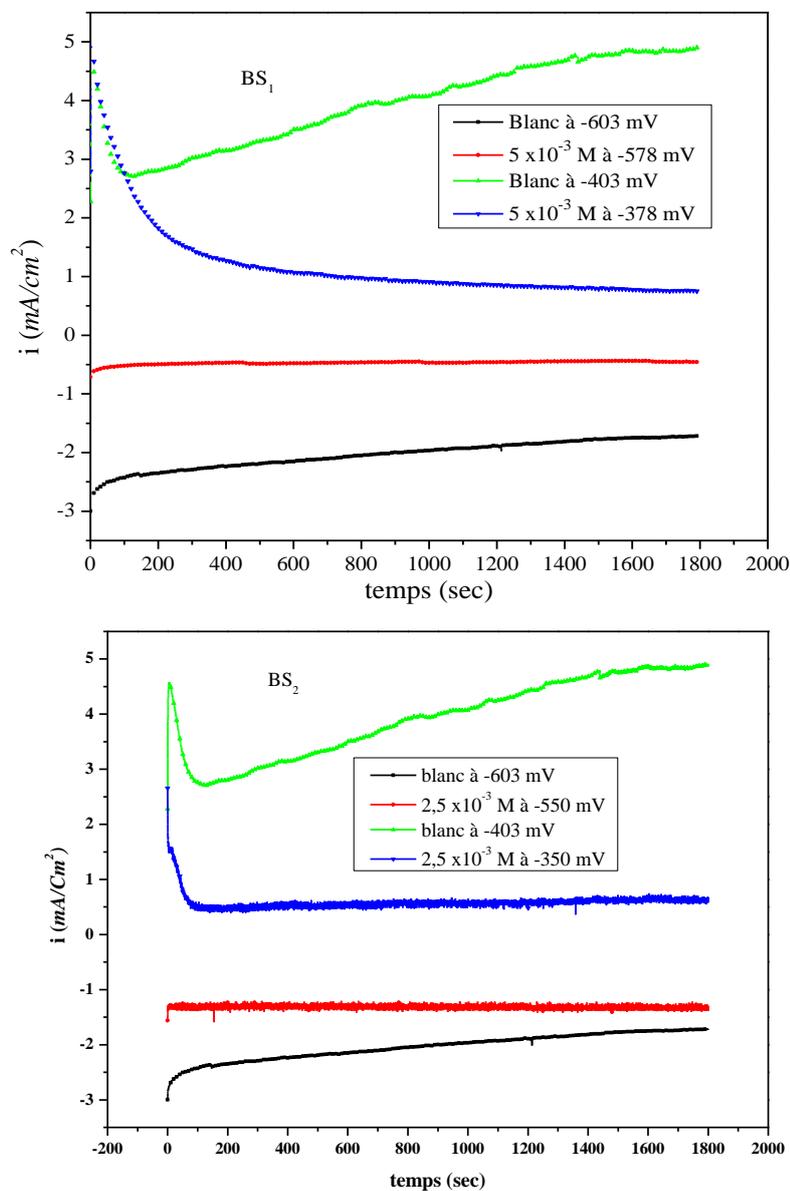


Figure III.22 : Variation du courant anodique et cathodique en fonction du temps à $E_{corr} \pm 100 \text{ mV/ECS}$ en l'absence et en présence des inhibiteurs BS₁ et BS₂ à 25°C.

Dans le cas de l'acier doux dans un milieu ne contenant pas l'inhibiteur, on remarque que lorsque le potentiel anodique est initialement appliquée, la densité de courant diminue puis augmente, alors que lorsque le potentiel cathodique est appliqué, une augmentation continue de la densité de courant est notée. La diminution de la densité de courant peut être due à la formation

d'une couche de produits de corrosion du fer à la surface de l'anode, tandis que l'augmentation de la densité est due à l'activation de la corrosion du fer [52], [53].

Alors que dans le cas de la présence de l'inhibiteur, on note que lorsque la surtension positive est appliquée à l'acier doux, une diminution de la densité de courant se produit au début, ceci indique l'inhibition des réactions anodiques par les inhibiteurs BS₁ et BS₂ en raison de ses adsorptions. Aussi lorsque en appliquant une surtension négative, nous avons remarqué que la valeur de la densité de courant est faible par rapport à l'absence de l'inhibiteur, ce qui indique l'inhibition de la réaction de réduction de l'hydrogène par les inhibiteurs BS₁ et BS₂, en raison de son adsorption sur la cathode et du blocage des sites actifs [54], [55].

D'autre part, la stabilisation de la densité de courant en présence de l'inhibiteur lorsque l'un des deux potentiels est appliqué indique que l'inhibiteur a été fortement adsorbé sur la surface de l'acier doux et a formé une couche stable et protectrice sur la surface [54], [56]. Cependant, la densité de courant lors de l'application du potentiel cathodique (négatif) s'est stabilisée rapidement par rapport au cas de l'application du potentiel anodique (positif). Cela peut être attribué au fait que la plupart des molécules des inhibiteurs sont des cations et se lient donc directement à la surface du métal lorsque son charge est négatif, alors que lorsque son charge est positif, les molécules d'inhibiteurs se lie après la fixation des ions chlorure à la surface du métal [56]. A travers tous ces résultats, nous avons constaté qu'ils sont compatibles avec les résultats obtenus par la méthode de polarisation dynamique.

III.4. Etude l'effet des halogénures sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en présence du BS₁ et BS₂ en milieu HCl 1M

Cette étude est consacrée à l'évolution de l'efficacité inhibitrice du BS₁ et BS₂ dans le milieu corrosif HCl 1 M en présence d'halogénures I^- , Br^- et Cl^- .

III.4.1. Influence des halogénures

L'étude de l'action inhibitrice des deux bases de Schiff BS₁ et BS₂, en présence de différents halogénures de potassium tels que KBr, KCl et KI, sur la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M à 25 °C, par les courbes de polarisation pour un temps d'immersion de 30 minutes. Les résultats obtenus sont donnés dans la **Figure III.23** et le **Tableau III.11**

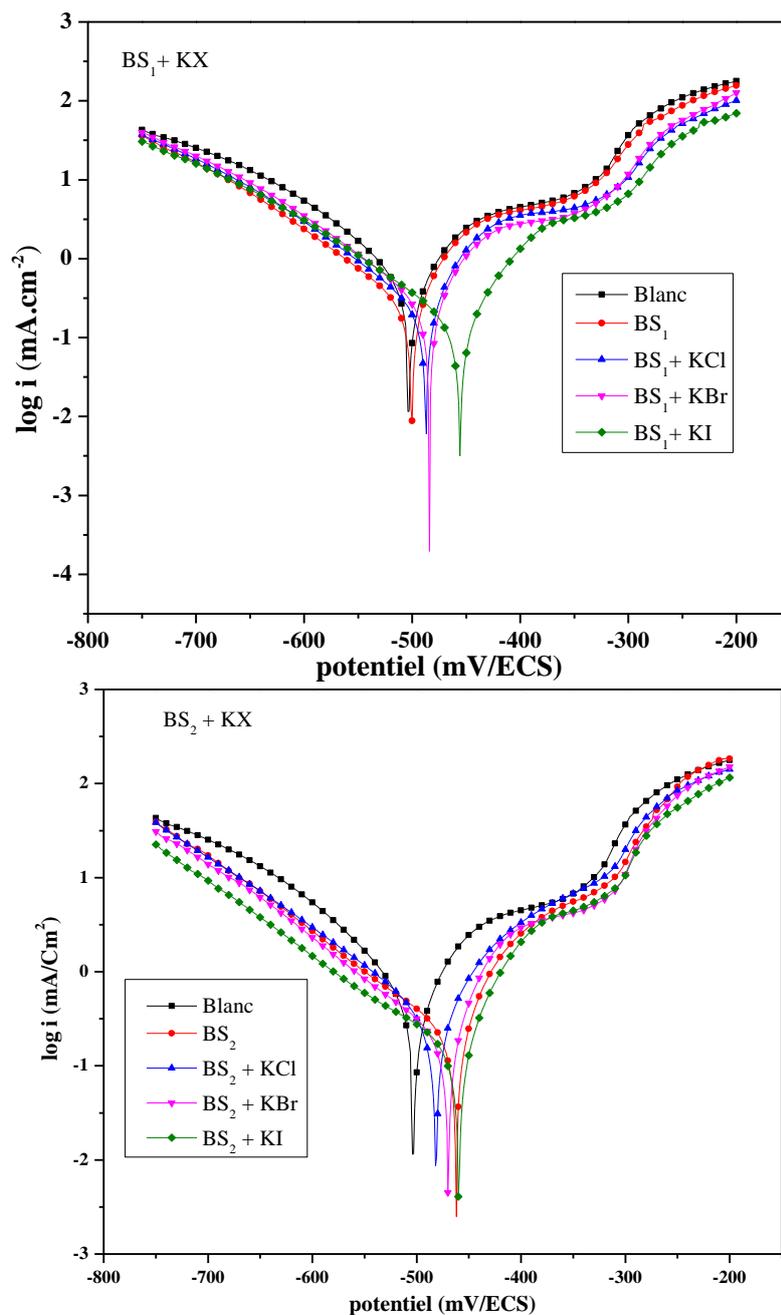


Figure III.23 : Courbes de polarisation de la corrosion pour l'acier doux dans une solution de HCl 1M en présence et en absence de d'ions halogénures avec 10^{-4} M et 5×10^{-5} M de BS₁ et BS₂ respectivement à 25°C.

Tableau III.11 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation en présence et en absence d'ions halogénures avec une concentration d'inhibiteur de 10^{-4} M et 5×10^{-5} M pour BS₁ et BS₂ respectivement à 25°C.

Inhibiteur	E_{corr} (mV/ECS)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	IE_p (%)	θ
Blanc	-503	38,4	-71,1	0,271	/	
BS ₁	-500	26,7	-41,1	0,110	59,454	0,594
KCl + BS ₁	-486	33,9	-60,6	0,074	72,613	0,726
KBr + BS ₁	-482,5	38,9	-66,8	0,062	76,962	0,769
KI + BS ₁	-454	36,2	-53,1	0,041	84,813	0,848
BS ₂	-473	42,2	-60,6	0,129	52,119	0,521
KCl + BS ₂	-476,3	32,9	-57,3	0,071	73,75	0,737
KBr + BS ₂	-470	35,8	-78,5	0,060	77,55	0,775
KI + BS ₂	-459	31,6	-58,8	0,038	85,84	0,858

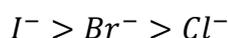
D'après ces résultats, nous pouvons constater que :

En présence des bases de Schiff BS₁ et BS₂, la densité de courant de corrosion (i_{corr}) est de 0,11 pour BS₁ et de 0,129 pour BS₂ à une concentration de 10^{-4} M (BS₁) , 5×10^{-5} M (BS₂) et en présence des halogénures, la valeur de i_{corr} diminue avec la concentration de chacun d'entre eux et atteint une valeur de:

- $i_{corr} = 0,074$ (BS₁) ; $0,071$ (BS₂) en présence de KCl,
- $i_{corr} = 0,062$ (BS₁) ; $0,060$ (BS₂) en présence de KBr,
- $i_{corr} = 0,040$ (BS₁) ; $0,038$ (BS₂) en présence de KI.

La plus grande diminution de la densité de courant a été observée en présence d'ions iodure, en raison du grand diamètre des ions iodure, de leur grande hydrophobie en plus de leur grande capacité d'adsorption et de leur plus grande polarisabilité par rapport aux ions bromure et chlorure. Ainsi, on peut dire que les ions iodure ont la plus grande action synergique par rapport aux ions bromure et chlorure [57], [58].

L'efficacité inhibitrice augmente en présence des halogénures testés et évolue dans l'ordre suivant :



Ceci est lié au phénomène d'adsorption des anions à la surface de l'acier, I^- est donc le meilleur halogénure à utilisé en combinaison avec les deux composés BS₁ et BS₂ afin d'améliorer l'inhibition de la corrosion.

III.4.2 Influence de la concentration en KI

la **Figure III.24** : rassemble les courbes de polarisation anodique et cathodique de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de KI à des différentes concentrations variant de 1×10^{-5} M à 3×10^{-4} M à 25 °C . Les paramètres électrochimiques de ces courbes sont tabulés dans le **Tableau III.12**

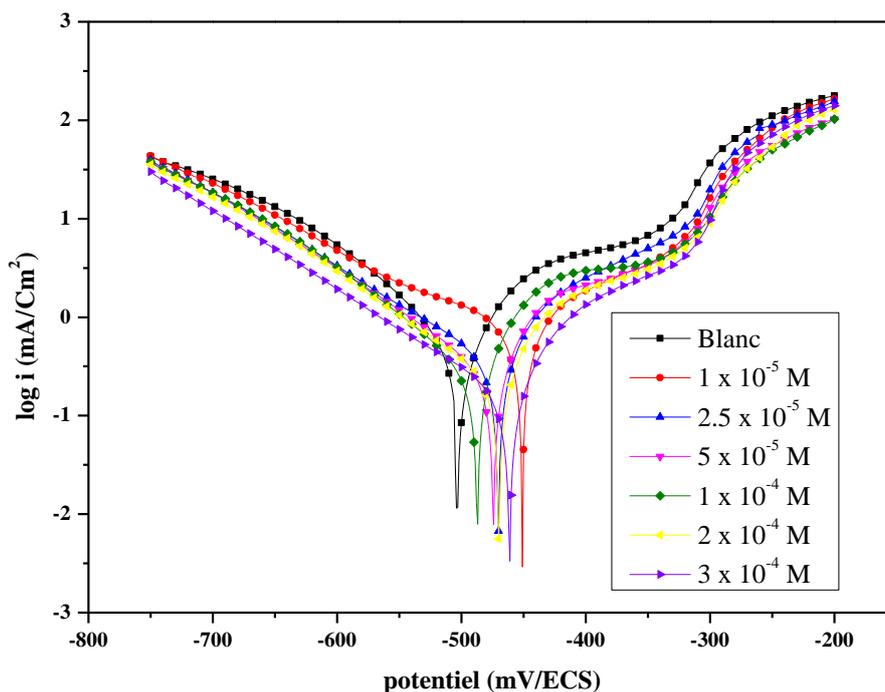


Figure III.24 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en absence et en présence de KI à 25°C.

D'après ces résultats, nous avons remarqué que :

- La concentration de KI augmente, la densité de courant diminue et l'efficacité inhibitrice augmente.
- Le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs positives, mais cette transition n'a pas dépassé ± 85 mV. Tout ceci indique que le KI est un inhibiteur mixte [7], [59].

Tableau III.12 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en présence de KI.

C_{KI} (M)	E_{corr} (mV/SCE)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	IE_p (%)	θ
Blanc	-503	38,4	-71,1	0,2713	/	
1×10^{-5}	-450,7	41,8	-48,8	0,2332	14,04	0,14
$2,5 \times 10^{-5}$	-470,6	44,2	-76,1	0,2204	18,76	0,18
5×10^{-5}	-473	44,6	-87,9	0,2041	24,76	0,24
1×10^{-4}	-487,4	38,8	-68,7	0,1746	35,64	0,35
2×10^{-4}	-476	45,4	-92,7	0,1582	41,68	0,41
3×10^{-4}	-461	41,4	-75,4	0,1449	46,59	0,46

III.4.3 L'effet de synergie du BS₁, BS₂ et KI

Les courbes de polarisation en présence de 1×10^{-4} M de BS₁, 5×10^{-5} .M de BS₂ et KI à différents rapport, en milieu HCl 1M à 25°C, sont reportées sur la **Figure III.25**. Les valeurs de la densité de courant de corrosion, le potentiel de corrosion, les pentes de Tafel et l'efficacité d'inhibition sont données dans le **Tableau III.13**

Tableau III.13 : Paramètres électrochimiques des courbes de polarisation en présence de différents rapports du BS₁, BS₂ et KI

inhibiteur	Rapport KI/BS	E_{corr} (mV/SCE)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	IE_p (%)	θ
BS ₁ + KI	0	-503	38,4	-71,1	0,271	/	
	0/10	-500	26,7	-41,1	0,110	59,454	0,594
	3/7	-488	33,7	-57,7	0,078	71,175	0,711
	5/5	-454	36,2	-53,1	0,041	84,813	0,848
	7/3	-458	43,7	-57,2	0,095	64,688	0,646
	10/0	-487,4	38,8	-68,7	0,174	35,643	0,356
BS ₂ +KI	0/10	-472	42,2	-60,6	0,129	52,11	0,521
	3/7	-456,6	29,2	-46,9	0,0584	78,4	0,784
	5/5	-459	31,6	-58,8	0,0384	85,84	0,858
	7/3	-458	26,2	-42,4	0,0826	69,55	0,695
	10/0	-474	44,6	-87,9	0,2041	24,76	0,247

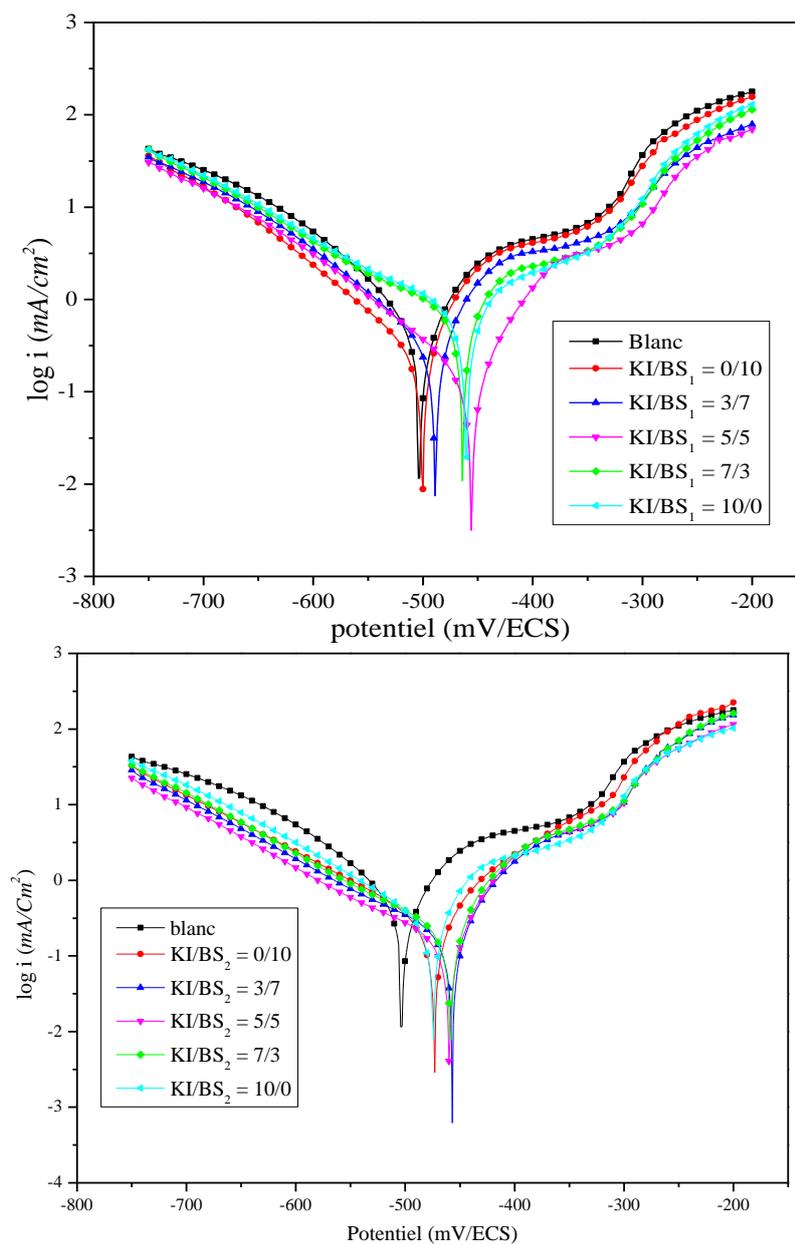


Figure III.25 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M en présence de différents rapports du BS₁, BS₂ et KI.

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer que :

- En présence du mélange l'efficacité inhibitrice augmente en augmentant le rapport $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$ jusqu'à atteindre sa valeur maximale à $[KI]/[BS_1] = 5/5$ et $[KI]/[BS_2] = 5/5$ et après avoir augmenté ce rapport, une diminution de l'efficacité inhibitrice est observée. Ceci est probablement dû au fait qu'une augmentation excessive de KI peut conduire à une occupation élevée des sites actifs par I^- , diminuant l'adsorption des inhibiteurs (BS₁, BS₂) et donc diminuant la résistance de la couche protectrice [60].

- En revanche, nous avons constaté que l'efficacité inhibitrice en présence du mélange $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$ était plus importante que dans les solutions contenant l'un ou l'autre composé seul. Ceci indique que le KI a une action synergique dans l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution HCl 1 M. L'effet synergie entre les inhibiteurs BS_1 , BS_2 et KI peut être expliqué par le fait que l'addition de KI stabilise l'adsorption du BS_1 et BS_2 à la surface de l'acier. Cette stabilisation est expliquée par les interactions entre le BS_1 , BS_2 et les anions I^- [59].

Pour savoir si le mécanisme d'adsorption du mélange est compétitif ou coopératif, nous avons calculé les valeurs de synergie (S) en utilisant les résultats obtenus en mélangeant différentes concentrations du mélange $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$ avec un rapport de $5/5 = 1$, selon l'équation suivante :

$$S = \frac{1 - (\theta_A + \theta_B) + \theta_A \theta_B}{1 - \theta_{AB}} \dots \dots \dots \quad (\text{III.18})$$

Où, θ_A et θ_B sont la couverture de surface de chaque composé seul et θ_{AB} est la couverture du mélange.

Les résultats des concentrations du mélange $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$ avec le coefficient de synergie sont présentés dans le **Tableau III.14**.

Tableau III.14 : Paramètres synergiques et paramètres électrochimiques des courbes de polarisation du mélange $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$

Inhibiteur	C_{BS+KI} (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	IE_p (%)	θ	S
	Blanc	-503	0,271	/		/
$BS_1 + KI$	5×10^{-5}	-488	0,054	80,02	0,80	2,234
	1×10^{-4}	-454	0,041	84,81	0,84	1,718
	2×10^{-4}	-479,6	0,032	88,16	0,88	1,616
	3×10^{-4}	-478	0,026	90,08	0,90	1,647
$BS_2 + KI$	1×10^{-5}	-468,3	0,0681	74,89	0,74	2,14
	$2,5 \times 10^{-5}$	-465,7	0,0552	79,65	0,79	2,10
	5×10^{-5}	-459	0,0384	85,84	0,85	2,54

Il ressort de ce Tableau que toutes les valeurs de S sont supérieures à 1 ($S > 1$), cela montre que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice en présence du mélange $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$ est due à l'action synergique [61]. D'autre part, $S > 1$ indique que l'adsorption du

mélange $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$ est coopérative, ce qui signifie que les cations et les anions sont adsorbés sur les mêmes sites actifs trouvés à la surface de l'acier doux, c'est-à-dire que l'anion I^- s'adsorbe d'abord sur la surface de l'acier doux. Ensuite, les inhibiteurs BS_1 et BS_2 s'adsorbent sur la couche formée par l'anion I^- [59], [62].

En d'autre part, l'isotherme d'adsorption de Langmuir a été tracé en présence de chaque composé seul en plus du mélange $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$. Les résultats sont présentés dans la

Figure III.26

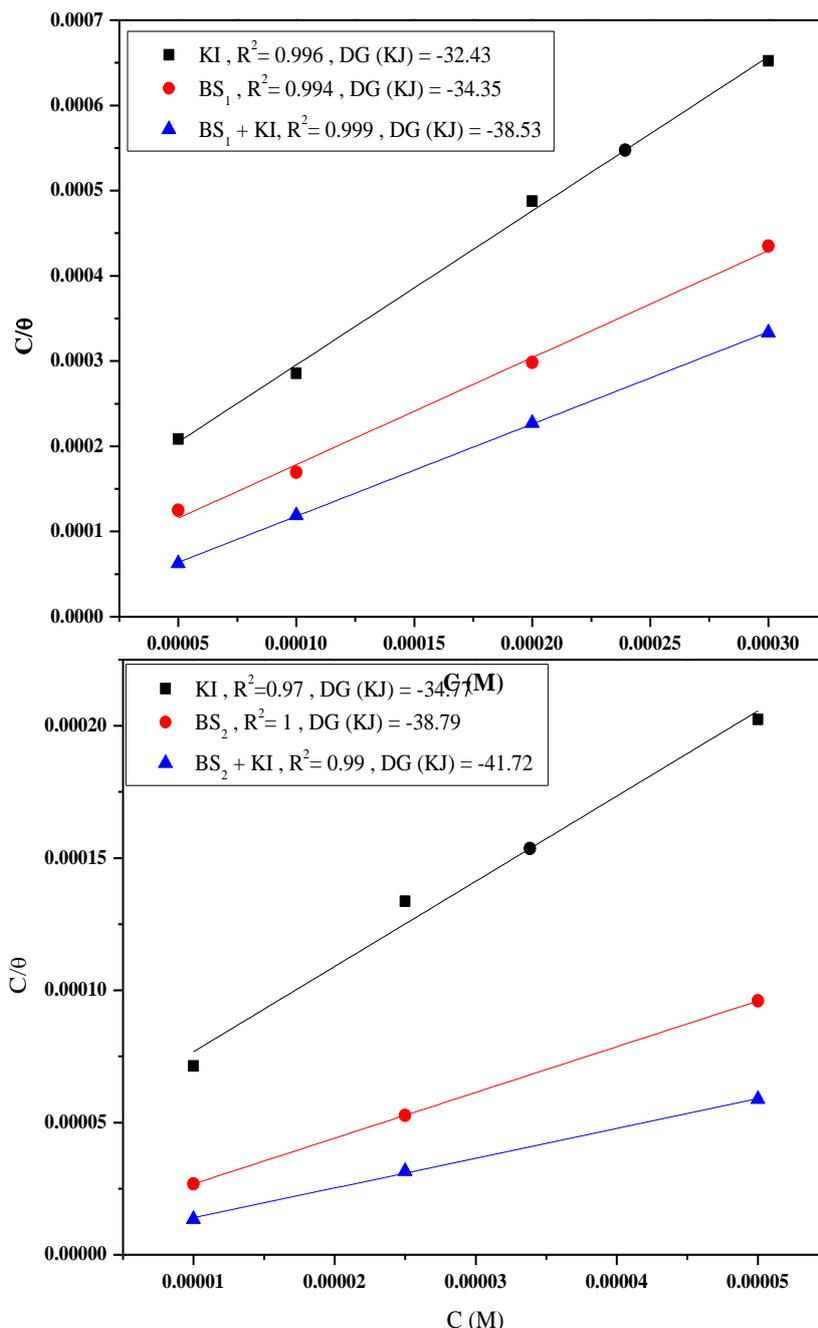


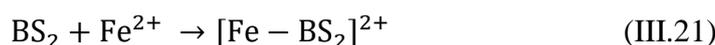
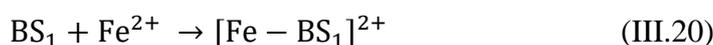
Figure III.26 : adsorption isotherme de Langmuir du BS_1 , BS_2 , KI et du mélange $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$ sur la surface de l'acier doux dans HCl 1M à 25°C.

À partir de cette figure, nous pouvons voir que toutes les valeurs de corrélation sont proches de un, ce qui signifie que ces composants suivent le modèle de Langmuir.

III.5 Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs de corrosion

D'après les résultats expérimentaux, nous avons constaté que les inhibiteurs BS_1 et BS_2 s'adsorbent physiquement et chimiquement sur la surface du métal afin d'inhiber la réaction de corrosion. Cela indique que l'inhibiteur en milieu acide doit porter une charge positive afin de s'adsorber dans les deux voies sur la surface. Par conséquent, nous proposons deux possibilités pour le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs BS_1 et BS_2 :

Dans la première possibilité, la première étape est la formation d'un complexe entre les ions fer dissous (Fe^{2+}) et l'inhibiteur. Cela se produit selon les équations suivantes [37] :



La deuxième possibilité est la protonation des composés organiques BS_1 et BS_2 grâce à la disponibilité des ions H^+ dans le milieu. Après la formation du complexe ou la protonation des inhibiteurs BS_1 et BS_2 , les anions Cl^- sont d'abord adsorbés à la surface du métal et la surface se charge négativement permettant aux inhibiteurs protonés $(BS_1 - H)^+$ et $(BS_2 - H)^+$ ou les complexes $[Fe - BS_1]^{2+}$ et $[Fe - BS_2]^{2+}$ à s'adsorber sur la couche formée par les anions de chlore, grâce à l'interaction électrostatique entre eux.

Dans le cas de la présence du mélange $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$, les anions d'iode I^- jouent le rôle des anions de chlore Cl^- , devenant les premiers à s'adsorber à la surface parce que les anions d'iode sont plus efficaces que les ions chlore.

Les anions I^- avant adsorbés à la surface, peuvent également être oxydés en présence d'oxygène dissous formant les iodates I_3^- selon l'équation suivante :



Ensuite, les anions formés I_3^- sont adsorbés chimiquement à la surface du métal pour préparer également l'adsorption des inhibiteurs BS_1 et BS_2 .

Dans tous les cas ci-dessus, les inhibiteurs BS_1 et BS_2 sont également adsorbés chimiquement sur la surface du métal grâce aux hétéroatomes de soufre (S), de chlore (Cl), d'oxygène (O) et d'azote (N) qui cèdent leurs électrons libres au orbitale d vide du fer. En plus de former d'autres liaisons grâce aux interactions donneur-accepteur entre les électrons π des cycles aromatiques et l'orbitale atomique d du fer. Tout cela a permis la formation d'une couche protectrice qui bloque l'attaque des ions corrosifs Cl^- et H^+ [35], [62], [63].

III.6. Conclusion

L'efficacité inhibitrice de deux composés bases de Schiff à savoir: le (1Z) 2 oxo N [2 (phénylthio) phényl] propane hydrazonoyl chlorure (BS_1) et le (1Z) 2 oxo N [2 (méthylthio) phényl] propane hydrazonoyl chlorure (BS_2) sur la corrosion de l'acier doux dans le milieu HCl 1 M a été étudiée expérimentalement par différentes méthodes. D'après les résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être résumées :

- Les deux bases de Schiff BS_1 et BS_2 sont de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans la solution HCl 1M. Leur efficacité d'inhibitrice augmentent avec la concentration en inhibiteur et diminue avec l'augmentation de la température et leur valeurs obtenues à 5×10^{-3} M de 89,31 % pour BS_1 et de 87,00 % pour BS_2 à $2,5 \times 10^{-3}$ M .
- La vitesse de corrosion de l'acier doux diminue avec l'augmentation de la concentration de BS_1 et BS_2 .
- La couche protectrice formée par les inhibiteurs BS_1 et BS_2 à 24h sur la surface de l'acier doux reste stable dans un environnement acide pendant 72 heures.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que BS_1 et BS_2 agissent comme inhibiteurs de type mixte (anodique et cathodique).
- Le mécanisme qui contrôle la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M en l'absence et en présence des inhibiteurs BS_1 et BS_2 est le transfert de charge.
- En raison de l'action coopérative synergique présente entre les deux inhibiteurs, le mélange $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$ a donné une activité inhibitrice élevée contre la corrosion de l'acier doux à la concentration 10^{-4} M et 5×10^{-5} M , qui s'est élevée à environ 84,81% , 85 % respectivement pour BS_1+KI et BS_2+KI .
- L'adsorption des molécules BS_1 , BS_2 et du mélange $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$ sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

- La caractérisation de la surface de l'acier doux par SEM/EDX, DRX, angle de contact et UV-VIS confirme l'adsorption des inhibiteurs BS₁ et BS₂ sur la surface du métal.

Références bibliographiques :

- [1] M. Al-Noaimi, F. F. Awwadi, A. Hammoudeh, et M. Tanash, « Mixed thioalkyl-azoimine (SNN')/ α -diimine–ruthenium complexes: synthesis, characterization, DFT calculations, crystal structure and application as pre-catalysts for hydrogenation of acetophenone », *Transit. Met. Chem.*, vol. 44, n° 4, p. 355-367, 2019.
- [2] L. Herrag ,B. Hammouti , S. Elkadiri , A. Aouniti , C. Jama , H. Vezin , F. Bentiss., « Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: experimental and theoretical investigations », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 9, p. 3042-3051, 2010.
- [3] N. Anusuya, J. Saranya, P. Sounthari, A. Zarrouk, et S. Chitra, « Corrosion inhibition and adsorption behaviour of some bis-pyrimidine derivatives on mild steel in acidic medium », *J. Mol. Liq.*, vol. 225, p. 406-417, 2017.
- [4] S. A. Umoren, M. M. Solomon, U. M. Eduok, I. B. Obot, et A. U. Israel, « Inhibition of mild steel corrosion in H₂SO₄ solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, n° 2, p. 1048-1060, 2014.
- [5] R. Kushwah et R. K. Pathak, « Open Circuit Potential, Polarization and Thermometric Study of Guar Gum as Corrosion Inhibitor on Mild Steel by in Acidic Media », *Asian J. Chem. Sci.*, p. 55-60, sept. 2020.
- [6] I. Ahamad, R. Prasad, et M. A. Quraishi, « Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 3, p. 933-942, mars 2010.
- [7] J. Haque, V. Srivastava, C. Verma, et M. A. Quraishi, « Experimental and quantum chemical analysis of 2-amino-3-((4-((S)-2-amino-2-carboxyethyl)-1H-imidazol-2-yl)thio) propionic acid as new and green corrosion inhibitor for mild steel in 1M hydrochloric acid solution », *J. Mol. Liq.*, vol. 225, p. 848-855, janv. 2017,.
- [8] B. Hafez, M. Mokhtari, H. Elmsellem, et H. Steli, « Environmentally friendly inhibitor of the corrosion of mild steel: Commercial oil of Eucalyptus », *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 8, n° 3, p. 573-585, 2019.
- [9] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, et M. Al-Noaimi, « Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study », *Corros. Sci.*, vol. 94, p. 21-37, mai 2015 .
- [10] A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, et G. Kardaş, « Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution », *Corros. Sci.*, vol. 53, n° 9, p. 2902-2913, sept. 2011.
- [11] O. Amel, « Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement », PhD Thesis, University of Souk Ahras, 2013.

- [12] S. M. Tawfik, « Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of N,N-dimethyl-4-(((1-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)imino)methyl)-N-alkylbenzenaminium bromide surfactant at carbon steel/hydrochloric acid interface », *J. Mol. Liq.*, vol. 207, p. 185-194, juill. 2015.
- [13] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani, et A. Gandomi, « Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution », *Corros. Sci.*, vol. 50, n° 8, p. 2172-2181, août 2008.
- [14] R. Solmaz, E. Altunbaş, et G. Kardaş, « Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, n° 3, p. 796-801, févr. 2011.
- [15] R. Solmaz, E. Altunbaş, et G. Kardaş, « Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, n° 3, p. 796-801, févr. 2011.
- [16] F. El Hajjaji, F. Abridach, O. Hamed, AR .Hasan, M Taleb., « Corrosion Resistance of Mild Steel Coated with Organic Material Containing Pyrazol Moiety », *Coatings*, vol. 8, n° 10, Art. n° 10, oct. 2018 .
- [17] M. Murmu, S. Kr. Saha, N. C. Murmu, et P. Banerjee, « Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study », *Corros. Sci.*, vol. 146, p. 134-151, janv. 2019,.
- [18] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, et M. Lagrenée, « The inhibition action of 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media », *Corros. Sci.*, vol. 42, n° 4, p. 703-719, avr. 2000.
- [19] M. N. El-Haddad, A. S. Fouda, et A. F. Hassan, « Data from Chemical, electrochemical and quantum chemical studies for interaction between Cephapirin drug as an eco-friendly corrosion inhibitor and carbon steel surface in acidic medium », *Chem. Data Collect.*, vol. 22, p. 100251, août 2019,.
- [20] H. Zarrok, A. Zarrouk, B. Hammouti, R. Salghi, C. Jama, et F. Bentiss, « Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald–weight loss, electrochemical and XPS studies », *Corros. Sci.*, vol. 64, p. 243-252, 2012.
- [21] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, et F. Bentiss, « New 1H-pyrrole-2, 5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies », *Corros. Sci.*, vol. 90, p. 572-584, 2015.

- [22] D. K. Yadav, D. S. Chauhan, I. Ahamad, et M. A. Quraishi, « Electrochemical behavior of steel/acid interface: adsorption and inhibition effect of oligomeric aniline », *RSC Adv.*, vol. 3, n° 2, p. 632-646, 2013.
- [23] F. Tezcan, G. Yerlikaya, A. Mahmood, et G. Kardaş, « A novel thiophene Schiff base as an efficient corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M HCl: Electrochemical and quantum chemical studies », *J. Mol. Liq.*, vol. 269, p. 398-406, nov. 2018,.
- [24] L. Zhong, A. S. Filatov, et J. T. Welch, « Effects of substitution on the reactivity of alkyl aryl tetrafluoro- λ 6-sulfanes », *J. Fluor. Chem.*, vol. 167, p. 192-197, nov. 2014,.
- [25] M. K. Awad, « Semiempirical investigation of the inhibition efficiency of thiourea derivatives as corrosion inhibitors », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 567, n° 2, p. 219-225, juin 2004,.
- [26] M. K. Awad, F. M. Mahgoub, et M. M. El-iskandarani, « Theoretical studies of the effect of structural parameters on the inhibition efficiencies of mercapto-1,2,4-triazoline derivatives », *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 531, n° 1, p. 105-117, oct. 2000.
- [27] A. Y. El-Etre et A. I. Ali, « A novel green inhibitor for C-steel corrosion in 2.0mol·L⁻¹ hydrochloric acid solution », *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 25, n° 3, p. 373-380, mars 2017,.
- [28] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, et S. Chafaa, « Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of azomethine compounds at mild steel/hydrochloric acid interface », *Measurement*, vol. 94, p. 837-846, déc. 2016,.
- [29] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit., « Corrosion inhibition of armco iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives », *Corros. Sci.*, vol. 42, n° 6, p. 929-940, juin 2000,.
- [30] V. N. Sheeja et S. Subhashini, « Pavetta Indica Bark as Corrosion Inhibitor in Mild Steel Corrosion in HCl and H₂SO₄ Medium: Adsorption and Thermodynamic Study », *Chem. Sci.*, vol. 3, n° 1, p. 129-140, 2014.
- [31] H. M. El-Kashlan, « Kinetic Study of the Effect of Benzoic Acid Derivatives on Copper Electrodeposition », *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 5, n° 3, p. 234-241, 2008.
- [32] X. Li et S. Deng, « Synergistic inhibition effect of walnut green husk extract and potassium iodide on the corrosion of cold rolled steel in trichloroacetic acid solution », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, n° 6, p. 15604-15620, nov. 2020 .
- [33] M. Pramudita, S. Sukirno, et M. Nasikin, « Synergistic corrosion inhibition effect of rice husk extract and KI for mild steel in H₂SO₄ solution », *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 14, n° 3, p. 697-704, 2019.

- [34] P. Singh, D. S. Chauhan, S. S. Chauhan, G. Singh, et M. A. Quraishi, « Bioinspired synergistic formulation from dihydropyrimidinones and iodide ions for corrosion inhibition of carbon steel in sulphuric acid », *J. Mol. Liq.*, vol. 298, p. 112051, janv. 2020,.
- [35] A. E.-A. S. Fouda, H. H. Al-Zehry, et M. Elsayed, « Synergistic effect of potassium iodide with Cassia italica extract on the corrosion inhibition of carbon steel used in cooling water systems in 0.5 M H₂SO₄ », *J. Bio- Tribo-Corros.*, vol. 4, n° 2, p. 1-17, 2018.
- [36] S. Cao, D. Liu, H. Ding, J. Wang, H. Lu, et J. Gui, « Corrosion inhibition effects of a novel ionic liquid with and without potassium iodide for carbon steel in 0.5 M HCl solution: An experimental study and theoretical calculation », *J. Mol. Liq.*, vol. 275, p. 729-740, févr. 2019,.
- [37] I. Benmahammed, T. Douadi, S. Issaadi, M. Al-Noaimi, et S. Chafaa, « Heterocyclic Schiff bases as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solution: hydrodynamic and synergetic effect », *J. Dispers. Sci. Technol.*, 2019.
- [38] M. Yadav, S. Kumar, R. R. Sinha, I. Bahadur, et E. E. Ebenso, « New pyrimidine derivatives as efficient organic inhibitors on mild steel corrosion in acidic medium: Electrochemical, SEM, EDX, AFM and DFT studies », *J. Mol. Liq.*, vol. 211, p. 135-145, nov. 2015,.
- [39] Y. Qiang, S. Zhang, S. Yan, X. Zou, et S. Chen, « Three indazole derivatives as corrosion inhibitors of copper in a neutral chloride solution », *Corros. Sci.*, vol. 126, p. 295-304, 2017.
- [40] N. Li, « The extraction of a natural dye berberine and evaluation of its corrosion inhibition properties for P110SS steel », *Int J Electrochem Sci*, vol. 14, p. 1830-1842, 2019.
- [41] N. Palaniappan, L. R. Chowhan, S. Jothi, I. G. Bosco, et I. S. Cole, « Corrosion inhibition on mild steel by phosphonium salts in 1M HNO₃ aqueous medium », *Surf. Interfaces*, vol. 6, p. 237-246, mars 2017,.
- [42] I. B. Obot, I. B. Onyeachu, et S. A. Umoren, « Alternative corrosion inhibitor formulation for carbon steel in CO₂-saturated brine solution under high turbulent flow condition for use in oil and gas transportation pipelines », *Corros. Sci.*, vol. 159, p. 108140, oct. 2019,.
- [43] D. K. Verma et F. Khan, « Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using extract of glycine max leaves », *Res. Chem. Intermed.*, vol. 42, n° 4, p. 3489-3506, 2016.
- [44] R. Aslam, M. Mobin, J. Aslam, H. Lgaz, et I.-M. Chung, « Inhibitory effect of sodium carboxymethylcellulose and synergistic biodegradable gemini surfactants as effective inhibitors for MS corrosion in 1 M HCl », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, n° 5, p. 4521-4533, 2019.

- [45] P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J.-P. Millet, et B. Normand, « Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: characterization by electrochemical impedance spectroscopy », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 19, p. 4011-4018, 2006.
- [46] I. B. Obot et N. O. Obi-Egbedi, « Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: experimental and theoretical investigation », *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 1, p. 198-204, 2010.
- [47] A. O. Yüce et G. Kardaş, « Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl », *Corros. Sci.*, vol. 58, p. 86-94, 2012.
- [48] G. N. Mu, X. Li, et F. Li, « Synergistic inhibition between o-phenanthroline and chloride ion on cold rolled steel corrosion in phosphoric acid », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 86, n° 1, p. 59-68, 2004.
- [49] G. Khan, WJ. Basirun, SN. Kazi, P. Ahmed., « Electrochemical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by Quinazoline Schiff base compounds in hydrochloric acid solution », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 502, p. 134-145, 2017.
- [50] R. A. Rikkouh, T. Douadi, H. Hamani, M. Al-Noaimi, et S. Chafaa, « Inhibition effect of 4, 4'-thio bis $\{N-[(E)\text{-phenol-3-ylmethylidene}] \text{aniline}\}$ on the corrosion of mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow », *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 13, p. 1454-1479, 2020.
- [51] A. A. Gürten, H. Keleş, E. Bayol, et F. Kandemirli, « The effect of temperature and concentration on the inhibition of acid corrosion of carbon steel by newly synthesized Schiff base », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 27, p. 68-78, juill. 2015,.
- [52] P. Han, C. Chen, W. Li, H. Yu, Y. Xu, L. Ma, « Synergistic effect of mixing cationic and nonionic surfactants on corrosion inhibition of mild steel in HCl: Experimental and theoretical investigations », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 516, p. 398-406, avr. 2018,.
- [53] O. Ghasemi, M. R. Ghadimi, et V. Ghasemi, « Adsorption and Inhibition Effect of Benzaldehyde Schiff Bases on Mild Steel Corrosion in 1 M HCl Medium », *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 8, p. 1143-1154, août 2014,.
- [54] E. A. Şahin, R. Solmaz, \ Ibrahim Halil Gecibesler, et G. Kardaş, « Adsorption ability, stability and corrosion inhibition mechanism of phoenix dactylifera extrat on mild steel », *Mater. Res. Express*, vol. 7, n° 1, p. 016585, janv. 2020.
- [55] T. E. Schmitzhaus, M. R. Ortega Vega, R. Schroeder, I. L. Muller, S. Mattedi, et C. de F. Malfatti, « N-methyl-2-hydroxyethylammonium oleate ionic liquid performance as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium », *Mater. Corros.*, vol. 71, n° 11, p. 1885-1902, 2020.

- [56] H. Keleş, M. Keleş, et K. Sayın, « Experimental and theoretical investigation of inhibition behavior of 2-((4-(dimethylamino)benzylidene)amino)benzenethiol for carbon steel in HCl solution », *Corros. Sci.*, vol. 184, p. 109376, mai 2021.
- [57] W. Zhang , HJ. Li, L. Chen, J. Sun, X. Ma, Y. Li, C. Liu., « Performance and mechanism of a composite scaling–corrosion inhibitor used in seawater: 10-Methylacridinium iodide and sodium citrate », *Desalination*, vol. 486, p. 114482, 2020.
- [58] A. Y. Musa, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, M. S. Takriff, et L. T. Tien, « Synergistic effect of potassium iodide with phthalazone on the corrosion inhibition of mild steel in 1.0M HCl », *Corros. Sci.*, vol. 53, n° 11, p. 3672-3677, nov. 2011.
- [59] A. A. Farag et M. A. Hegazy, « Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0.5M H₂SO₄ », *Corros. Sci.*, vol. 74, p. 168-177, sept. 2013,.
- [59] Y. E. Kacimi , H. El Bakri, K. Alaoui, R. Touri., “Synergistic effect study of Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide with iodide ions at low concentration for mild steel corrosion in 5.0 M HCl medium,” *Chem. Data Collect.*, vol. 30, p. 100558, Dec. 2020,
- [60] L. Boucherit, M. Al-Noaimi, D. Daoud, T. Douadi, N. Chafai, and S. Chafaa, “Synthesis, characterization and the inhibition activity of 3-(4-cyanophenylazo)-2,4-pentanedione (L) on the corrosion of carbon steel, synergistic effect with other halide ions in 0.5 M H₂SO₄,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1177, pp. 371–380, Feb. 2019 .
- [61] M. M. Solomon, H. Gerengi, T. Kaya, E. Kaya, and S. A. Umoren, “Synergistic inhibition of St37 steel corrosion in 15% H₂SO₄ solution by chitosan and iodide ion additives,” *Cellulose*, vol. 24, no. 2, pp. 931–950, Feb. 2017.
- [62] L. Guo , G. Ye, IB. Obot, X. Li, X. Shen.,, “Synergistic effect of potassium iodide with L-tryptophane on the corrosion inhibition of mild steel: a combined electrochemical and theoretical study,” *Int J Electrochem Sci*, vol. 12, pp. 166–177, 2017.
- [63] J. Tan, L. Guo, H. Yang, F. Zhang, and Y. E. Bakri, “Synergistic effect of potassium iodide and sodium dodecyl sulfonate on the corrosion inhibition of carbon steel in HCl medium: a combined experimental and theoretical investigation,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 26, pp. 15163–15170, 2020 .

CHAPITRE IV

*CORRELATION ENTRE
EFFICACITE INHIBITRICE,
STRUCTURE MOLECULAIRE
ET INDICES QUANTIQUES*

IV. Corrélation entre efficacité inhibitrice, structure moléculaire et indices quantiques

Les calculs de la chimie computationnelle ou la chimie théorique ont une application potentielle à la conception et au développement des inhibiteurs organiques dans le domaine de la corrosion [1].

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Hartree-Fock (HF) permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes HF [2].

L'utilisation de la DFT seule ne suffit pas, car elle ne permette pas de comprendre les phénomènes d'adsorption qui sont importants dans les problèmes de corrosion. La simulation de Monte-Carlo (MC) l'un des méthodes qui est utilisé pour l'étude d'adsorption théoriquement. Cette méthode aide à trouver les sites d'adsorption les plus stables sur les surfaces métalliques en trouvant les sites d'adsorption à faible énergie sur les substrats périodiques et non périodiques ou pour étudier l'adsorption préférentielle de mélanges de composants d'adsorbat [3].

Dans ce chapitre, on utilisera deux méthodes théoriques : La DFT et la simulation MC pour étudier la relation entre l'activité inhibitrice des deux composés étudiés BS₁, BS₂ et leur structure moléculaire, ainsi que pour en savoir plus sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion.

IV.1. Etude théorique par la méthode DFT

IV.1.1. Structure moléculaire optimisée

La structure moléculaire optimisée des deux inhibiteurs BS₁ et BS₂ a été obtenue grâce à la théorie de B3LYP/6-31G (d,p) en phase aqueuse (H₂O) sont représentés dans la **Figure IV.1**.

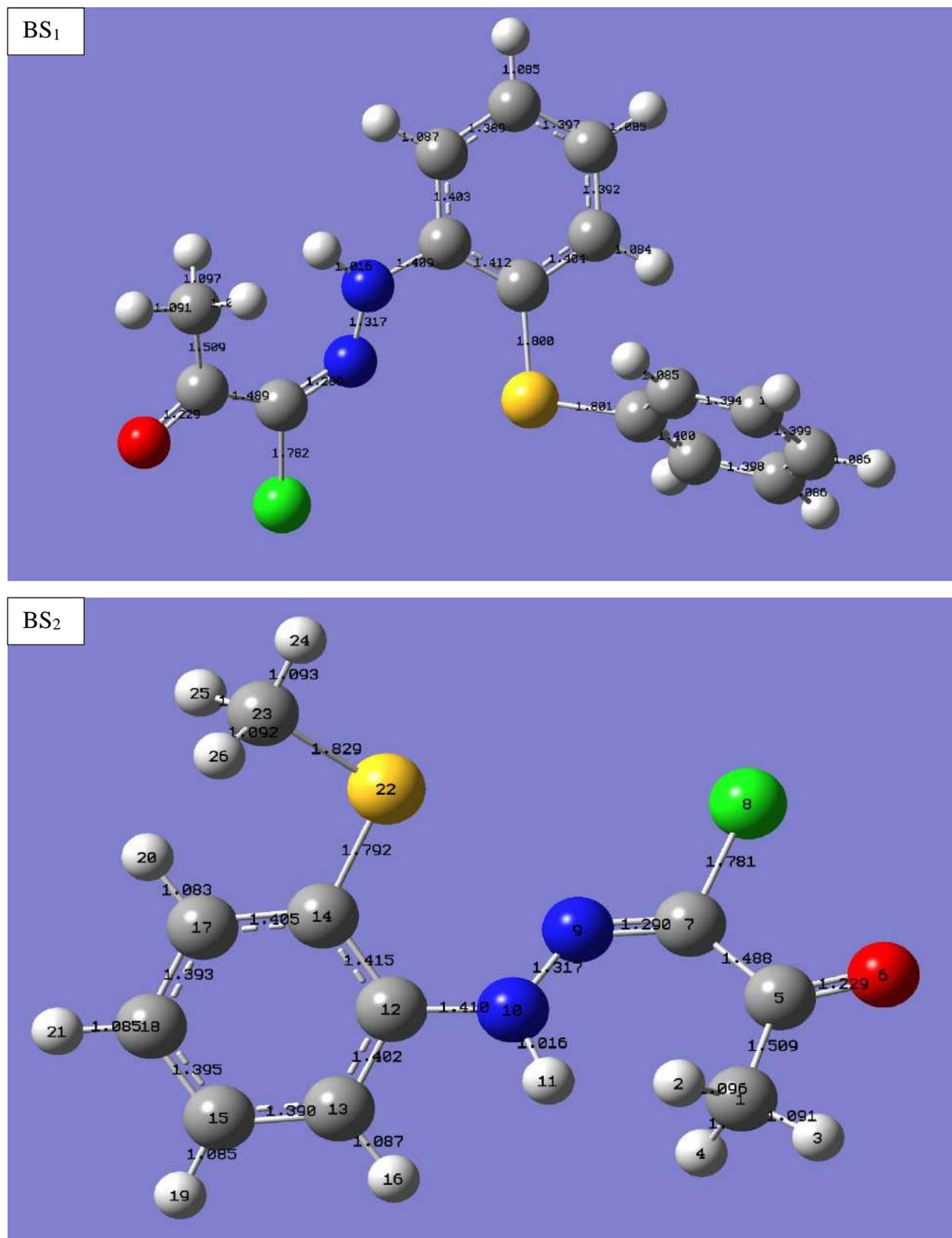


Figure IV.1 : La structure moléculaire des inhibiteurs BS₁ et BS₂ de la forme neutre optimisée par DFT/B3LYP/6-31G (d,p).

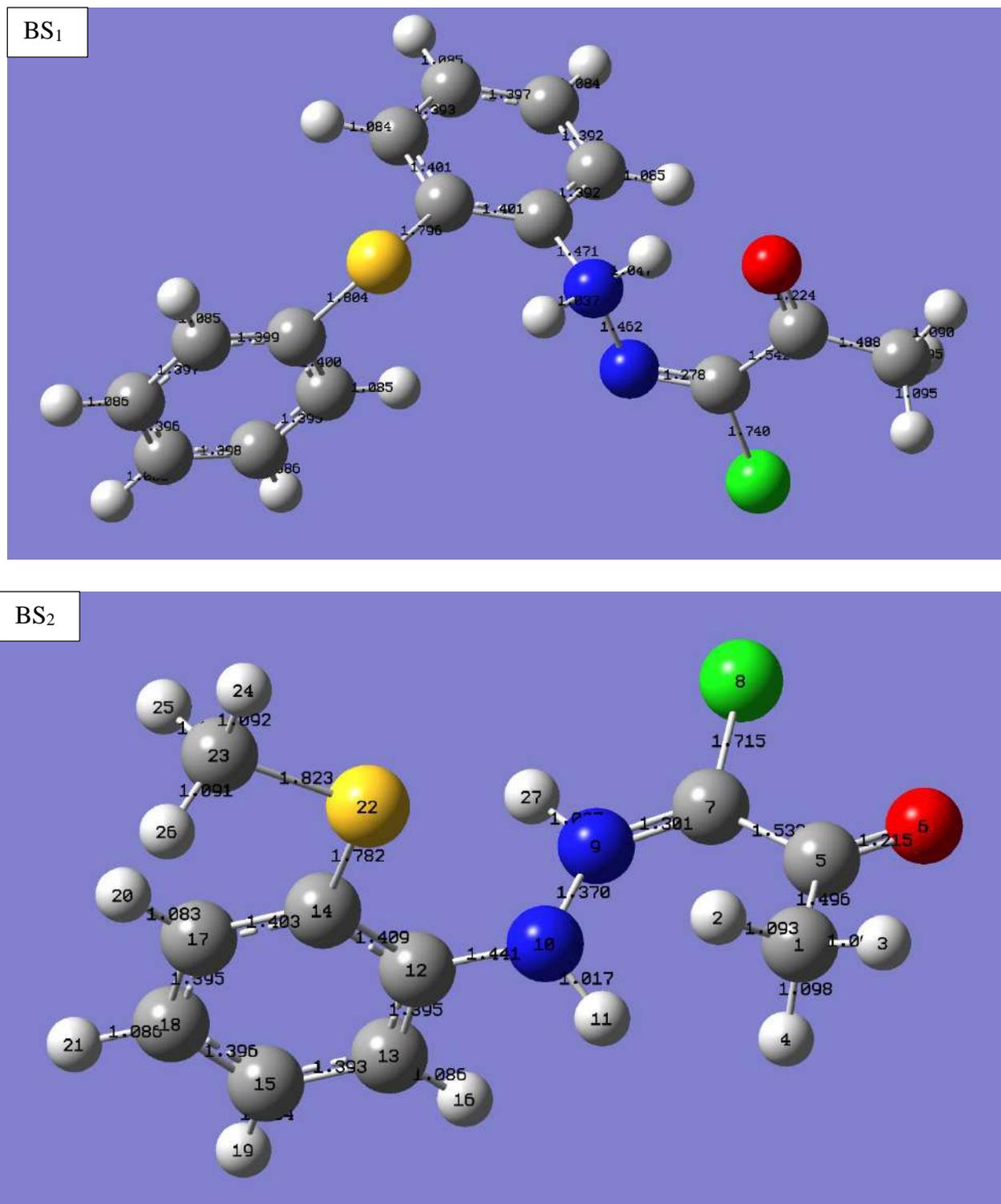


Figure IV.2 : La structure moléculaire des inhibiteurs BS₁ et BS₂ de la forme protonée optimisée par DFT/B3LYP/6-31G (d,p).

On peut voir d'après les **Figures IV.1 et IV.2** que les deux molécules BS₁ et BS₂ ont les mêmes hétéroatomes (S, O, N, Cl) mais l'inhibiteur BS₁ a un cycle aromatique lié au soufre, ce qui le qualifie pour être plus électro donneur à le métal par rapport à l'autre inhibiteur BS₂. D'autre part, il est clair que la plupart des longueurs de liaison sont courtes dans l'état protoné de chaque inhibiteur. Ainsi que, les longueurs de liaison du BS₂ sont courtes par rapport au BS₁. Cela indique que le composé à liaisons courtes est d'une forte délocalisation de l'électron π . Ces résultats montrent également que la liaison C-S des inhibiteurs organiques étudiés (BS₁ et BS₂) est la plus longue, peut-être en raison de grand différence dans électronégativité entre eux [4], [5].

IV.1.2 La réactivité moléculaire globale

La réactivité moléculaire globale peut être étudiée par un ensemble des paramètres tels que : l'énergie d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), le gap d'énergie ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), la dureté globale (γ), la mollesse (σ), l'électronégativité (χ), le moment dipolaire (μ), la charge négative totale (TNC), et la fraction d'électrons transférés entre la molécule inhibitrice et le fer (AN). Ces paramètres ont été calculés sur la base de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}) et de l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}). La définition de chaque paramètre avec l'équation de calcul sont représenté comme suit :

❖ **Orbite moléculaire la plus occupée (HOMO) et orbite moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO)**

On considère souvent que le site de densité électronique la plus élevée dans l'orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO) est l'emplacement des électrons les plus énergétiques dans une molécule, et donc le site le plus probable pour une réaction avec un électrophile. Tandis que LUMO est l'orbitale de plus basse énergie qui peut accepter des électrons. Elle agit donc comme un accepteur d'électrons et caractérise la susceptibilité de la molécule à l'attaque par des nucléophiles [6], [7].

❖ **L'énergie d'ionisation (I)**

L'énergie d'ionisation ou le potentiel d'ionisation d'un atome ou d'une molécule est l'énergie nécessaire pour retirer un électron de celui-ci. De façon générale, la n-ième énergie d'ionisation est l'énergie requise pour arracher le n-ième électron après que les n - 1 premiers électrons aient été éliminés. En chimie physique, la notion d'énergie d'ionisation est l'inverse de l'affinité électronique, c'est-à-dire la tendance à donner ou à garder un électron. En effet, pour chaque molécule, le potentiel d'ionisation correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO avec inversion de signe, il est calculé par la formule suivante :

$$I = -E_{\text{HOMO}} \dots\dots\dots (IV.1)$$

On exprime l'énergie d'ionisation en eV ou en Joule ou (kJ/mole). Elle est toujours positive, ce qui indique qu'il faut toujours apporter de l'énergie à un atome pour lui retirer un (ou plusieurs) électron(s). Cette énergie est variable en fonction de l'atome ou de la molécule concernée, mais également de son état d'ionisation [8], [9].

❖ **Affinité électronique (A)**

Dans la chimie, l'affinité électronique est la quantité d'énergie relâchée quand un électron est ajouté à un atome neutre pour former un ion chargé négativement. Les affinités électroniques des atomes étant difficiles à mesurer, des valeurs ne sont disponibles que pour quelques éléments chimiques, principalement les halogènes. Ces valeurs ont été obtenues à partir de mesures des chaleurs de formation et des énergies de réseau des composés ioniques des éléments. L'affinité électronique d'un élément est une mesure de la tendance de cet élément à agir comme un agent oxydant (un accepteur d'électrons) et est généralement liée à la nature des liaisons chimiques que l'élément forme avec d'autres éléments. La valeur de l'affinité électronique représente l'énergie de l'orbitale LUMO dont le signe est inversé et se calcule selon la formule suivante [9], [10]:

$$A = -E_{\text{LUMO}} \dots\dots\dots(IV.2)$$

❖ **Le gap d'énergie (ΔE_{gap})**

Le gap d'énergie est la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence des électrons dans un solide cristallin. Pour des valeurs inférieures à environ 2eV, la substance est considérée comme un semi-conducteur, tandis que pour des valeurs supérieures, elle est considérée comme un isolant [11]. Dans les études des inhibiteurs, le gap énergétique (l'écart) entre le niveau d'énergie HOMO et LUMO pour la molécule d'inhibiteur est un autre paramètre important, effectivement de faibles valeurs du gap énergétique constituent un indice de bonne efficacité inhibitrice, il est calculé par la formule suivante [9] :

$$\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \dots\dots\dots (IV.3)$$

❖ **La dureté globale (η) et la mollesse (σ)**

La dureté globale et la mollesse sont définies pour l'état fondamental d'un système électronique atomique ou moléculaire. La dureté globale est une importante caractéristique qui permet de mesurer la stabilité et la réactivité d'une molécule. Dans la théorie des orbitales moléculaires, une approximation de ce paramètre est donnée par la formule suivante :

$$\eta = \frac{I-A}{2} \dots\dots\dots (IV.4)$$

D'autre part, Yang et Parr ont défini la mollesse chimique comme une propriété de réponse de second ordre, du grand potentiel canonique (GCP, Ω). Plus précisément, la mollesse globale est la seconde dérivée du GCP par rapport au potentiel chimique du réservoir d'électrons. Ce paramètre représente l'inverse de la dureté [9], [12]:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \dots\dots\dots (IV.5)$$

❖ **L'électronégativité (χ)**

Grâce à la définition donnée par Pauling de l'électronégativité comme "le pouvoir d'un atome dans une molécule d'attirer les électrons à lui" et à l'échelle d'électronégativité des éléments qu'il a dérivée des données thermochimiques, ce concept est devenu l'un des principes d'ordre les plus utilisés en chimie. Quelques années après l'introduction initiale du concept d'électronégativité par Pauling, Mulliken proposait une échelle absolue dans laquelle l'électronégativité absolue, dans laquelle l'électronégativité d'un atome était donnée comme la moyenne arithmétique du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique d'un atome, quantités de (A) d'un atome peuvent être déterminées expérimentalement et sans ambiguïté pour chaque atome [13]. On peut calculer l'électronégativité d'une molécule par l'équation suivant :

$$\chi = \frac{I+A}{2} \dots\dots\dots (IV.6)$$

❖ **Le moment dipolaire (μ)**

Le moment dipolaire (μ) est le calcul de la polarité moléculaire nette à chaque extrémité du dipôle moléculaire, qui est la magnitude de la charge (δ) multipliée par la distance (d) entre les charges. Le moment dipolaire renseigne sur la séparation des charges dans une molécule.

Le moment dipolaire est exprimé en coulomb.mètre (C. m) mais on l'exprime souvent aussi en Debye (D), Le facteur de conversion est alors: $1D = 3.33564 \times 10^{-30}C.m$

Le moment dipolaire de liaison qui apparaît dans une liaison chimique entre deux atomes d'électronégativités différentes peut être exprimé comme suit [14]:

$$\mu = \delta \cdot d \dots\dots\dots (IV.7)$$

Où δ représente charge partielle et d est la distance entre les deux atomes.

❖ Fraction des électrons transférés (ΔN)

La fraction des électrons libérés pendant l'oxydation du donneur d'électrons qui sont dirigés vers la réduction de l'accepteur d'électrons terminal [15]. La fraction d'électrons transférés peut être représentée par la formule suivante :

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

χ_{Fe} et χ_{inh} sont respectivement les électronégativités absolues du fer et de la molécule inhibitrice. γ_{Fe} et γ_{inh} sont la dureté globale du fer et de la molécule inhibitrice respectivement. On utilise une valeur théorique pour l'électronégativité du fer égale à $\chi_{Fe} = 7.0 \text{ eV}$ et une dureté globale de $\gamma_{Fe} = 0$ pour le calcul de la fraction d'électrons transférés.

Le paramètres chimiques quantiques calculés des molécules BS₁ et BS₂ en utilisant l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d,p) sont présentés dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1 : Paramètres chimiques quantiques calculés des molécules BS₁ et BS₂ en utilisant l'approche DFT/B3LYP/6-31G (d,p).

Inhibiteurs /paramètres	BS ₁		BS ₂	
	Forme neutre	forme protonée	Forme neutre	forme protonée
E _{HOMO} (eV)	-5,632	-6,149	-5,564	-6,042
E _{LUMO} (eV)	-1,986	-3,591	-1,985	-3,511
μ (Debay)	10,112	6,944	9,72	3,115
ΔE _{gap} (eV)	3,646	2,557	3,578	2,531
A(eV)	1,986	3,591	1,985	3,511
I(eV)	5,632	6,149	5,564	6,042
χ(eV)	3,809	4,870	3,775	4,776
η(eV)	1,823	1,278	1,789	1,265
σ(eV) ⁻¹	0,548	0,781	0,558	0,790
ΔN(eV)	0,875	0,832	0,901	0,878

On remarque que :

- $E_{HOMO}(BS_1) < E_{HOMO}(BS_2)$ dans les deux formes neutre et protonée. Cela est dû au fait que plus l'énergie de haut orbite occupée (E_{HOMO}) est élevée, plus la capacité de donner d'électrons est grande [16]. Cependant plus l'énergie de base orbite inoccupée est faible, la capacité d'accepter des électrons est plus élevée [17].

- Le gap énergétique (ΔE_{gap}) est considéré comme un facteur important pour décrire l'activité statistique de la molécule, où la faible valeur de ΔE_{gap} indique la facilité de transfert des électrons de l'orbitale moléculaire HOMO vers de l'orbitale moléculaire LUMO, et cela se traduit par une bonne efficacité inhibitrice [18], [19]. Par conséquent, on peut dire que l'inhibiteur BS₂ est plus efficace que l'inhibiteur BS₁.
- Le moment dipolaire (μ) est un autre facteur qui a une relation avec la réactivité de la molécule, car il nous renseigne sur la polarité de la molécule. Plus sa valeur est élevée, plus la molécule est polaire, ce qui peut la rendre plus réactive. D'après le **Tableau IV.1**, on a constaté que le moment dipolaire pour les deux composés étudiés est supérieur au moment dipolaire de H_2O (1,88 Debye). Cela indique que ces composés ayant probablement de fortes interactions dipôle-dipôle entre eux et la surface métallique [20], [21].
- Selon Lukovits et al, l'efficacité d'inhibition de la dissolution du métal pour chaque système peut être classé à partir de $\Delta N = 3,6 \text{ eV}$ en utilisant la quantité d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur vers le métal. Où, si ΔN est positif, les électrons se déplacent de l'inhibiteur vers le métal, tandis que si ΔN est négatif, les électrons se déplacent dans la direction opposée. Aussi, la capacité de transfert d'électrons augmente avec la valeur de ΔN [22]. Dans cette étude, on a trouvé que ΔN de l'inhibiteur BS₂ pour les deux cas, est plus élevé que de l'inhibiteur BS₁.
- L'électronégativité (χ) est un autre paramètre de la réactivité chimique, car elle est liée au principe d'égalisation de l'électronégativité de Sanderson, qui stipule que tout composé ayant une électronégativité élevée atteint rapidement l'égalisation, ce qui le rend moins réactif et donc moins inhibiteur. De même, l'énergie d'ionisation (I) évolue avec la réactivité de la même manière que l'électronégativité [23]. Dans ce travail, on a constaté que l'électronégativité et l'énergie d'ionisation de la molécule BS₂ à l'état neutre et protonée sont inférieures au molécule BS₁. Ainsi que ces derniers paramètres confirment que l'inhibiteur BS₂ est plus efficace que l'inhibiteur BS₁.

IV.1.3 Orbitales moléculaires frontières : distributions de densité, charge de Mulliken et potentiel électrostatique (ESP)

La distribution de la densité électronique est un facteur important pour déterminer la possibilité d'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique. Les inhibiteurs agissent souvent comme un donneur d'électrons pour le métal. Les résultats sont représentés dans la **Figure IV.3** et le **Tableau IV.2**.

On constate que la densité électronique des orbitales moléculaires frontières *HOMO* sur les inhibiteurs BS₁ et BS₂ pour la forme neutre est répartie sur toutes les parties des molécules. Cela indique que tous les composants des inhibiteurs BS₁ et BS₂ participent au processus de donneur des électrons, qui se produit entre l'inhibiteur et le métal [24]. Alors que dans l'état protonée la densité électronique distribué sur une partie de molécules BS₁ et BS₂.

D'autre part, la distribution électronique *LUMO* pour les deux composés se situe sur la partie entre la fonction de cétone et les groupes azométhines (imines). Cela indique que cette partie est responsable du transfert électronique du métal vers l'inhibiteur [25], [26].

D'après littératures, il a été constaté que les atomes qui ont une grande charge négative sont ceux qui ont la plus grande capacité à donner des électrons à la surface du métal. Cela permet au composé de s'adsorber facilement à la surface métallique [27], [28]. D'après les résultats du **Tableau IV.2**, on constate que les charges négatives sont concentrées sur les hétéroatomes (N, O) en plus de certains atomes de carbone du cycle aromatique. Cela signifie que ces centres sont responsables de l'adsorption des inhibiteurs BS₁ et BS₂ sur l'acier.

Afin de connaître les régions les plus électronégatives et les régions les plus électropositives, le potentiel électrostatique moléculaire des inhibiteurs BS₁ et BS₂ est illustré dans **la Figure IV.4**. L'apparition de couleur rouge indique les régions les plus électronégatives, tandis que le bleu indique les régions les plus électropositives. En conséquence, l'ESP diminue dans l'ordre suivant : *rouge* > *orange* > *jaune* > *vert* > *bleu* [29]. Dans ce travail, pour les deux inhibiteurs, la couleur orange est apparue sur les hétéroatomes et le cycle phényl, tandis que le jaune est apparu sur le reste des parties de la molécule. Cela signifie que les régions orange sont pour l'attaque électrophile, tandis que les régions jaunes sont pour l'attaque nucléophile.

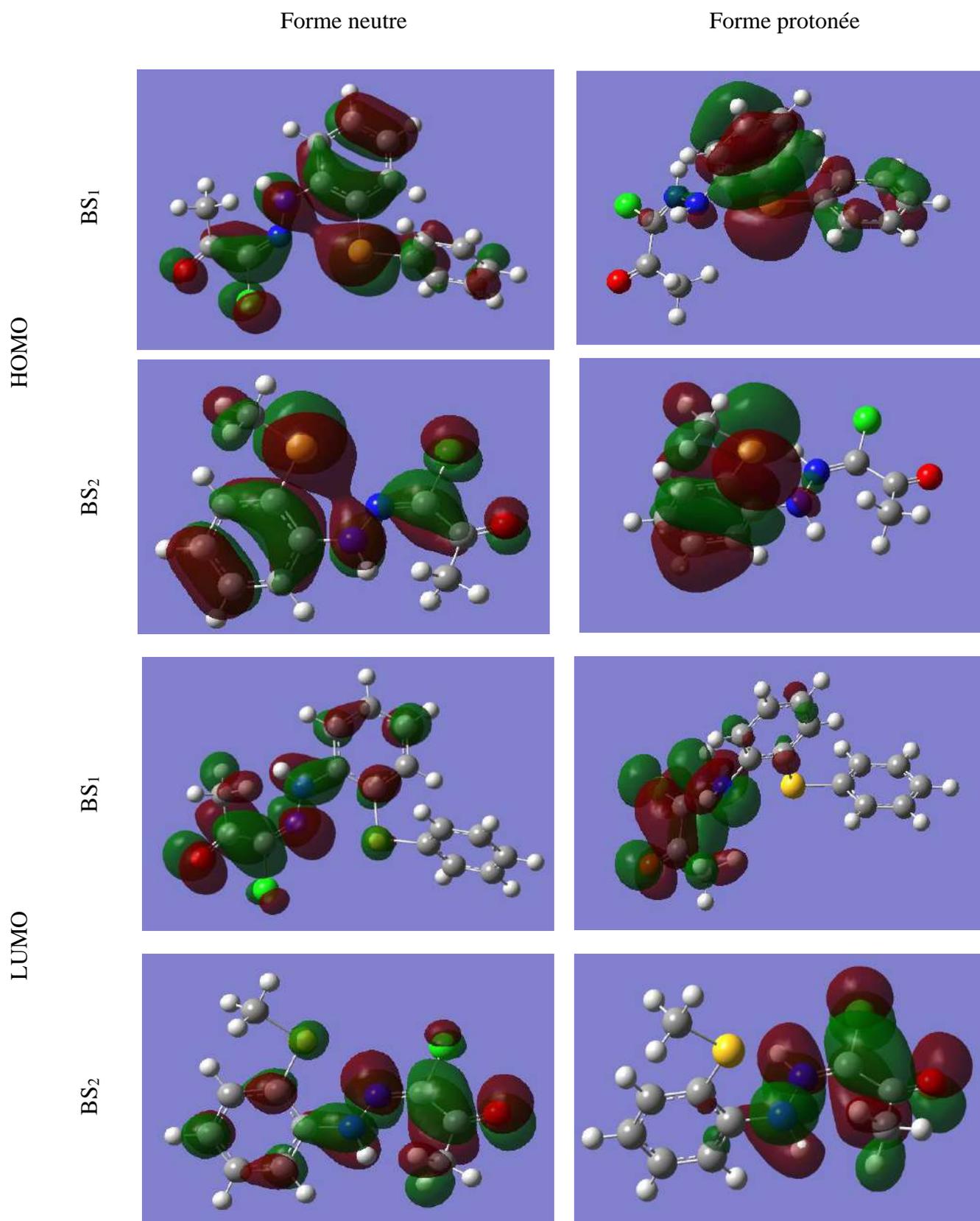


Figure IV.3 : la distribution de densité électronique sur les orbitales moléculaires *HOMO* et *LUMO* des inhibiteurs BS₁ et BS₂ calculée par DFT/B3LYP/6-31G (d,p).

Tableau IV.2 : Charge de Mulliken pour les inhibiteurs BS₁ et BS₂ à l'état neutre et protonée

Nombre	BS ₁			BS ₂		
	Élément	Forme neutre	Forme protonée	Élément	Forme neutre	Forme protonée
1	C	-0,4410180	-0,4063864	C	-0,4409172	-0,4242583
2	H	0,1747890	0,1799293	H	0,1737861	0,1850070
3	H	0,1537440	0,1738250	H	0,1534952	0,1786349
4	H	0,1799850	0,1982524	H	0,1803341	0,2021787
5	C	0,4921720	0,5046098	C	0,4910633	0,5156894
6	O	-0,5286030	-0,4457930	O	-0,5292752	-0,4474002
7	C	0,0186130	0,1257050	C	0,0170049	0,1225311
8	Cl	-0,0559300	0,1503970	Cl	-0,0568687	0,1383876
9	N	-0,2108870	-0,2279239	N	-0,2101603	-0,2166507
10	N	-0,4198700	-0,4038252	N	-0,4197026	-0,3934242
11	H	0,3248410	0,3759203	H	0,3244792	0,3722899
12	C	0,3085770	0,1874198	C	0,3024759	0,1431788
13	C	-0,1287600	-0,0779265	C	-0,1307211	-0,0567173
14	C	-0,1482000	-0,1068460	C	-0,1350147	-0,0885300
15	C	-0,1230160	-0,1224109	C	-0,1249522	-0,1275299
16	H	0,1364930	0,1470220	H	0,1349905	0,1449999
17	C	-0,1149450	-0,1166623	C	-0,1242721	-0,1287326
18	C	-0,0997140	-0,0800399	C	-0,1001927	-0,0781323
19	H	0,1251150	0,1345484	H	0,1235075	0,1329699
20	H	0,1282410	0,1379091	H	0,1294418	0,1409506
21	H	0,1221510	0,1340671	H	0,1206748	0,1330274
22	S	0,1474460	0,1296860	S	0,1244498	0,1222978
23	C	-0,1537830	-0,1517949	C	-0,4986254	-0,4920499
24	C	-0,1022710	-0,0913646	H	0,1640209	0,1741664
25	C	-0,0937280	-0,0856229	H	0,1675833	0,1745381
26	C	-0,1048210	-0,1040116	H	0,1633948	0,1744519
27	H	0,1274560	0,1334732	H	/	0,3981262
28	C	-0,1033710	-0,1022753	/	/	/
29	H	0,1279400	0,1341069	/	/	/
30	C	-0,1077080	-0,1019630	/	/	/
31	H	0,1232890	0,1274239	/	/	/
32	H	0,1232680	0,1274369	/	/	/
33	H	0,1225060	0,1267454	/	/	/
34	H	/	0,3963691	/	/	/

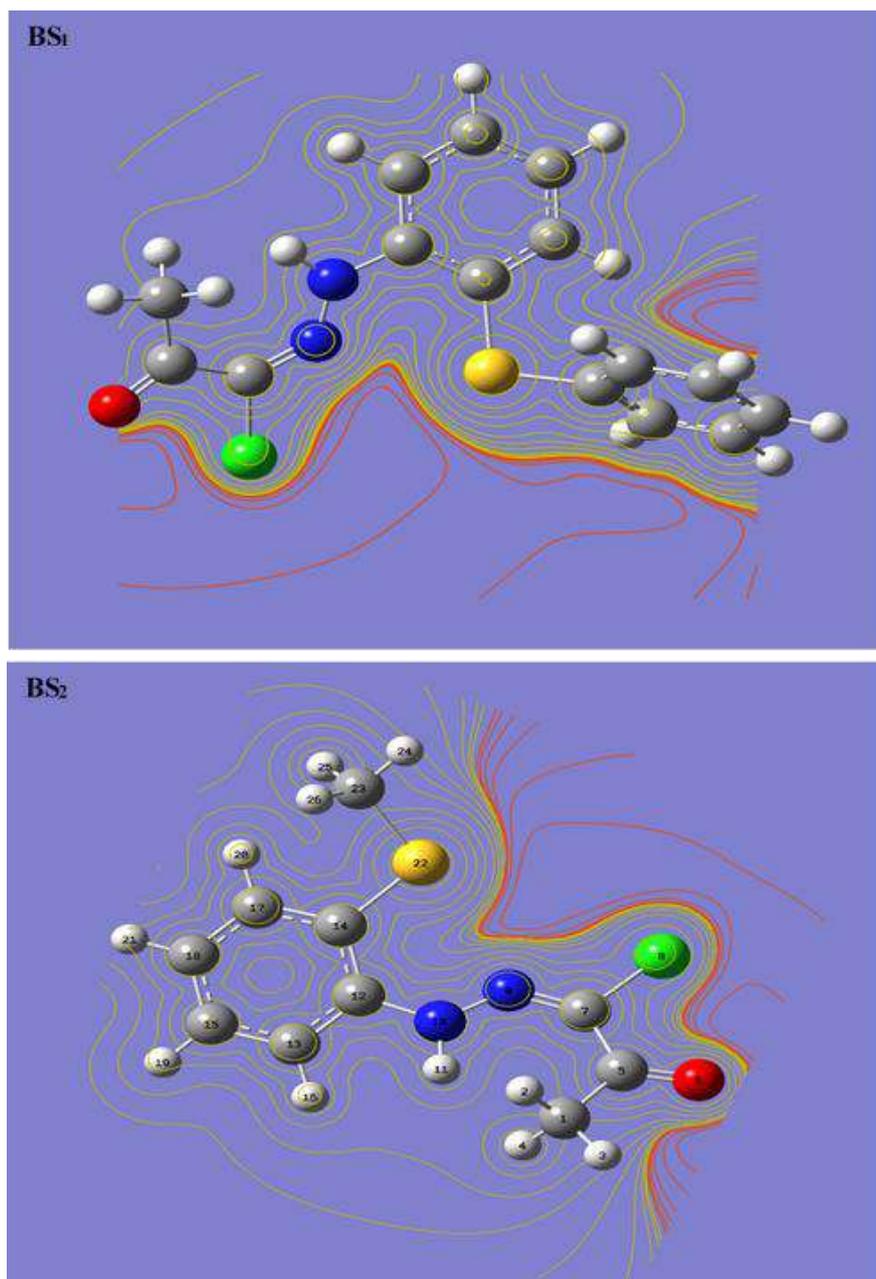


Figure IV.4 : La carte du potentiel électrostatique moléculaire des inhibiteurs BS₁ et BS₂ calculée par DFT/B3LYP/6-31G (d,p).

IV.2 Simulation de Monte Carlo d'adsorption des inhibiteurs

Pour mieux comprendre les interactions qui se produisent entre les inhibiteurs BS₁ et BS₂ en présence et en absence des anions d'iodes (I^-) d'une part et la surface de l'acier doux d'autre part, des simulations de Monte Carlo ont été utilisées sur la surface Fe (1 1 0) en présence 50 H_2O . Les résultats de la simulation sont présentés dans la **Figure IV.5**. La disposition des inhibiteurs BS₁ et BS₂ dans les deux cas est parallèle à la surface de Fe (1 1 0) permettant de couvrir une plus grande surface et ainsi de protéger fortement la surface de la corrosion. De plus, ce positionnement est

probablement dû à la formation des liaisons de coordination entre l'inhibiteur et la surface de l'acier doux, de sorte que ces liaisons sont formées en donnant les électrons π du cycle aromatique ou les électrons libres des hétéroatomes à l'orbitale d vide de Fe [30].

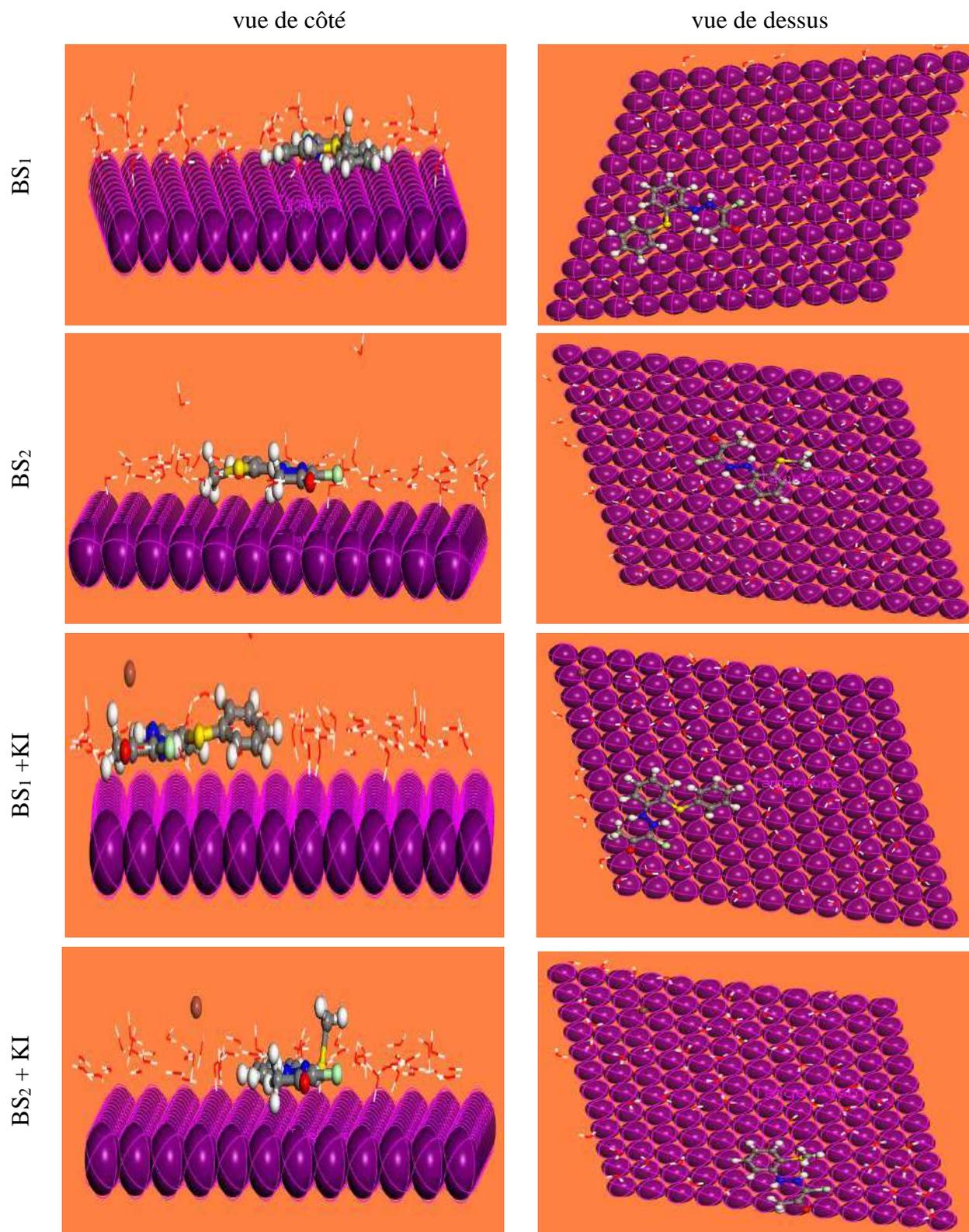


Figure IV.5 : Vues de côté et de dessus de la configuration pour l'adsorption des inhibiteurs BS₁ et BS₂ sur la surface de Fe (110) en présence et absence de I^-

Les différents types d'énergie sont listés sur le **Tableau IV.3**. Où l'énergie totale représente la somme des énergies des éléments adsorbants. La somme de l'énergie d'adsorption rigide est liée au comportement d'adsorption des éléments adsorbés sur la surface du métal dans la configuration d'entrée. L'énergie de déformation est liée à la relaxation de l'élément adsorbé sur la surface et peut être définie comme l'énergie émise par les éléments adsorbés sur la surface du substrat. L'énergie différentielle dE_{ad}/dNi est définie comme l'énergie lorsque l'adsorbat de certains composants est retiré de l'adsorbant [31].

Tableau IV.3 : Les résultats de simulation Monte-Carlo (MC) d'adsorption pour Fe(110)/BS₁/50H₂O, Fe(110)/BS₂/50H₂O, Fe (110) /BS₁+ I⁻/50H₂O et Fe (110) /BS₂+ I⁻/50H₂O.

Énergie /Inhibiteur	BS ₁	BS ₂	BS ₁ + I ⁻	BS ₂ + I ⁻
Energie totale	-699,65	-678,55	-725,45	-695,13
Energie d'adsorption	-721,15	-708,66	-746,87	-722,55
Énergie d'adsorption rigide	-750,96	-721,59	-773,83	-736,21
Énergie de déformation	29,81	12,92	26,96	13,64
dE_{ad}/dNi_{BS1} et dE_{ad}/dNi_{BS2}	-178,56	-164,63	-170,96	-139,26
dE_{ad}/dNi_{H_2O}	-6,56	-2,516	-6,53	-13,01
dE_{ad}/dNi_{I^-}	/	/	-7,01	-7,12

Les résultats de **Tableau IV.3** montrent clairement que les valeurs d'énergie d'adsorption sont négatives en présence et en absence des anions I^- . De même, $E_{ads}(BS_1 + I^-)$ et $E_{ads}(BS_2 + I^-)$ sont la plus négative, indique que le processus d'adsorption est spontané dans les deux cas avec l'avantage de l'adsorption de BS₁ et BS₂ en présence des anions I^- . Car le composé qui a la plus grande valeur négative de l'énergie d'adsorption est celui qui a une grande force d'adsorption sur la surface métallique, formant une couche protectrice plus stable [32]–[34]. Les résultats obtenus par cette simulation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Alors qu'il a été constaté que la valeur de l'énergie d'adsorption dans le cas du composé BS₁ est plus négative par rapport à celle du composé BS₂. C'est le contraire de ce qui a été obtenu expérimentalement.

Il existe une méthode pour calculer la distance entre les atomes des inhibiteurs étudiés et ceux de la surface du fer métallique, appelée fonction de distribution radiale (RDF). Cette méthode peut être définie comme la probabilité d'avoir une particule B autour d'une particule A, dans le domaine $[r, r + dr]$. La RDF est également décrite par l'équation suivante [35], [36]:

$$g_{AB}(r) = \frac{1}{\langle p_B \rangle_{local}} \times \frac{1}{N_X} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4 \pi r^2} \quad (IV.1)$$

Le but de l'utilisation de *RDF* est de connaître le type d'adsorption des inhibiteurs BS_1 et BS_2 à la surface du métal. Selon la littérature, tout pic entre 1 et $3,5 \text{ \AA}$ indique que les deux éléments sont liés chimiquement. Si le pic se trouve dans le champ au-dessus de $3,5 \text{ \AA}$, cette liaison est physique [37], [38]. Dans cette étude, le *RDF* entre la surface Fe (1 1 0) et de certains atomes pour les deux inhibiteurs BS_1 et BS_2 sont présentés dans la **Figure IV.6**. Ces résultats ont montré l'existence des pics dans l'intervalle inférieure à $3,5 \text{ \AA}$. Ainsi que, d'autres pics existent dans l'intervalle supérieure à $3,5 \text{ \AA}$, tout cela indique que les inhibiteurs étudiés peuvent créer des liaisons chimiques et physiques avec la surface du métal. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus expérimentalement. A travers ces résultats, on peut dire que les inhibiteurs BS_1 et BS_2 ont la capacité de protéger l'acier de la corrosion par une forte adsorption de ces molécules par l'action des centres actifs qu'ils contiennent, ce qui leur confère une grande efficacité inhibitrice.

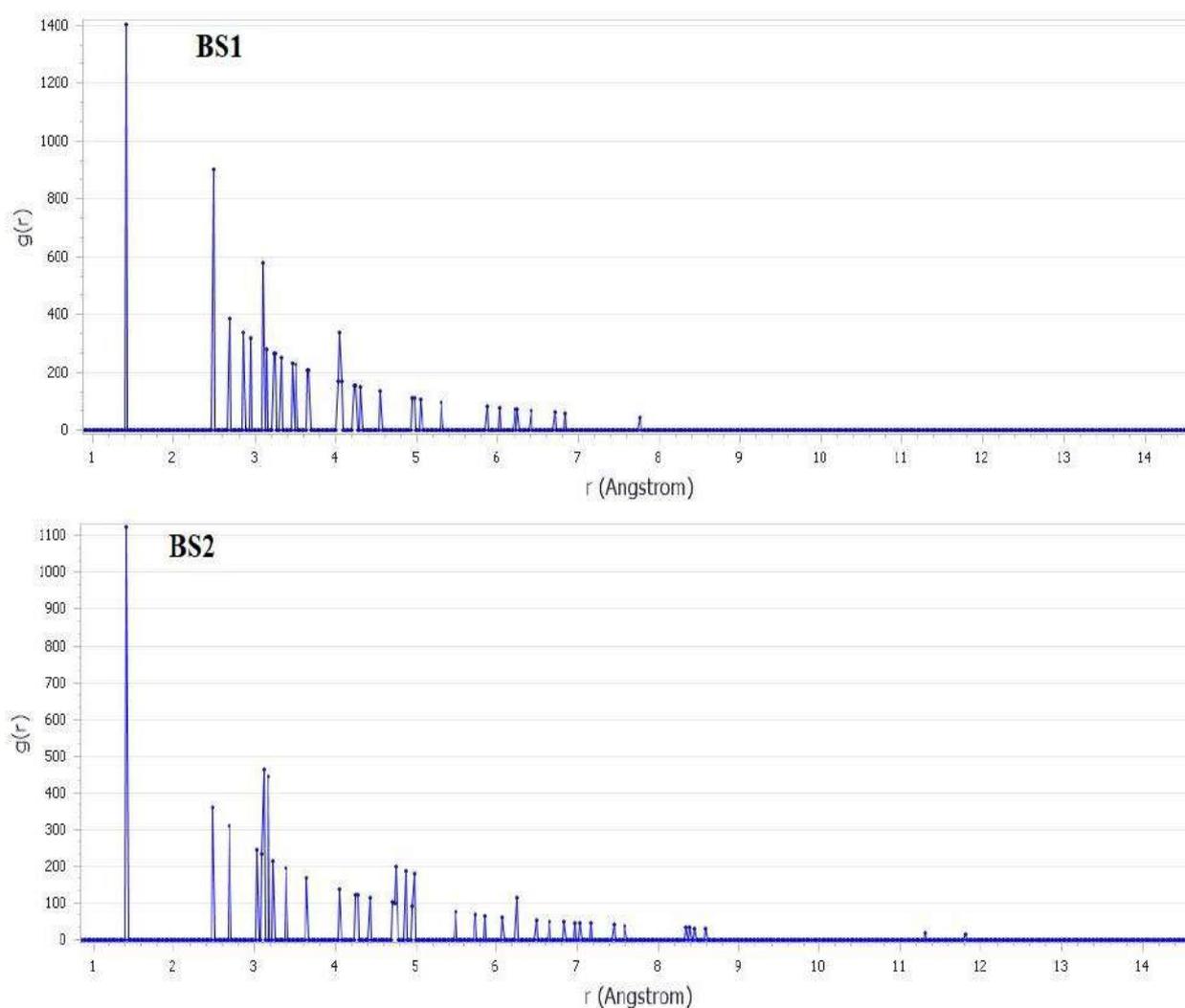


Figure IV.6 : Analyse de la fonction de distribution radiale (*RDF*) pour les inhibiteurs BS_1 et BS_2

IV.3. Conclusion

Les simulations DFT et MC sont mises en évidence afin de mieux comprendre les résultats expérimentaux. Grâce à ces simulations, on a obtenu de nombreux résultats, qui seront présentés dans les points suivants :

- Les calculs des paramètres chimiques globaux permet de constater que les résultats de DFT est cohérent avec les résultats expérimentaux en termes de BS₁ moins inhibé que BS₂. Cela est dû au fait que l'inhibiteur BS₂ a une plus grande capacité à donner des électrons et à s'adsorber plus fortement sur la surface du métal, en raison du remplacement du cycle aromatique (BS1) par le méthyle au niveau d'élément de soufre (S₂₂).
- La simulation MC a prouvé les résultats obtenues expérimentalement, à savoir que la présence des anions d'iode (I^-) a conduit à une augmentation de l'adsorption des deux inhibiteurs à la surface du métal et donc à une augmentation de l'efficacité inhibitrice.
- La discussion des résultats de la simulation MC a permis de conclure que les deux inhibiteurs BS₁ et BS₂ s'adsorbent fortement sur la surface du métal, tant en présence qu'en l'absence des anions d'iode. Il a également été constaté qu'ils s'adsorbent en formant des liaisons physiques et chimiques avec les atomes d'acier en raison du fait qu'ils contiennent des hétéroatomes (*N, S, O, Cl*) en plus du cycle aromatique.

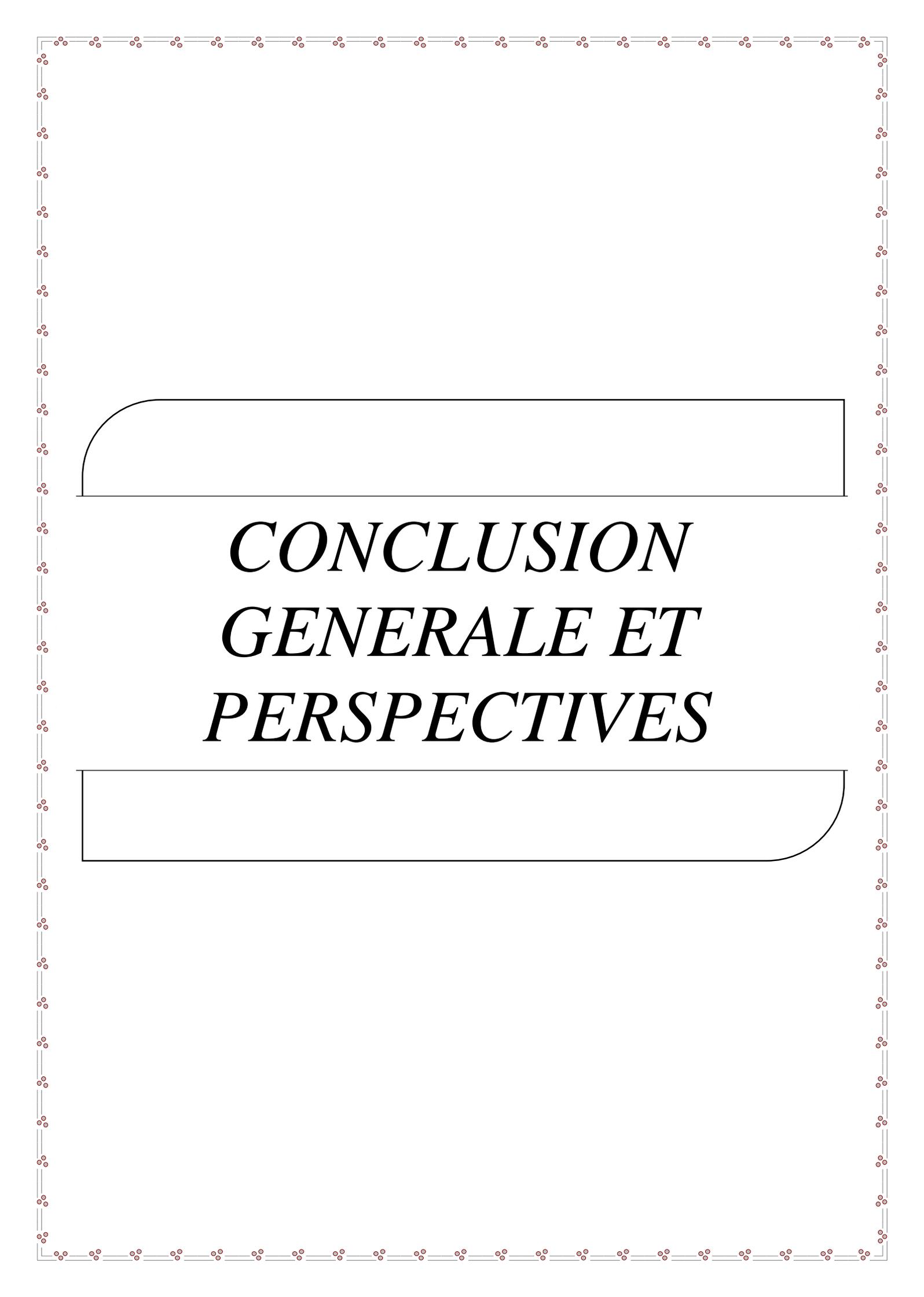
Références bibliographiques

- [1] K. F. Khaled, “Adsorption and inhibitive properties of a new synthesized guanidine derivative on corrosion of copper in 0.5M H₂SO₄,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5, Part 1, pp. 1811–1818, Dec. 2008.
- [2] 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,” phdthesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Accessed: Aug. 03, 2022. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00178652>
- [3] J. Barriga, B. Coto, et B. Fernandez, “Molecular dynamics study of optimal packing structure of OTS self-assembled monolayers on SiO₂ surfaces,” *Tribol. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 960–966, 2007.
- [4] R. M. Issa, M. K. Awad, et F. M. Atlam, “Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 5, pp. 2433–2441, 2008.
- [5] B. A. Abd-El-Nabey, A. M. Abdel-Gaber, M. E. Said Ali, E. Khamis, et S. El-Housseiny, “Cannabis plant extract as inhibitor for the corrosion of nickel in 0.5 MH₂so₄,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 11811–11826, 2012.
- [6] “Lowest Unoccupied Molecular Orbital - an overview | ScienceDirect Topics.” <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/lowest-unoccupied-molecular-orbital> (accessed Aug. 09, 2022).
- [7] F. A. Bulat, J. S. Murray, and P. Politzer, “Identifying the most energetic electrons in a molecule: The highest occupied molecular orbital and the average local ionization energy,” *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1199, p. 113192, May 2021,
- [8] “ ρ Énergie d’ionisation : définition et explications,” *Techno-Science.net*. <https://www.techno-science.net/definition/8062.html> (accessed Aug. 09, 2022).
- [9] R. Rahma Amina, “Synthèse et étude de l’effet anti corrosif d’une série de bases de Schiff symétrique sur acier doux.,” 2021.
- [10] “electron affinity | physics | Britannica.” <https://www.britannica.com/science/electron-affinity> (accessed Aug. 09, 2022).
- [11] “Definition of energy gap | Dictionary.com,” *www.dictionary.com*. <https://www.dictionary.com/browse/energy-gap> (accessed Aug. 09, 2022).
- [12] M. Franco-Pérez, J. L. Gázquez, P. W. Ayers, et A. Vela, “Revisiting the definition of the electronic chemical potential, chemical hardness, and softness at finite temperatures,” *J. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 15, p. 154103, 2015.

- [13] D. Bergmann et J. Hinze, “Electronegativity and Molecular Properties,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 35, no. 2, pp. 150–163, 1996 .
- [14] “Dipole Moment - Definition, Detailed Explanation and Formula,” BYJUS. <https://byjus.com/chemistry/dipole-moment/> (accessed Aug. 10, 2022).
- [15] F. E. Löffler, J. M. Tiedje, et R. A. Sanford, “Fraction of Electrons Consumed in Electron Acceptor Reduction and Hydrogen Thresholds as Indicators of Halorespiratory Physiology,” *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 65, no. 9, pp. 4049–4056, Sep. 1999.
- [16] M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, et O. S. C. C. as Corrosion, “Inhibitors for Mild Steel in Acidic Media: Correlation Between Inhibition Efficiency and Chemical Structure,” *Appl Surf Sci*, vol. 236, pp. 155–164, 2004.
- [17] L. Herrag, B. Hammouti, A. Aouniti, S. El Kadiri, et R. Touzani, “Effect of diaminoalkane derivatives on steel corrosion in HCL media,” *Acta Chim. Slov.*, vol. 54, no. 2, p. 419, 2007.
- [18] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, et Y. Chen, “Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid,” *Corros. Sci.*, vol. 61, pp. 1–9, 2012.
- [19] A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche, R. Tourir et M. El Bakri, “Inhibitive properties of 2, 5-bis (n-methylphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water,” *Corros. Sci.*, vol. 80, pp. 442–452, 2014.
- [20] M. A. Hegazy, “A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 11, pp. 2610–2618, 2009.
- [21] S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, C. Penverne, et S. Chafaa, “Electrochemical and DFT studies of a new synthesized Schiff base as corrosion inhibitor in 1 M HCl,” *Measurement*, vol. 99, pp. 53–63, 2017.
- [22] I. Lukovits, E. Kalman, et F. Zucchi, “Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency,” *Corrosion*, vol. 57, no. 1, pp. 3–8, 2001.
- [23] K. O. Sulaiman et A. T. Onawole, “Quantum chemical evaluation of the corrosion inhibition of novel aromatic hydrazide derivatives on mild steel in hydrochloric acid,” *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1093, pp. 73–80, 2016.
- [24] K. F. Khaled, “Electrochemical investigation and modeling of corrosion inhibition of aluminum in molar nitric acid using some sulphur-containing amines,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 9, pp. 2905–2916, 2010.
- [25] R. K. Gupta, M. Malviya, C. Verma, et M. A. Quraishi, “Aminoazobenzene and diaminoazobenzene functionalized graphene oxides as novel class of corrosion inhibitors

- for mild steel: experimental and DFT studies,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 198, pp. 360–373, 2017.
- [26] S. K. Saha et P. Banerjee, “Introduction of newly synthesized Schiff base molecules as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl medium: an experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study,” *Mater. Chem. Front.*, vol. 2, no. 9, pp. 1674–1691, 2018.
- [27] K. F. Khaled, “Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles,” *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 9, pp. 3484–3492, 2008.
- [28] M. A. Bedair, M. M. B. El-Sabbah, A. S. Fouda, et H. M. Elaryian, “Synthesis, electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azodye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium,” *Corros. Sci.*, vol. 128, pp. 54–72, 2017.
- [29] A. Ouass, M. Galai, M. Ouakki, et E. Ech-Chihbi., “Poly (sodium acrylate) and Poly (acrylic acid sodium) as an eco-friendly corrosion inhibitor of mild steel in normal hydrochloric acid: experimental, spectroscopic and theoretical approach,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 51, no. 7, pp. 1009–1032, 2021.
- [30] L. L. Liao, S. Mo, H. Q. Luo, Y. J. Feng, H. Y. Yin, et N. B. Li, “Relationship between inhibition performance of melamine derivatives and molecular structure for mild steel in acid solution,” *Corros. Sci.*, vol. 124, pp. 167–177, 2017.
- [31] K. F. Khaled, “Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium,” *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 18, pp. 4345–4352, 2009.
- [32] A. Madhankumar, E. Thangavel et S. Ramakrishna., “Multi-functional ceramic hybrid coatings on biodegradable AZ31 Mg implants: electrochemical, tribological and quantum chemical aspects for orthopaedic applications,” *Rsc Adv.*, vol. 4, no. 46, pp. 24272–24285, 2014.
- [33] I. B. Obot, S. Kaya, C. Kaya, et B. Tüzün, “Density Functional Theory (DFT) modeling and Monte Carlo simulation assessment of inhibition performance of some carbohydrazide Schiff bases for steel corrosion,” *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 80, pp. 82–90, 2016.
- [34] A. A. Abdulridha, M. A. A. H. Allah, S. Q. Makki, Y. Sert, H. E. Salman, et A. A. Balakit, “Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H₂SO₄ using new Azo Schiff compound: Electrochemical, gravimetric, adsorption, surface and DFT studies,” *J. Mol. Liq.*, vol. 315, p. 113690, 2020.

- [35] M. Ouakki, M. Galai, M. Rbaa et AS. Abousalem., “Investigation of imidazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in sulfuric acidic environment: experimental and theoretical studies,” *Ionics*, vol. 26, no. 10, pp. 5251–5272, 2020.
- [36] P. Dohare, M. A. Quraishi, H. Lgaz, and R. Salghi, “Electrochemical DFT and MD simulation study of substituted imidazoles as novel corrosion inhibitors for mild steel,” *Port Electrochim Acta*, vol. 37, no. 4, pp. 217–239, 2019.
- [37] J. Zeng, J. Zhang, et X. Gong, “Molecular dynamics simulation of interaction between benzotriazoles and cuprous oxide crystal,” *Comput. Theor. Chem.*, vol. 963, no. 1, pp. 110–114, 2011.
- [38] M. Chafiq A. Chaouiki, H. Lgaz et R. Salghi , “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,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 12, pp. 1283–1314, 2020.



*CONCLUSION
GENERALE ET
PERSPECTIVES*

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est de valoriser et évaluer le caractère inhibitrice de deux bases Schiff à savoir : le (1Z)-2-oxo-N-[2-(phenylthio) phenyl] propane hydrazonoyl chloride (**BS₁**) et le (1Z)N[2(méthylthio) phényl] 2oxo propane hydrazonoyl chloride (**BS₂**) contre la corrosion de l'acier doux dans un milieu acide chlorhydrique 1M avec 1% DMF en utilisant des études expérimentales et théoriques.

Pour l'étude expérimentale, la méthode de perte de masse, les méthodes électrochimiques (les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la voltamétrie cyclique et le chronoampérométrie, diverses techniques d'analyse spectroscopique et de surface métallique (La spectroscopie UV-vis, la microscopie électronique à balayage (MEB), angle de contact et diffraction des rayons X (DRX) ont été utilisées. Cependant, pour l'étude théorique, la corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs a été étudiée à l'aide de la méthode DFT et la simulation de MC.

Ce travail a conduit aux résultats suivants :

- Les deux bases de Schiff **BS₁** et **BS₂** sont de bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier doux dans la solution HCl 1M. Leur efficacité d'inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur et diminue avec l'augmentation de la température et leur valeur obtenue à $5 \times 10^{-3} \text{M}$ de 89,31 % pour **BS₁** et de 87,00 % pour **BS₂** à $2.5 \times 10^{-3} \text{M}$.
- La vitesse de corrosion de l'acier doux diminue avec l'augmentation de la concentration de **BS₁** et **BS₂**.
- La couche protectrice formée par les inhibiteurs BS1 et BS2 à 24h sur la surface de l'acier doux reste stable dans un environnement acide pendant 72 heures.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que **BS₁** et **BS₂** agissent comme inhibiteurs de type mixte (anodique et cathodique).
- Le mécanisme qui contrôle la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M en l'absence et en présence des inhibiteurs **BS₁** et **BS₂** est le transfert de charge.
- En raison de l'action coopérative synergique présente entre les deux inhibiteurs, le mélange $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$ a donné une activité inhibitrice élevée contre la corrosion de l'acier doux à la concentration 10^{-4}M et $5 \times 10^{-5} \text{M}$, qui s'est élevée à environ 84,81%, 85.84% respectivement pour **BS₁+KI** et **BS₂+KI**.

- L'adsorption des molécules **BS₁**, **BS₂** et du mélange $[KI]/[BS_1]$ et $[KI]/[BS_2]$ sur la surface de l'acier doux obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- La caractérisation de la surface de l'acier doux par SEM/EDX, DRX, angle de contact et UV-VIS confirme l'adsorption des inhibiteurs **BS₁** et **BS₂** sur la surface du métal.
- Les paramètres chimiques calculés permettent de constater que l'état protoné est le plus cohérent avec les résultats expérimentaux en termes de **BS₁** moins inhibé que **BS₂**. Cela est dû au fait que le composé **BS₂** a une plus grande capacité à donner des électrons et à s'adsorber plus fortement sur la surface du métal, en raison du remplacement du méthyle par le cycle aromatique au niveau du soufre **S₂₂**.
- La simulation MC a prouvé que les deux inhibiteurs **BS₁** et **BS₂** s'adsorbent fortement sur la surface de l'acier doux, tant en présence qu'en l'absence d'anions d'iode (I^-). Il a également été constaté qu'ils s'adsorbent en formant des liaisons physiques et chimiques avec les atomes d'acier en raison du fait qu'ils contiennent des hétéroatomes (N, S, O, Cl) en plus du cycle aromatique.
- Les résultats d'étude théorique obtenue par la DFT est compatible avec celle obtenue expérimentalement.

Perspectives

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail :

- L'étude du pouvoir inhibiteur de ces produits dans d'autres milieux agressifs, alcalins et neutres ainsi que sur d'autres métaux tels que le cuivre, l'aluminium ...
- La caractérisation de la surface des métaux par d'autres méthodes comme la spectroscopie des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).
- L'étude théorique d'effet de température sur le pouvoir inhibitrice

Résumé

Une étude expérimentale et quantique de l'efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'acier doux dans un milieu (1% DMF + HCl 1M) de deux bases de Schiff à savoir : (1Z) 2 oxo N [2 (phénylthio) phényl] propane hydrazonoyl chloride (BS₁) , (1Z) N [2 (méthylthio) phényl] 2 oxopropane hydrazonoyl chloride (BS₂) ont été réalisées. L'étude expérimentale a été menée à l'aide de la perte de masse, de la spectroscopie d'impédance électrochimique, de la polarisation potentiodynamique, de l'analyse de surface (microscope électronique à balayage couplé à l'analyse des rayons X dispersifs en énergie (MEB/EDX), de la diffraction des rayons X (DRX), de la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-VIS) et de l'angle de contact). Tandis que l'étude quantique a été réalisée à l'aide de la théorie de la fonction de densité (DFT) et de la stimulation de Monte Carlo (MC). Les résultats expérimentaux ont montré que l'efficacité inhibitrice augmentait avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à atteindre une valeur maximale de 89% à 5×10^{-3} M (BS₁) et 87% à 2.5×10^{-3} M (BS₂). Cette inhibition a été expliquée par l'adsorption des inhibiteurs à la surface du métal, suivant l'isotherme de Langmuir. Pour l'étude quantique, Une bonne corrélation entre les structures moléculaires et l'activité inhibitrice a été trouvée.

Mots clés : acier doux, composés organiques, Inhibition de corrosion, SEM/EDX, DFT, MC

Abstract

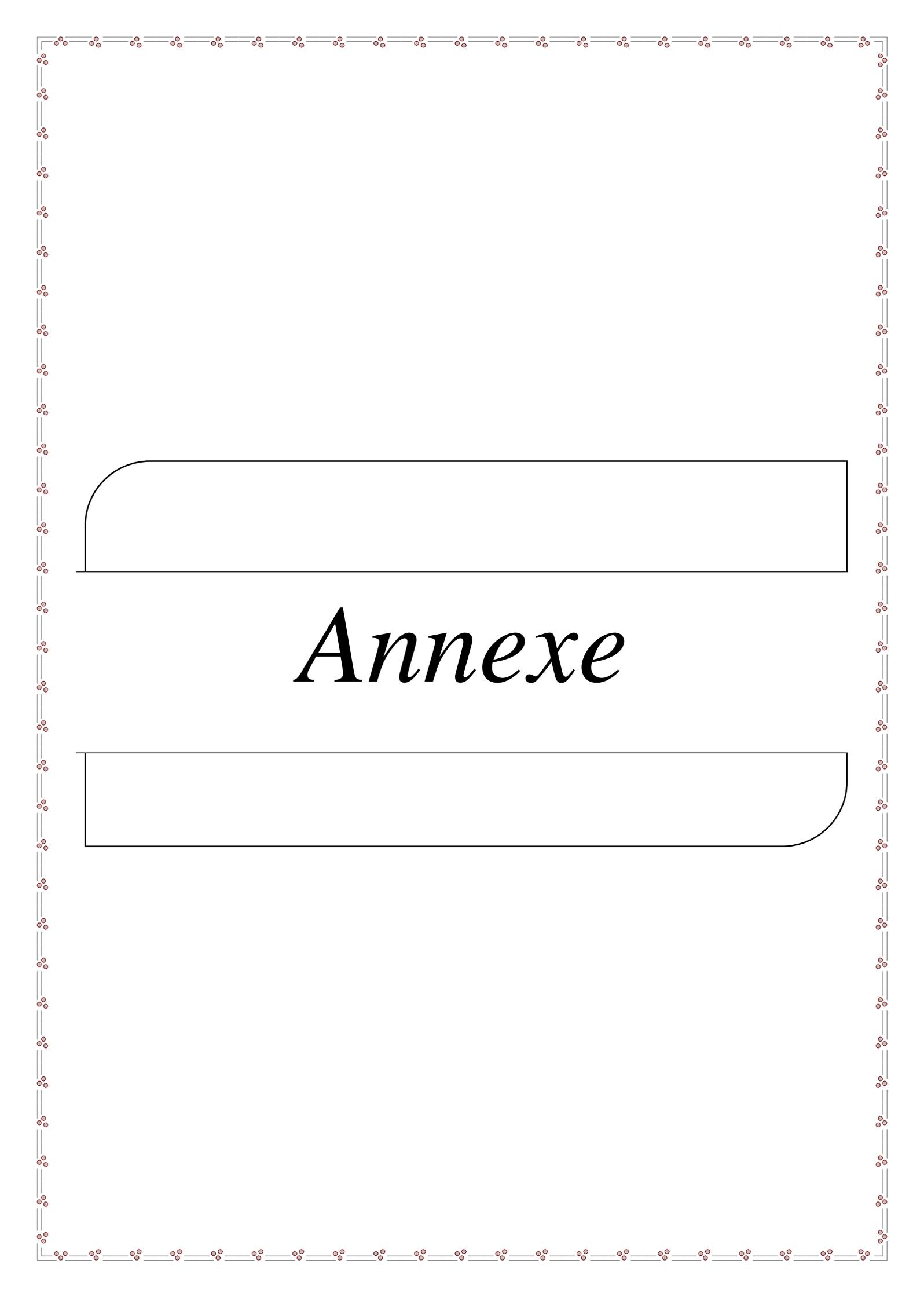
An experimental and quantum study of the corrosion inhibitory efficacy of mild steel in (1% DMF + HCl 1M) of two Schiff bases namely: (1Z) 2 oxo N [2 (phenylthio) phenyl] propane hydrazonoyl chloride (BS₁)(1Z) N [2 (methylthio) phenyl] 2 oxopropane hydrazonoyl chloride (BS₂) were carried out. The experimental study was investigated using mass loss, electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarisation, surface analysis (scanning electron microscope coupled to energy dispersive X-ray analysis (SEM/EDX), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS) and contact angle). While the quantum study was carried out using density function theory (DFT) and Monte Carlo stimulation (MC). The experimental results showed that the inhibitory efficiency increased with the increase of the inhibitor concentration until it reached a maximum value of 89% at 5×10^{-3} M (BS₁) and 87% at 2.5×10^{-3} M (BS₂). This inhibition was explained by the adsorption of the inhibitors on the metal surface, following the Langmuir isotherm. For the quantum study, a good correlation between the molecular structures and the inhibitory activity was found.

Keywords: mild steel, organic compounds, corrosion inhibition, SEM/EDX, DFT, MC

المخلص

تم إجراء دراسة تجريبية ومكممة للفعالية التثبيطية ضد تآكل الفولاذ الطري في وسط به 1 % ثنائي فورماميد + حمض الهيدروكلوريك (M1) لقاعدتين شيف هما: (1Z) N [2 ((1Z) 2 oxo N [2 (phénylthio) phényl] propane hydrazonoyl chloride (BS₁) (1Z) N [2 (méthylthio) phényl] 2 oxopropane hydrazonoyl chloride (BS₂). حيث أن الدراسة التجريبية أجريت باستخدام طريقة فقدان الكتلة، الممانعة الكهروكيميائية، الاستقطاب الديناميكي، تحليل السطح (المجهر الإلكتروني المصحوب مع طاقة تحليل الأشعة السينية المشتتة (SEM / EDX)، حيود الأشعة السينية (XRD)، التحليل الطيفي المرئي و فوق البنفسجي (UV-VIS) وزاوية التلامس). بينما تم إجراء دراسة الكم باستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT) ومحاكاة مونت كارلو (MC). أظهرت النتائج التجريبية أن الكفاءة المثبطة تزداد مع زيادة تركيز المثبط حتى توقع قيمة قصوى قدرها 89% عند 5×10^{-3} M (BS₁) و 87% عند 2.5×10^{-3} M (BS₂). تم تفسير هذا التثبيط من خلال امتصاص المثبطات على سطح المعدن، بعد متساوي الحرارة Langmuir. بالنسبة لدراسة الكم، تم العثور على علاقة جيدة بين الهياكل الجزيئية والنشاط المثبط.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ الطري، المركب العضوي، منع التآكل، SEM / EDX، DFT، MC



Annexe



Molecular dynamic simulation and experimental investigation on the synergistic mechanism and synergistic effect of (1Z) N [2 (methylthio) phenyl] 2oxopropanehydrazonoyl chloride (S1) corrosion inhibitor on mild steel in acid medium 1M HCl

Abdelkader Ziouani^a, Salem Atia^a, Hanane Hamani^{b,c,*}, Tahar Douadi^b, Mousa Al-Noaimi^{d,e}, Nouredine Gherraf^f

^a Pollution and Waste Treatment Laboratory, KasdiMerbah University, Ouargla, 30000, Algeria

^b Laboratory of Electrochemistry of Molecular and Complex Materials (LEMMC), Faculty of Technology Department of Process Engineering, Université Ferhat Abbas, DZ-19000, Sétif, Algeria

^c Department of Process Engineering, Faculty of Technology, Saaddahleb University Blida-1, Algeria

^d Chemistry Department, Faculty of Science, Kuwait University, P.O. Box 5969, Safat, 13060, Kuwait

^e Department of Chemistry, Faculty of Science, The Hashemite University, P.O. Box 330127, Zarqa, 13133, Jordan

^f Laboratory of Natural Resources and Management of Sensitive Environments, University of Oum El Bouaghi, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Schiff base
Corrosion
Surface analysis
MC simulation
Mild steel
Synergistic effect

ABSTRACT

Inhibitory activity of Schiff base namely: (1Z)-N-[2-(methylthio) phenyl]-2-oxopropane hydrazonoyl chloride (S1) against the corrosion of mild steel in HCl (1M) was investigated using mass loss, electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization, surface analysis (Scanning Electron Microscope coupled with Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM/EDX), X-Ray diffraction (XRD), Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS) and contact angle). The experimental results were showed that Schiff base (S1) has a good inhibitory effect on mild steel, and their effectiveness was increased with increasing inhibitor concentration and decreased with increasing temperature (from 25 °C to 55 °C). The maximum inhibition efficiency of 87 % was obtained with 2.5×10^{-3} M solution S1 at 25 °C. From the contact angle results, it was found that the angle in the presence of S1 is 75°. This value was higher than in the case of the absence of the inhibitor. As for the results of the adsorption isotherms, they showed us that the highest correlation value of 99.997 has been found with the Langmuir isotherm. From all the experimental results, it was concluded that the S1 was adsorbed on the metal surface according to the Langmuir isotherm. Therefore, the corrosion reactions of mild steel were inhibited. In this study, it was also investigated the effect of the synergistic action between the S1 and the iodine anions on the corrosion inhibition of mild steel, experimentally by polarization and theoretically using MC simulation. The results revealed a strong inhibitory activity of 85 % at 5×10^{-5} M. It was also found that there was a strong correspondence between the theoretical and experimental study.

1. Introduction

Mild steel is widely used as a building material in many industries due to its high mechanical properties and low economic cost [1,2]. These industrial materials often need to use acids such as hydrochloric acid for pickling, descaling and various petrochemical processes. However, the contact between the acid and the metal causes another major

problem, which is corrosion [3,4]. In order to reduce the losses caused by this phenomenon, organic compounds are often used. The main characteristic of these compounds is that they can contain heteroatoms such as oxygen, nitrogen, sulphur, in addition to multiple bonds. These atoms and bonds will allow the compounds to adsorb on the surface of the metal, which forms a protective layer that reduces direct contact between the acid and the metal [5–9]. Among the organic compounds

* Corresponding author. Laboratory of Electrochemistry of Molecular and Complex Materials (LEMMC). Faculty of Technology Department of Process Engineering, Université Ferhat Abbas, DZ-19000, Sétif, Algeria.

E-mail address: hanane.hamani@gmail.com (H. Hamani).

<https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100832>

Received 18 August 2022; Received in revised form 30 October 2022; Accepted 28 November 2022

Available online 5 December 2022

0019-4522/© 2022 Indian Chemical Society. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

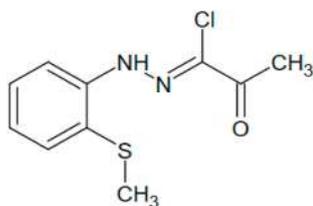


Fig. 1. Schiff base structure (S1).

used in this field are Schiff bases, which have a greater inhibitory activity than aldehydes and amines, as these are the primary substances for the formation of this compound. This Advantage is caused by the presence of the $-C=N-$ group in the Schiff bases [10–14]. In addition, Schiff bases were found to be non-toxic and biodegradable compounds; they were shown to be inhibitors with a low environmental impact compared to some of the compounds used. Therefore, the examination of their anticorrosion properties is important in the context of the current priority [15,16]. The main objective of this paper was to study the corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl with the Schiff base (1Z) N [2 (methylthio) phenyl] 2 oxopropane hydrazoneyl chloride (S1) (Fig. 1) which was previously synthesized by M. Al-Noaimi et al. [17]. The effect of inhibitor concentration and temperature on the inhibition efficiency was as well performed. Surface characterization was investigated using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, contact angle and UV-visible spectroscopy. Also studying the effect of adding halogen ions to the compound S1 on the corrosion of mild steel. In a final complementary phase, a quantitative chemical approach (DFT) and a dynamic simulation (MD) were used to confirm the relationship between the performance of the inhibitor and the molecular structure as well as the mechanism of action were also performed.

2. Materials and experimental methods

2.1. Specimens and solution

The commercially available mild steel used in this study is composed of (weight %): 0.5 % C, 0.7 % Mn, 0.38 % Si, 0.03 % S, 0.035 % P and the rest is Fe. The mild steel was firstly cut mechanically into cylindrical coupons. Then, these pieces were mechanically scraped and sanded with sandpaper (grades 400, 800, 1500 and 2000). Finally, the polished mild steel samples were cleaned with acetone and washed by distilled water, then dried in room air. The solution of HCl (1M) was prepared from 37% hydrochloric acid (Merck, India). The present study was undertaken by varying the concentration from 5×10^{-5} to 2.5×10^{-3} M.

2.2. Weight loss method

Weight loss estimates were accomplished by taking pieces of mild steel with dimensions of $3 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$. Steel coupons were scraped using different grades of sandpaper, washed in distilled water, dried in acetone, and then suspended in test solutions for 24 hours, at room temperature in absence and presence of inhibitor (S1) at different concentrations. The corrosion rates (C_{Rw}) The inhibition efficiency IE_w (%) and surface coverage (θ) were calculated from the following equations [10]:

$$\Delta W = W_0 - W_i \quad (1)$$

$$C_{Rw} = \frac{\Delta W}{St} \quad (2)$$

$$IE_w(\%) = \frac{C_{Rw_0} - C_{Rw_i}}{C_{Rw_0}} \times 100 \quad (3)$$

$$\theta = \frac{C_{Rw_0} - C_{Rw_i}}{C_{Rw_0}} \quad (4)$$

W_i and W_0 are the weight loss values in attendance and absence of inhibitor, respectively. ΔW is the average weight loss (mg), S is the surface area of the specimen (cm^2), t is the immersion time (h), C_{Rw_0} and C_{Rw_i} are corrosion rates in the absence and presence of inhibitor respectively.

2.3. Electrochemical measurements

The electrochemical study was all carried out with PGZ301 potentiostating three electrodes cell. The working electrode (WE) was used a piece of mild steel with a surface area of 0.2 cm^2 , a platinum auxiliary electrode (5.4 cm^2) and a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode. The working electrode was immersed for 30 minutes in the solution under test before starting all experiments; a period sufficient to achieve open circuit potential stability (OCP). The potentiodynamic polarization curves were measured at different concentrations and temperatures. The anode and cathode branches were obtained in -750 to $(-200) \text{ mV/SCE}$ at a scan rate of 0.5 mV/sec . From the extrapolation of the Tafel plot, we extracted the corrosion current density (i_{corr}) and the corrosion potential (E_{corr}). The inhibition efficiency IE_p (%) was calculated from the corrosion current density using the following mathematical relationship [2,16]:

$$IE_p(\%) = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (5)$$

The i_{corr} and i_{corr}^0 are the corrosion current density values with and without the (S1) respectively.

The chronoamperometry (CA) technique was used to detect the stability of the inhibitor film, by applying a constant cathodic or anodic voltage $E_{\text{corr}} \pm 100$ for 30 minutes in the absence and presence of the inhibitor (S1).

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed by scanning the working electrode in the frequency domain from 100 kHz to 10 mHz with a sinusoidal potential of amplitude $\pm 10 \text{ mV}$. The process was carried out at room temperature. The inhibition efficiency IE_{EIS} (%) was determined by the following relationship [2,3]:

$$IE_{\text{EIS}}(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad (6)$$

Where R_{ct}^0 and R_{ct} are the charge transfer resistance values in the absence and in the presence of inhibitor, respectively.

2.4. Surface characterization

The Surface of the working electrode in the absence and presence of optimum concentration ($2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$) inhibitor was investigated using scanning electron microscopy (SEM, JOEL – JSM – 7001F – Japan) with 15 kV coupled with the energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). Surface contact angles were measured with and without S1 using a contact goniometry (Rame-Hart model) by means of water drops. The XRD patterns were measured with a full X' Pert Pro diffract meter (XRD, Cu Ka radiation, wavelength = 1.54 \AA) and the UV – vis spectra on a JASCOUV – 680 spectrophotometer.

3. Computational details

3.1. Quantum chemical calculation

Quantum chemical calculations were performed using the density functional method (DFT) [18]. The calculation was performed using

Table 1

The weight loss results from a 24 h immersion of the mild steel in 1 M HCl medium with different concentrations of inhibitor (S1) at room temperature.

$C_{inh}(M)$	C_{Rw} (mg/cm ² .h)	IE _w %	Θ
blank	0.682	/	/
5×10^{-5}	0.360	47.16	0.471
1×10^{-4}	0.246	63.86	0.638
5×10^{-4}	0.123	81.83	0.818
1×10^{-3}	0.100	85.31	0.853
2.5×10^{-3}	0.070	89.69	0.896
5×10^{-3}	0.195	71.37	0.713

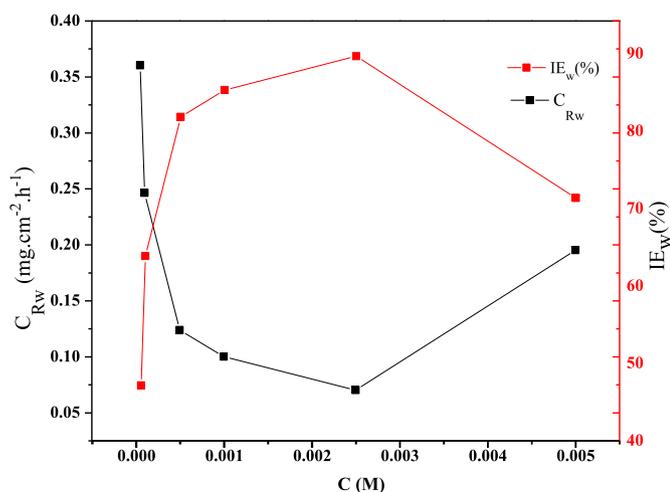


Fig. 2. Variation of inhibition efficiency and corrosion rate of mild steel after 24 h immersion into a solution of 1 M HCl without and with different concentrations of inhibitor (S1).

Gaussian 09 software at the level of DFT – B3LYP and the 6-31G base set (d, p) in aqueous medium. This method was used to explain the possibility of electronic exchange between the inhibitor and the surface.

3.2. Monte Carlo stimulation (MC)

The interaction between the inhibitor and the surface was studied by Simulation of Monte Carlo (MC), a well-known technique based on BIOVIA Material Studio software 2016. The Fe (110) surface was chosen to be simulated with other steel surfaces because it was the most stable as reported in the literature [19]. The optimization was performed using the COMPASS force field of the simulation box ($29.78 \times 29.78 \times 30.19^\circ$) under cyclic parabolic conditions; the super cell was (12, 12) the vacuum thickness was 30 \AA with the axis C. This simulation was performed for the following two systems: Fe (110) / S1 / $50 \text{ H}_2\text{O}$, Fe (110) / S1 + KI / $50 \text{ H}_2\text{O}$

4. Results and discussions

4.1. Weight loss measurement

Table 1 and Fig. 2 display the results obtained after immersion of mild steel for 24 h in 1 M HCl solution at different inhibitor concentrations. The results indicate clearly that the inhibition efficiency increases with increasing concentration until reaching a maximum value of 89.6% at $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$. The inhibition of mild steel (MS) corrosion is mainly attributed to the adsorption of the inhibitor onto the metal surface forming a protective layer [20]. The stability of this layer was studied by immersing mild steel in a 1 M HCl solution at the optimal inhibitor concentration for different immersion times. The results are illustrated

Table 2

Mild steel mass loss results in 1 M HCl given in the absence and presence of inhibitor (S1) $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ for different immersion times at 25°C .

inhibitor	Times (h)	C_{Rw} (mg/cm ² .h)	IE _w %	Θ
Blank	6	0.331	/	/
	16	0.408	/	/
	24	0.682	/	/
	48	1.130	/	/
	72	1.726	/	/
	120	1.230	/	/
S1	6	0.099	69.92	0.699
	16	0.072	82.29	0.822
	24	0.070	89.69	0.896
	48	0.068	93.95	0.939
	72	0.059	96.55	0.965
	120	0.062	94.92	0.949

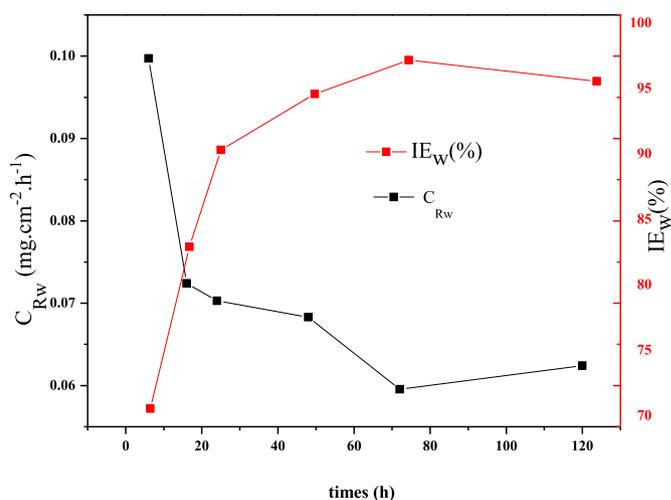


Fig. 3. The plot of corrosion rate and inhibition efficiency versus time of immersion in 1 M HCl media at room temperature in $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ of inhibitor (S1).

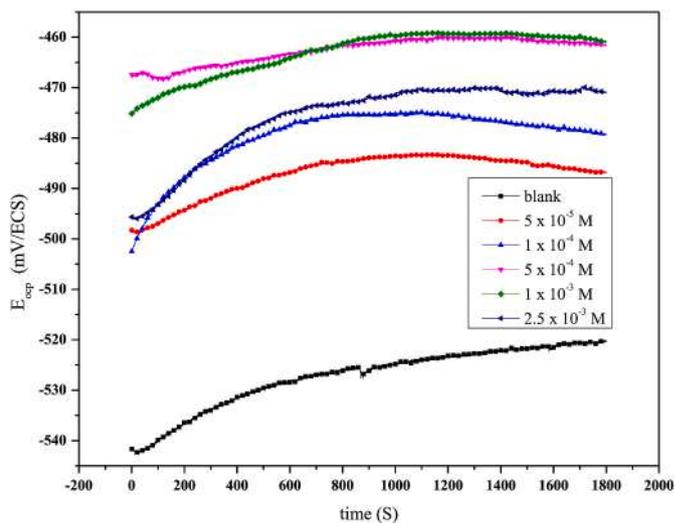


Fig. 4. Curves of open circuit potential (E_{ocp}) versus time for corrosion of mild steel in 1 M HCl media at 25°C without and with different concentrations of inhibitor (S1).

in Table 2 and Fig. 3.

The inhibition efficacy of (S1) increases with immersion time, indicating that the adsorbed layer on the metal surface strengthens with

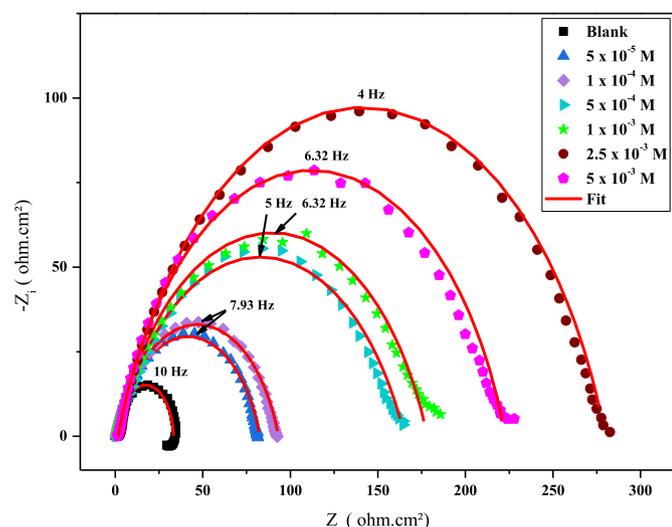


Fig. 5. Mild steel corrosion Nyquist diagrams in 1 M HCl media at room temperature without and with different concentrations of inhibitor (S1).

time by superposition of more inhibitor molecules on top of each other. Nevertheless, after 120 h, we noticed a decrease in inhibitory efficiency which may be due to separation of the inhibitor from the mild steel surface or formation of *Iron – Cl* instead of S1 – Iron complex with time [21].

5. Electrochemical measurement

5.1. Open circuit potential (OCP)

Fig. 4 illustrates the change in OCP in the presence and absence of inhibitor. This curve provides information about thermodynamic stability of a metal surface in a certain corrosive environment [22]. It is observed that the OCP increases with time in both cases until it stabilizes after a certain time has passed. This is due to the continuous attack of the metal by the acid. However, in the absence of inhibitor, it appears that the OCP potential begins from a lower value compared to the case of presence of inhibitor, indicating a significant effect of the inhibitor on the decomposition of the metal [23]. In addition, this indicates a possible effect of the S1 inhibitor on the anodic and cathodic polarization. Where, a shift of the OCP up to 85 mV compared to the blank solution is considered to classify the inhibitor as an anodic or cathodic inhibitor [21].

5.2. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

The results obtained experimentally were presented in the form of a Nyquist and Bode curves in Figs. 5 and 6 respectively. For the Nyquist plots, there is an increase in circle diameter by increasing the Schiff base concentration due to its adsorption on the metal surface [24]. Also, it is worth noting that the half-circle is not ideal in the presence and absence of inhibitor and this is probably due to the heterogeneity of the surface of the mild steel. All curves are a single ring of the same shape (Fig. 5) and only one time constant was observed in Bode diagrams (Fig. 6), which indicates that charge transfer is the only phenomenon controlling the mechanism of corrosion [25,26]. According to the phase angle diagrams (Fig. 6), the increase in the concentration of inhibitor (S1) in 1 M HCl causes a displacement of the phase angle towards positive values, due to the increase of the inhibitor molecules adsorbed onto the mild steel surface at higher concentrations. All phases exhibit almost a single peak at the center of the frequency domain, showing that there is a time constant for the (S1) related to the formation of the electrical double layer at the surface/solution interface [2,15].

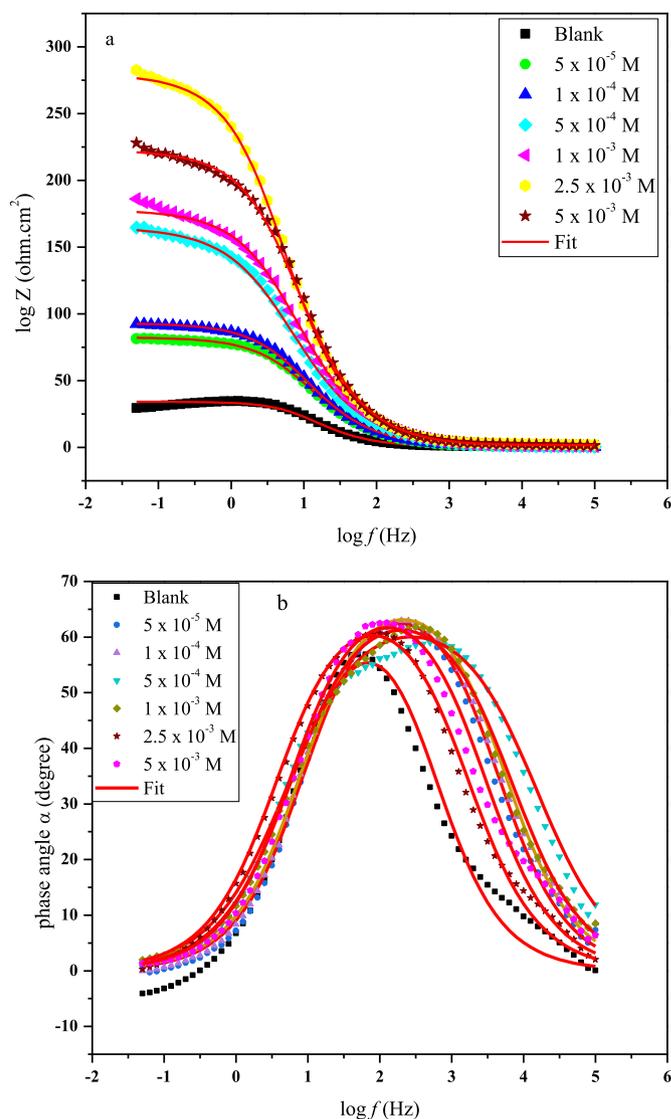


Fig. 6. Curve of Bode modulus (a) and phase angle of Bode (b) for mild steel corrosion in 1 M HCl media at room temperature without and with different concentrations of inhibitor (S1).



Fig. 7. A circuit equivalent to mild steel corrosion in 1 M HCl in both presence and absence of inhibitor(S1).

Fig. 7 shows the equivalent circuit which consists of the constant-phase element Q and the resistance of the charge transfer R_{ct} connected to each other in parallel and combined in series with the resistance of the solution R_s . All impedance parameters such as charge transfer resistance R_{ct} , double layer capacitance C_{dl} and inhibitory activity $IE_{EIS}(\%)$ were summarized in Table 3. The R_{ct} increases with increasing inhibitor concentration, while the capacity of the doubled capacitor (C_{dl}) is decreased. This decrease in C_{dl} may be due to a decrease in the local dielectric constant or an increase in the thickness of the electrical double layer, as the latter related to the capacitance of the C_{dl} layer according to the following equation: [27,28].

$$C_{dl} = \left(\frac{\epsilon_0 \times \epsilon}{\delta} \right) \times S \quad (75)$$

Table 3

Results of impedance parameters obtained from circular extrapolation of Nyquist curves for mild steel corrosion in 1M HCl at room temperature without and with different concentrations of inhibitor(S1).

C (M)	$R_s (\Omega \cdot \text{cm})^2$	$R_{ct} (\Omega \cdot \text{cm})^2$	n	$Q (\mu\text{S}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{dl} \mu\text{F}/\text{cm}^2$	IE _{EIS} (%)	$\tau \times 10^3$ (s)
blank	0.776	35.22	0.8732	781.1	460.3	–	16.21
5×10^{-5}	0.593	81.99	0.7937	507.8	197.2	57.04	16.16
1×10^{-4}	0.521	92.62	0.7894	496.4	220.2	61.97	20.39
5×10^{-4}	0.480	164.7	0.7281	496.7	196.1	78.61	32.29
1×10^{-3}	0.827	177.4	0.7591	368.1	174.0	80.14	30.86
2.5×10^{-3}	2.448	277.4	0.7781	265.2	143.6	87.30	39.83
5×10^{-3}	1.701	221.0	0.7876	306.7	113.9	84.06	25.17

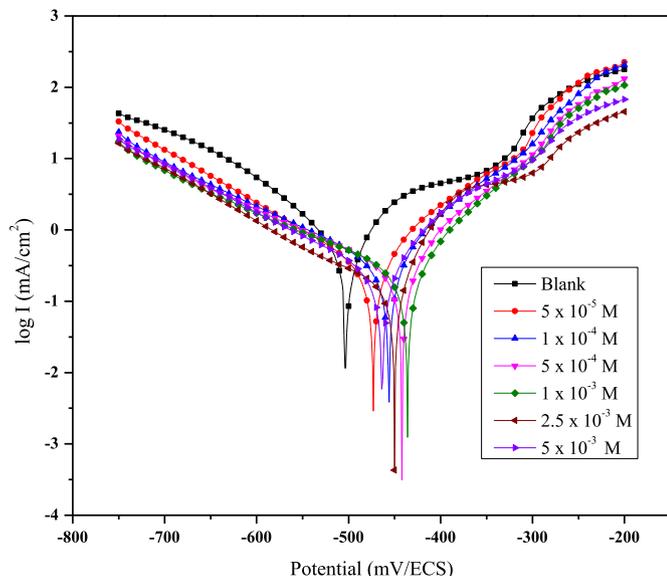


Fig. 8. Curves of corrosion polarization for mild steel in 1 M HCl media at room temperature without and with different concentrations of inhibitor (S1).

Table 4

The Tafel-straight extrapolation method for the polarization curves in free and in the presence of the inhibitor (S1), at several temperatures, is used to obtain electrochemical parameters.

T(°C)	C _{inh} (M)	E _{corr} (mV/SCE)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	i _{corr} (mA/cm²)	IE _p (%)	Θ
25	blank	-503	38.4	-71.1	0.271	/	
	5×10^{-5}	-473	42.2	-60.6	0.129	52.119	0.521
	1×10^{-4}	-456	31.2	-43.6	0.095	64.651	0.646
	5×10^{-4}	-442	43.4	-73.6	0.066	75.635	0.756
	1×10^{-3}	-435	30.5	-41.5	0.043	84.039	0.840
	2.5×10^{-3}	-449	33.8	-80.5	0.032	87.910	0.879
35	blank	-456	60.7	-65.8	0.431	/	
	5×10^{-5}	-477	51.4	-78.9	0.244	43.334	0.433
	1×10^{-4}	-479	37.0	-45.8	0.178	58.590	0.585
	5×10^{-4}	-460	27.8	-38.3	0.117	72.826	0.728
	1×10^{-3}	-470	52.2	-69.8	0.097	77.509	0.775
	2.5×10^{-3}	-453	27.5	-37.7	0.077	82.054	0.820
45	blank	-466	60.4	-55.2	0.536	/	
	5×10^{-5}	-469	33.7	-37.6	0.334	37.518	0.375
	1×10^{-4}	-445	48.4	-78.6	0.259	51.548	0.515
	5×10^{-4}	-457	38.0	-43.3	0.204	61.940	0.619
	1×10^{-3}	-489	42.2	-46.3	0.159	70.167	0.701
	2.5×10^{-3}	-499	32.7	-32.3	0.131	75.410	0.754
55	blank	-467	37.4	-30.4	0.632	/	
	5×10^{-5}	-482	30.4	-30.3	0.476	24.620	0.246
	1×10^{-4}	-488	32.8	-32.4	0.378	40.126	0.401
	5×10^{-4}	-496	26.5	-25.4	0.297	52.927	0.529
	1×10^{-3}	-489	19.5	-19	0.225	64.287	0.642
	2.5×10^{-3}	-507	20.7	-20.3	0.175	72.278	0.722

Where ϵ_0 is the permittivity of the vacuum, ϵ is the dielectric constant of the medium, δ is the thickness of the layer and S is the area of the working electrode. The change in the structure of the double layer due to the adsorption of the inhibitor on the surface of the mild steel, which replaced the water [29,30], this resulted in an increase in inhibitory efficiency to a maximum value of 87.30 % at 2.5×10^{-3} M of the inhibitor. On the other hand, the variation in phase shift values (n) is not significant, thus confirming that the mechanism of dissolution of carbon steel in 1 M HCl in both the absence and presence of inhibitors is controlled by charge transfer. As well, in the presence of inhibitor S1, n (between 0.72 and 0.79), these values are lower than those obtained in Blank solution (0.87). This is due to an increase in surface inhomogeneity as a result of inhibitor adsorption [4,6]. Another factor is the factor τ shown in Table 3 expresses the relaxation time of the capacitor, as it was calculated using equation (8):

$$\tau = R_{ct} \times C_{dl} \tag{8}$$

It is found that the relaxation time constant value (τ) is increased slightly with increased concentration of inhibitor S1 and consequently the adsorption process time becomes much higher, which indicates a slower adsorption process [4,11].

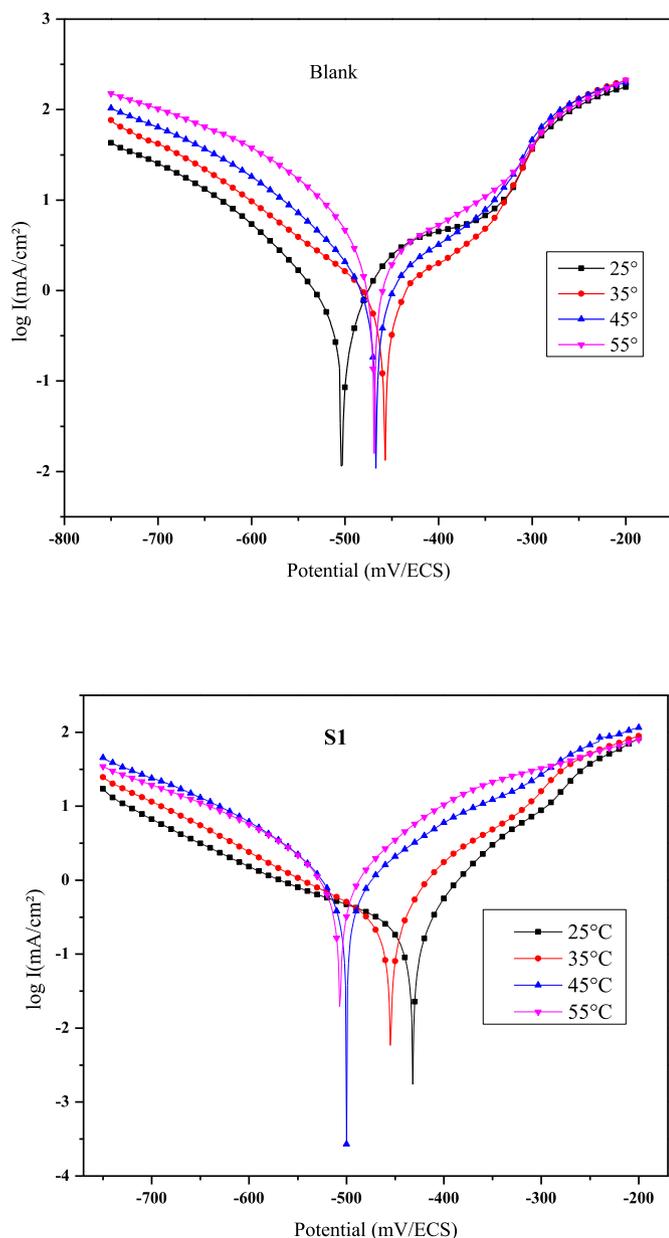


Fig. 9. Corrosion polarization curves for mild steel in 1 M HCl in both non-existent and present 2.5×10^{-3} M inhibitor (S1) at a range of temperatures.

6. Potentiodynamic polarization

6.1. Effect of concentration

Fig. 8 represents the polarization curves in the presence and absence of the inhibitor at room temperature. The various electrochemical parameters of the polarization method were presented in Table 4. The addition of the inhibitor causes a decrease in current density for the cathodic and anodic part of the curve, revealing an inhibition effect of both iron dissolution reaction and the hydrogen evolution. This phenomenon is due to the creation of an inhibitor barrier between the corrosive medium and the metal (S1) [31]. The cathodic parts of all curves appear as parallel lines indicates that the inhibitor does not alter the mechanism of the hydrogen reaction. Whereas this effect occurs by blocking the active sites of this reaction by inhibitor [32]. To classify the inhibitor as cathodic or anodic, the variation of the corrosion potential E_{corr} must be greater than ± 85 mV. In our study, we found that the largest change (-68 mV) is below the barrier value, indicating that S1 is

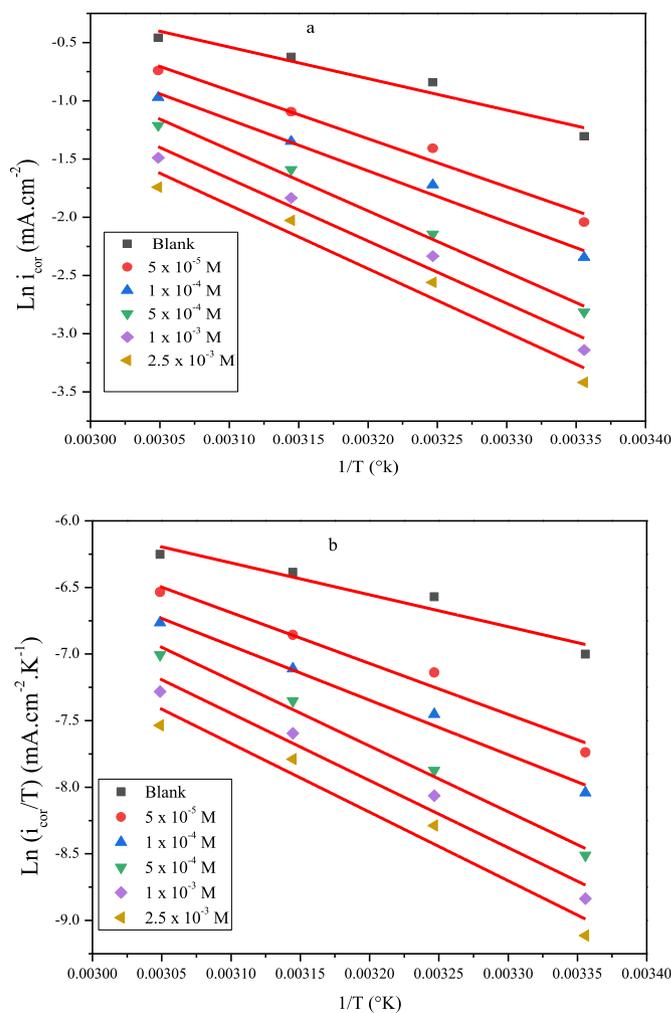


Fig. 10. Arrhenius diagram for the corrosion of mild steel in 1 M HCl media, without and with different concentrations of inhibitor (S1).

Table 5

Mild steel activation parameters in 1 M HCl, without and with different inhibitor (S1) concentrations.

C(M)	E_a (KJ/mol)	ΔH_a^* (KJ/mol)	ΔS_a^* (J/mol)	$R^2 \ln(i_{\text{corr}}) =$ $f(1/T)$
blank	22.525	19.927	-188.269	0.92
5×10^{-5}	34.366	31.769	-154.665	0.96
1×10^{-4}	36.612	34.015	-149.770	0.98
5×10^{-4}	47.560	41.064	-130.110	0.98
1×10^{-3}	44.526	41.929	-129.457	0.96
2.5×10^{-3}	45.443	42.846	-128.498	0.94

a mixed type inhibitor [33,34]. Moreover, the increase in inhibitor concentration accompanied by a decrease in current density and an increase in inhibitory efficiency.

6.2. Effect of temperature

Polarization curves at different temperatures were shown in Fig. 9, while the electrochemical parameters were arranged in Table 4. It appears that the increase in temperature leads to an increase in the current density and a decrease in the inhibitory efficiency. This is due to the removal of the particles of the inhibitor (S1) from the surface of the metal, which makes the latter exposed to the acidic medium [35]. The Arrhenius equation proves that there is a proportion between

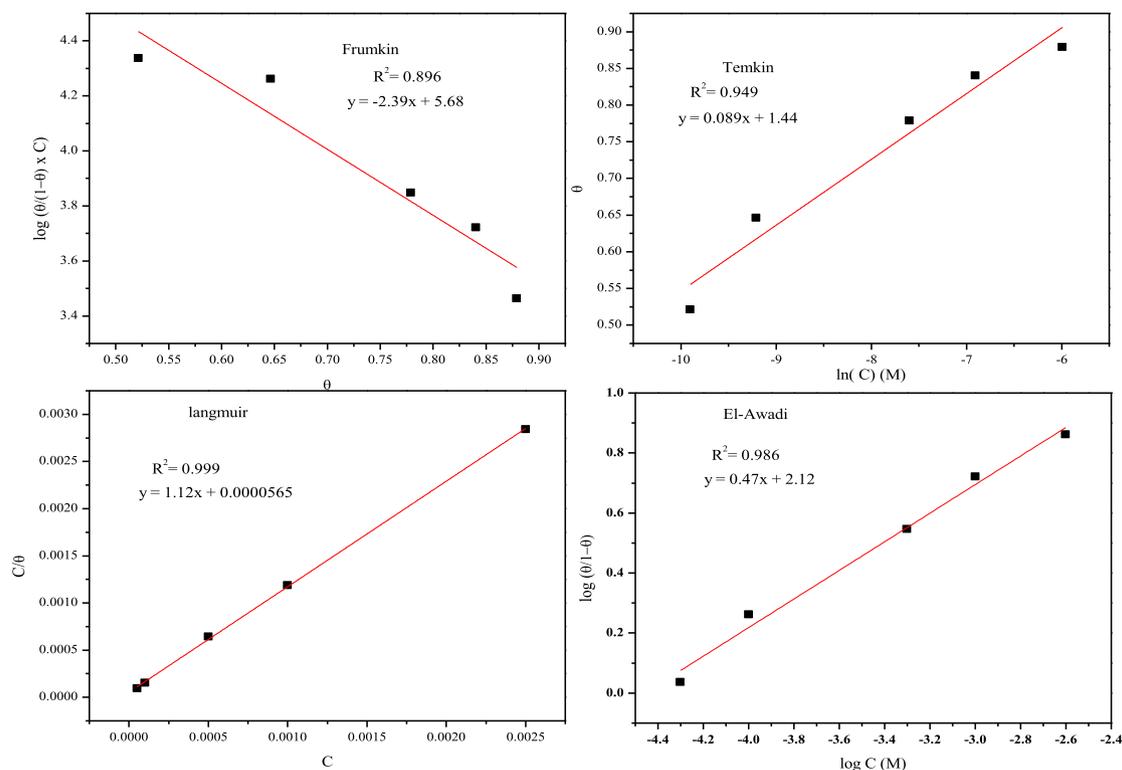


Fig. 11. Different adsorption isotherms of inhibitor (S1) on the mild steel surface in 1 M HCl media at room temperature.

temperature and current density:

$$i_{corr} = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (9)$$

Where: E_a is the activation energy of the corrosion reaction for mild steel, R is the general gas constant, T is the temperature and A is a constant related to the number of effective centers.

Fig. 10 shows that the plot of $(1/T)$ versus $\ln(i_{corr})$ is close to 1. This indicates that it is the kinetic model that explains the corrosion mechanism of mild steel in hydrochloric acid [36].

E_a represents the slope of the curve showed in the previous figure whose values were calculated and arranged in Table 5. The results show that E_a values for different inhibitor concentrations are greater than the blank solution. This could be due to the high energy barrier for corrosion in the presence of the inhibitor, which makes this reaction difficult to produce. Simultaneously, it indicates that the physical adsorption of the inhibitor (S1) onto the mild steel surface occurs, where other researchers have also reached this conclusion [37,38]. In order to calculate the thermodynamic parameters, a curve was drawn (i_{corr}/T) versus $(1/T)$ (Fig. 11) and the values were shown in Table 5, where it were calculated based on the following relationship:

$$i_{corr} = \left(\frac{RT}{Nh}\right) \times e^{\left(\frac{\Delta S_a^*}{R}\right)} \times e^{\left(\frac{-\Delta H_a^*}{RT}\right)} \quad (10)$$

Where ΔH_a^* is the activation enthalpy, ΔS_a^* is the activation entropy, N the Avogadro number, and h Planck's constant. The sign of ΔH_a^* and ΔS_a^* is important, the first tells us about the type of reaction either exothermic or endothermic and the second tells us about the randomness of the system during any reaction.

From Table 5 we note that all the ΔH_a^* values are positive indicating a corrosion reaction is endothermic, whether in the presence or absence of the inhibitor. Moreover, it observes that all the ΔS_a^* values are negative, meaning that the randomness of the system has decreased during the transition from the reactants to the active complex, which represents the rate-determining step in the reaction [39].

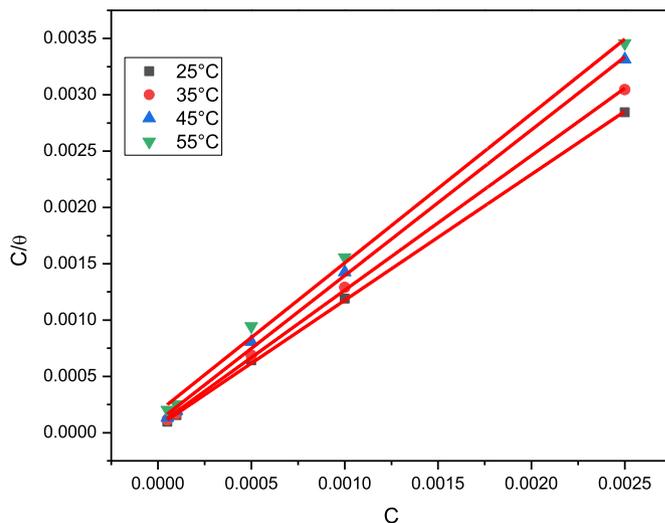


Fig. 12. Langmuir adsorption isotherm for adsorption of the inhibitor (S1) on mild steel at different temperatures in 1 M HCl.

6.3. Adsorption isotherms

The study of corrosion in the presence of organic compounds requires the use of adsorption isotherm to give an idea of the corrosion inhibition mechanism. Different isotherms have been examined namely: Langmuir -Timken-Franken and Al-Awady [40–42]:

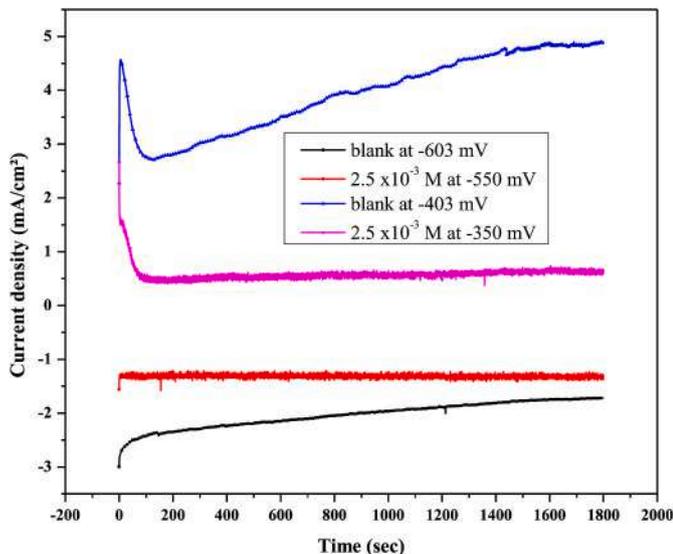
$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \text{ (Langmuir Isotherm)} \quad (11)$$

$$\exp(f.\theta) = K_{ads} \text{ (Timken Isotherm)} \quad (12)$$

Table 6

The Linear correlation of the Langmuir isotherm and the inhibitor (S1) adsorption thermodynamic parameters at a range of temperatures.

T (°C)	R ²	Slope	K _{ads} × 10 ⁻³ (M ⁻¹)	ΔG _{ads} [*] (KJ/mol)	ΔH _{ads} [*] (KJ/mol)	ΔS _{ads} [*] (J/mol.K)
25	0.999	1.11	17.7	-34.2	-31.42	22.75
35	0.999	1.19	14.5	-33.7		
45	0.998	1.29	9.96	-32.8		
55	0.996	1.32	5.47	-31.3		

**Fig. 13.** Anodic and cathodic current versus time at $E_{corr} \pm 100$ mV/ECS at room temperature in free and in the presence of inhibitor (S1).

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \text{ (Franken Isotherm)} \quad (13)$$

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log K_{ads} + y \log C_{inh} \text{ (Al - Awady Isotherm)} \quad (14)$$

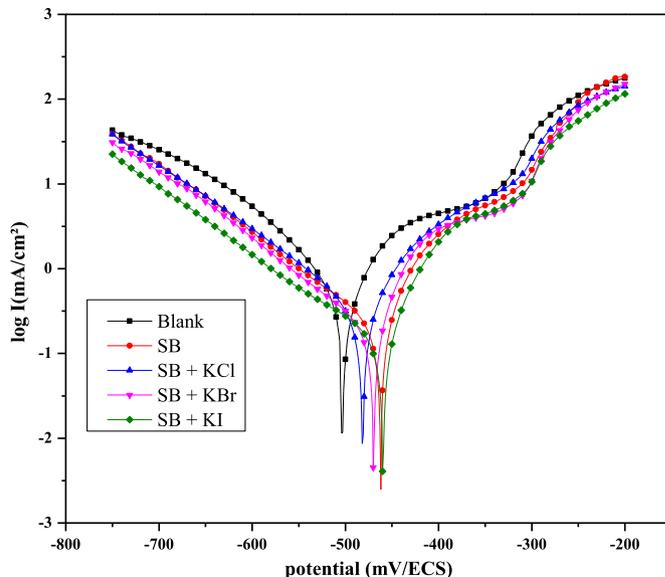
Where C_{inh} is the inhibitor concentration, θ is the surface coverage, y is the number of active sites on the metal surface and K_{ads} is the adsorption constant.

The isotherm curves were shown in Fig. 11. The linear correlation value closest to unity was obtained with the Langmuir isotherm, and the value of the slope of this isotherm is close to unity. This means that the adsorption process on the metal surface of compound (S1) follows the Langmuir isotherm [43]. Based on the value of the Langmuir isotherm intercept, the adsorption constant K_{ads} , and the free energy adsorption ΔG_{ads}^* , were calculated using the following equation:

$$\Delta G_{ads}^* = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (15)$$

From the results presented in Fig. 12 and Table 6, it shows that the value of the equilibrium constant of the adsorption process and the value of the linear correlation decrease with increasing temperature. In other words, a high temperature impedes the adsorption of the inhibitor and therefore facilitates the desorption process. This due to the reduced electron exchange between the metal and the inhibitor at high temperature [44].

As we have noticed in Table 6, all values of the free energy of adsorption (ΔG_{ads}^*) are negative, which means that adsorption occurs spontaneously at all temperatures. Moreover, when the free energy is more negative, the adsorption is stronger. On the other hand, the free energy values are within a range of -20 to -40 kJ/mole. This indicates that the adsorption process occurs both physically and chemically, so that electrostatic and chemical bonds are formed between the inhibitor molecules and the steel surface [45,46].

**Fig. 14.** Mild steel corrosion polarization curves in 1 M HCl media at 25°C for the presence and absence of 5×10^{-5} M halide ions including (S1).

For adsorption enthalpy ΔH_{ads}^* and adsorption entropy ΔS_{ads}^* values were calculated based on the following equation:

$$\ln K_{ads} = \frac{1}{55.5} + \frac{-\Delta H_{ads}^*}{RT} + \frac{-\Delta S_{ads}^*}{R} \quad (16)$$

From the literature, it is clear that if the adsorption enthalpy (ΔH_{ads}^*) is negative, the adsorption process is accompanied by a heat transfer to the medium (exothermic reaction), so that the adsorption takes place physically or chemically or both. However, if the adsorption enthalpy is positive, the heat transfer during the adsorption process is from the medium to the system (endothermic reaction), so that the adsorption process takes place only chemically [47,48]. In this study the enthalpy of adsorption is negative, the adsorption is exothermic. The positive entropy indicates a strong randomness as a result of the replacement of water molecules by the inhibitor. i.e. this value of ΔS_{ads}^* is the sum of the entropy of the inhibitor adsorption and that of the water desorption [48, 49].

6.4. Electrochemical stability

Chronoamperometry study based on an anodic and cathodic potential ($E_{corr} \pm 100$) was applied in the presence and absence of inhibitor. The results were shown in Fig. 13. When an anodic potential was applied, a gradual decrease in current density over 150 s is recorded in both presence and absence of the inhibitor (S1). The current decrease in the absence of the inhibitor is probably due to the accumulation of corrosion products such as iron oxide on the surface of the electrode. Where as in the presence of the inhibitor (S1) it is due to the beginning of the formation of a protective layer on the surface, leading to the inhibition of the iron decomposition reaction [50,51].

In the case of the presence of the inhibitor (S1), we observed a stability of the current density, whether during the application of the

Table 7Results of polarization curves in the presence and absence of halide ions with 5×10^{-5} M inhibitor(S1) at 25 °C.

Inhibitor	E_{corr} (mV/SCE)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	IE _p (%)	Θ
Blank	-503	38.4	-71.1	0.271	/	
S1	-473	42.2	-60.6	0.129	52.11	0.521
KCl + S1	-476	32.9	-57.3	0.071	73.75	0.737
KBr + S1	-470	35.8	-78.5	0.060	77.55	0.775
KI + S1	-459	31.6	-58.8	0.038	85.84	0.858

Table 8

Synergistic parameters and electrochemical parameters of the S1 + KI polarization curves.

inhibitors	c (M)	E_{corr} (mV/SCE)	i_{corr} (mA/cm ²)	IE _p (%)	θ	S
	blank	-503	0.271	/		/
KI	1×10^{-5}	-450	0.233	14.04	0.14	/
	2.5×10^{-5}	-470	0.220	18.76	0.18	/
	5×10^{-5}	-473	0.204	24.76	0.24	/
S1	1×10^{-5}	-466	0.169	37.37	0.37	/
	2.5×10^{-5}	-480	0.142	47.40	0.47	/
	5×10^{-5}	-472	0.129	52.12	0.52	/
KI + S1	1×10^{-5}	-468	0.068	74.89	0.74	2.234
	2.5×10^{-5}	-465	0.055	79.65	0.79	1.718
	5×10^{-5}	-459	0.038	85.84	0.85	1.616

anodic potential at -350 mV or the cathodic potential at - 550 mV. This stability refers the formation of a stable protective layer by strong adsorption of the inhibitor (S1). Thus the anodic (iron decomposition) and cathodic (hydrogen evolution) reactions are inhibited [52,53]. However, in the case of the application of the potential - 550 mV, the stability was reached quickly compared to the other potential. This is due to the presence of positively charged inhibitor particles, causing direct adsorption to inhibitor on the metal surface, because the metal in this case had a negative charge. In the other case, these charged inhibitor particles adsorb to the surface of the metal after the chloride anion (Cl⁻) has been fixed [54,55].

6.5. Synergies effect

The synergistic effect was achieved in two main steps. In the first step, we examined the effect of three halogen ions (KI, KCl and KBr) on the inhibitory activity, where the results presented in Fig. 14 and Table 7.

A decrease in the cathodic and anodic fields observes in the presence of the halogen ion with the inhibitor compared to the inhibitor alone. Simultaneously, the current density decreases and the inhibitory efficiency increases. This behavior is probably due to the halogen ion acting as a linker between the metal and the inhibitor (S1), which improved the adsorption of the latter on the surface [56]. In the same context, we note that the inhibitory efficiency in the presence of ionic halogens was in the order: IE_p (KI) > IE_p (KBr) > IE_p (KCl).

This arrangement results from the iodine ion being the least electronegative and the most hydrophobic due to its wide diameter in comparison to the other ions, allowing it to replace several water molecules on the surface of the metal and thereby improving the protection [57–59].

Secondly, in order to find out the quality of the catalytic action of potassium iodine, we first studied the effect of the concentration of iodine and that of the inhibitor separately. Then, we examined the inhibition of both inhibitors together S1 + KI, with different concentrations. The results were shown in Table 8 and Fig. 15. Using the coverage values θ shown in Table 8, the synergistic parameter S was calculated according to the following equation:

$$S = \frac{1 - (\theta_A + \theta_B) + \theta_A \theta_B}{1 - \theta_{AB}} \quad (17)$$

Where θ_A and θ_B is the surface coverage by each component separately (S1, KI) and θ_{AB} is the surface coverage if both are present (S1 + KI). Through the last table, it was found that all synergy parameters are greater than unity (1), which explains the increase in inhibitory efficiency when adding KI to(S1). On the other hand, this indicates that KI molecules are chemically adsorbed on the metal surface and then inhibitor molecules are adsorbed on them due to the coulombic attraction, denoting that there is a cooperative catalytic action between KI and (S1) [60].

7. Surface characterization and morphological studies

7.1. Spectroscopy UV-Vis

The absorption spectrum (Fig. 16) of the solution containing the inhibitor (S1) before immersion of the mild steel shows three bands, the first at 222 nm attributed to the transition $n \rightarrow \sigma^*$ at the level the sulphur or chloride of the molecule(S1). The second at 267 nm attributed to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition at the level of the aromatic ring. Whereas, the third at 337 nm refer to transition $n \rightarrow \pi^*$ for the carbonyl function. However, after immersion, the absorption spectrum of the solution containing (S1) shows the first and the third bands of the same shape for the solution containing (S1) before the immersion of the mild steel but with a wave shift. While, the second band disappeared. All these indicate the formation of an Fe – S1 compound with weak bonds between the inhibitor (S1) and Fe (physical adsorption) [61–63].

7.2. SEM/EDXAnalysis

Fig. 17 shows micrographs of mild steel under the pre- and post-immersion conditions, where the immersion time was estimated to be 24 h at 25°C in both the absence and presence of inhibitor(S1). This figure shows that the surface of mild steel is rougher and more porous due to iron dissolving in the absence of an inhibitor (S1), whereas in the presence of (S1), the surface appears smooth, where the cavities have almost completely disappeared.

Moreover, through Fig. 18 which shows the spectra of the EDX analysis as well as Table 9, the presence of certain elements such as S, N from the inhibitory molecule(S1), could be observed. This indicates the adsorption of the inhibitor (S1) on the surface and the formation of a layer which clearly and significantly reduces the corrosion of steel

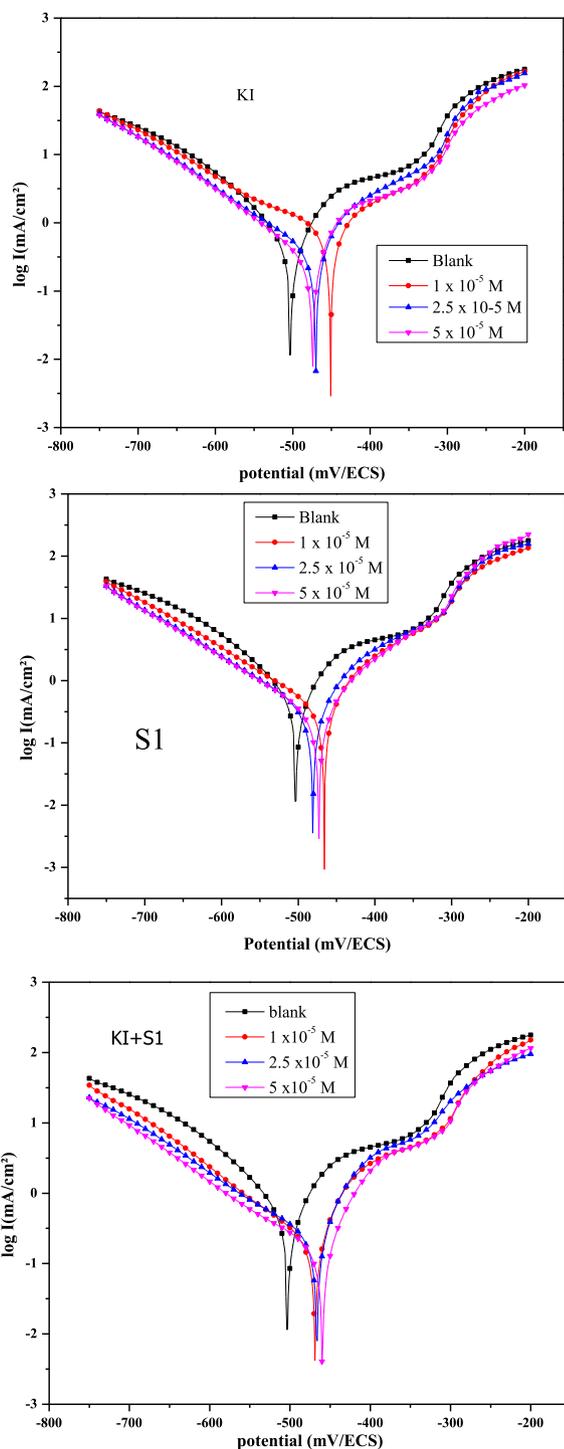


Fig. 15. Polarization curves for mild steel corrosion in 1 M HCl given with the same concentrations of KI, S1 and KI + S1.

[64–66]. These results are consistent with the results of previous studies [2,6,15,16,61]

7.3. XRD Measurement

The XRD results in the presence and absence of inhibitor (S1) are displayed in Fig. 19. In the absence of the inhibitor there appears three peaks that can be attributed as follows: the first peak at 21.8 could represent iron oxide and the second at 43.81 can be attributed to the representation of Fe(110) and seems to be denser because it is

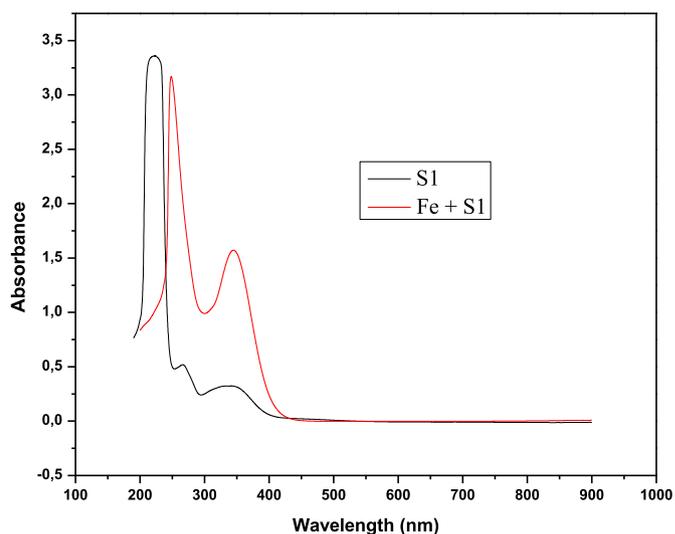


Fig. 16. Spectrum UV-Vis for a solution containing 2.5×10^{-3} M of inhibitor (S1) for 24 h before and after immersion of mild steel.

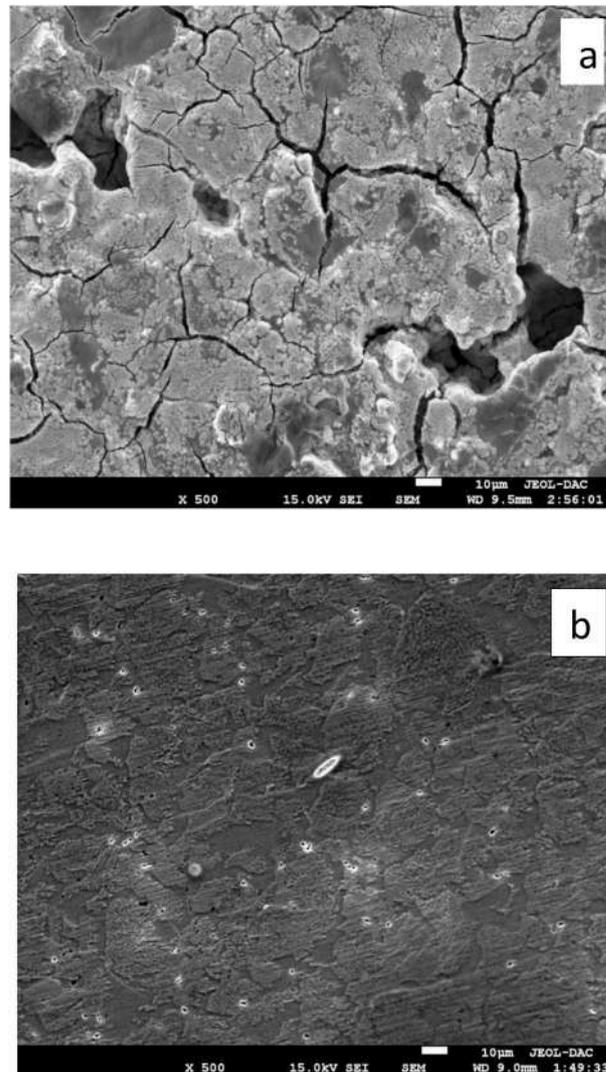


Fig. 17. SEM images: specimens immersed in a 1 M HCl media at room temperature (a) free, (b) with inhibitor (S1) over 24 h.

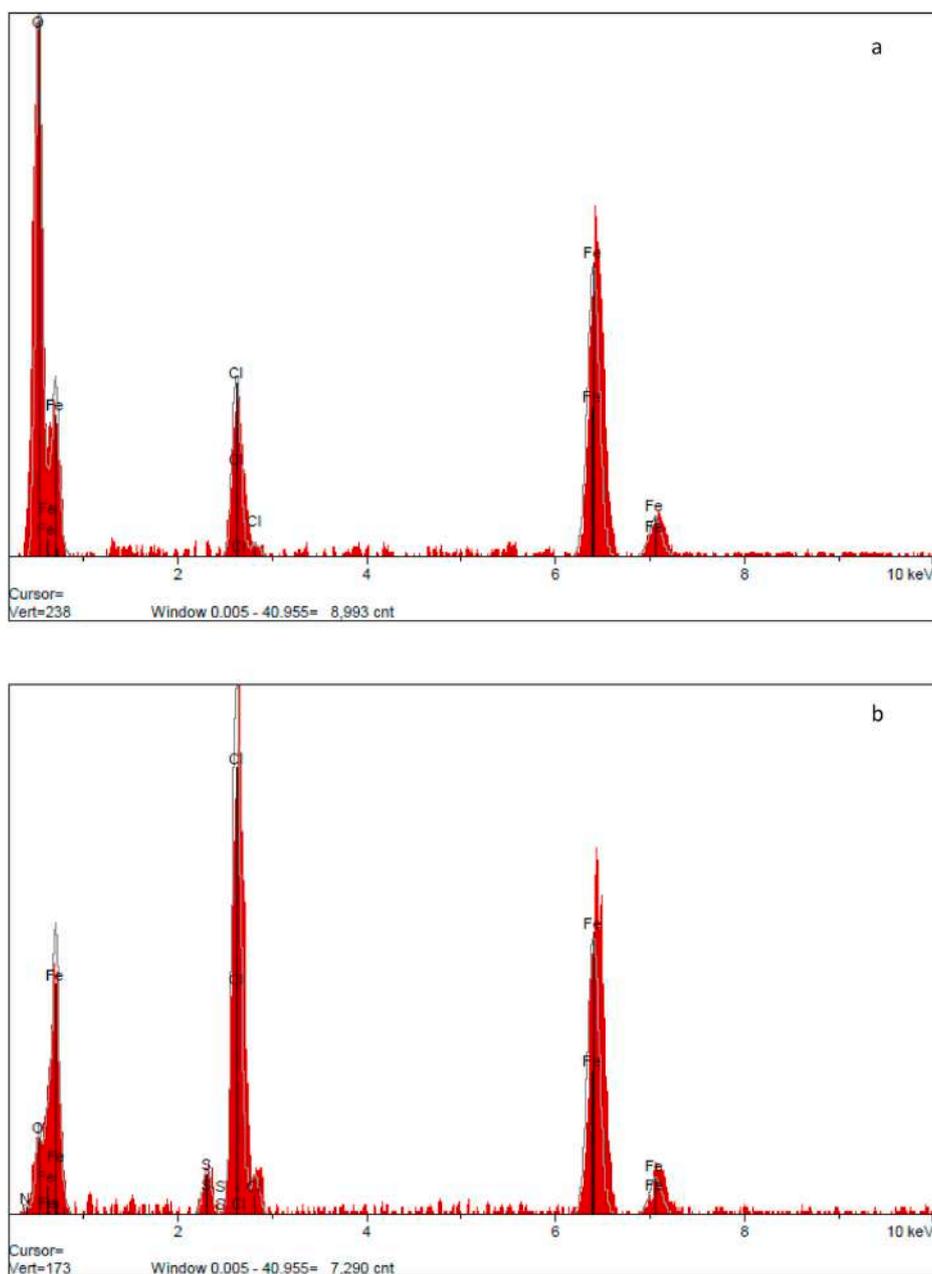


Fig. 18. Mild steel EDX analysis after immersion for 24 h in 1 M HCl alone (a) and with inhibitor(S1) (b).

Table 9

The elemental atomic percentage detected on the mild steel surface utilizing the EDX spectra.

	N	O	S	Cl ⁻	Fe
Blank	/	60.66	/	6.53	32.80
Inhibitor (S1)	6.018	18.79	2.24	27.67	45.27

considered as the most stable surface and the third at 64.20 represents Fe(2 0 0) [67,68].

On the other hand, in the presence of the inhibitor (S1), the iron oxide peak disappears and the other peaks appear with a lower intensity compared to the case of no inhibitor. The above information indicates the adsorption of the inhibitor on the surface and the formation of a protective layer as a product of the complexes formed between the inhibitor (S1) and iron [69,70].

7.4. Contact angle measurement

Fig. 20 shows the contact angle measurements in the absence and in the presence of the inhibitor (S1). It can be seen that the angle in the absence of the inhibitor is smaller than that in its presence, indicating the occurrence of spacing between the water and the metal surface in the second case. This indicates that the metal surface has become hydrophobic. All this proves that the inhibitor S1 was adsorbed on the surface of mild steel [71]. These results are consistent with the results of XRD and EDX.

7.5. Density functional theory calculations (DFT)

The DFT method is a common and valid method for studying the electronic properties of organic compounds and their ability to inhibit corrosion of various metals.

Fig. 21 shows the optimized geometry of the inhibitor (S1), in its

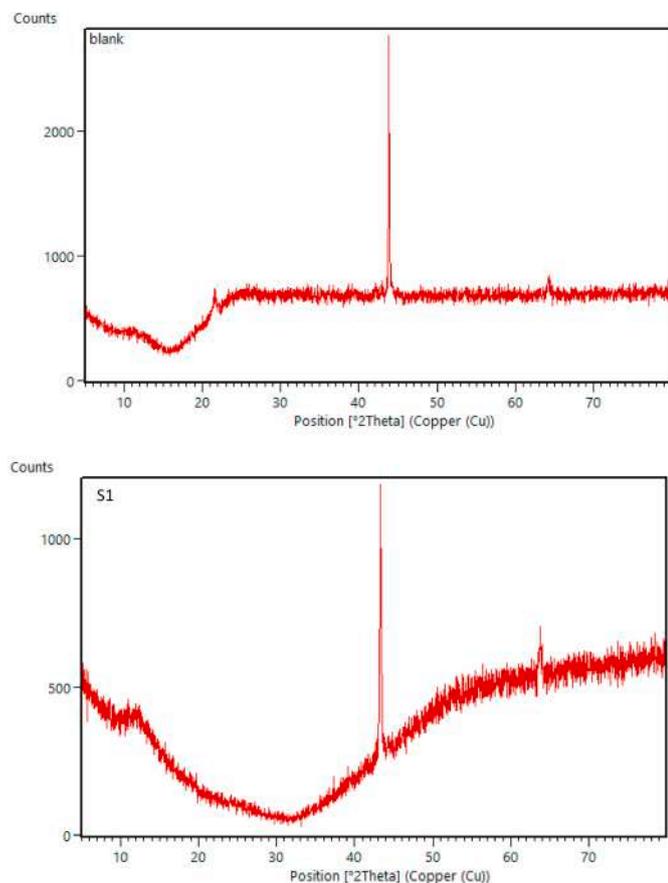


Fig. 19. XRD of mild steel surface after being immersed for 24 h in 1 M HCl, (a) without and (b) with inhibitor (S1).

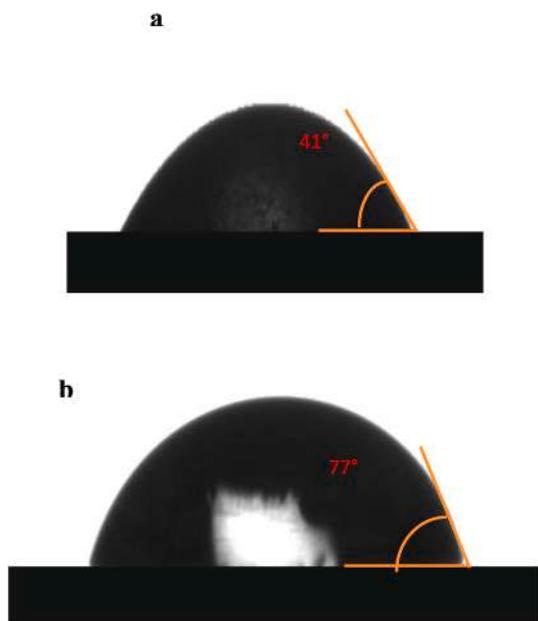


Fig. 20. Measurement of the contact angle of a mild steel surface after a 24 h immersion, in blank and in 1 M HCl loaded with 2.5×10^{-3} M of inhibitor (S1).

neutral and protonated state, as well as the charge distribution on the highest occupied molecular orbital *HOMO*, and on the lowest unoccupied molecular orbital *LUMO*.

The electronic distribution of *HOMO* expresses the ability of a com-

pound to donate or share an electron with atoms of a metal. When the *HOMO* density is highly concentrated on a particular part, it means that part (the atom or the group) is an effective center, which has a great ability to bind to the surface of the metal and form a bond with him. As for the *LUMO* surface, it indicates that the molecule has the potential to gain an electron, which means that the compound has empty orbitals at the places where the density of this orbital is concentrated [16].

From Fig. 21, we show that the electronic distribution of *HOMO* and *LUMO* for the molecule (S1) in the neutral state appears almost on the whole of the molecule. Whereas in the protonated form, the electronic distribution of *HOMO* appears about the sulphur part ($Ph-S-CH_3$), While the electronic distribution of *LUMO* appear on the other part of the molecule.

The electrostatic potentials (*ESP*) shown in Fig. 22 characterize the most electronically dense sites, where the red color indicates that these sites are preferred for nucleophilic attack, while the blue color indicates that the site is preferred for electrophilic attack [72,73].

In our study, we found red lines around heteroatom's (*S*, *N*, *O* and *Cl*) for the molecule (S1) in its neutral state. On the other hand, the authors consider that the Mulliken charge is an important factor in determining the sites that can adsorb on the surface of the metal, as each atom carries a more negative charge; this atom has the ability to adsorb on surface of the metal.

From Table 10 of Mulliken charge values in our study, we found that the molecule (S1) in both cases bears a negative charge on the nitrogen and oxygen atoms in addition to the carbon atoms except the atoms C5, C7, C12 [15,16].

In order to know more information about the relationship between the structure of the compound (S1) and its inhibitory efficiency, the following quantitative chemical parameters were calculated: Total energy (E_T), dipole moment (μ), energy of highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}), energy of lowest occupied molecular orbital (E_{LUMO}), energy gap ΔE_{gap} , ionization potential (I), electronegativity (χ), chemical hardness (η), electron affinity (A), electron transfer fraction (ΔN) of iron inhibitor molecules. All these calculations were according to the following equations:

$$\Delta E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (18)$$

$$I = -E_{HOMO} \quad (19)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (20)$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (21)$$

$$\gamma = \frac{I - A}{2} \quad (22)$$

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \quad (23)$$

$$\Delta N = \frac{\chi_M - \chi_{inh}}{2(\gamma_M - \gamma_{inh})} \quad (24)$$

Where χ_M represents the electro-negativity of the metal, χ_{inh} is the electronegativity of the inhibitor and γ_M , γ_{inh} represents the chemical hardness of the metal and the inhibitor respectively. All the results of these parameters are presented in Table 11.

It appears from this table that $E_{LUMO}(\text{neutral forme}) > E_{LUMO}(\text{protonated forme})$ and $E_{HOMO}(\text{neutral forme}) > E_{HOMO}(\text{protonated forme})$. This indicates that the neutral form of the molecule (S1) has a lower possibility of gaining an electron from the metal because, its value of E_{LUMO} is smaller than other form. On the contrary, the high value of E_{HOMO} indicates that the inhibitor has a grand possibility of donating electrons to metal [74].

The dipole moment is another important factor that indicates the

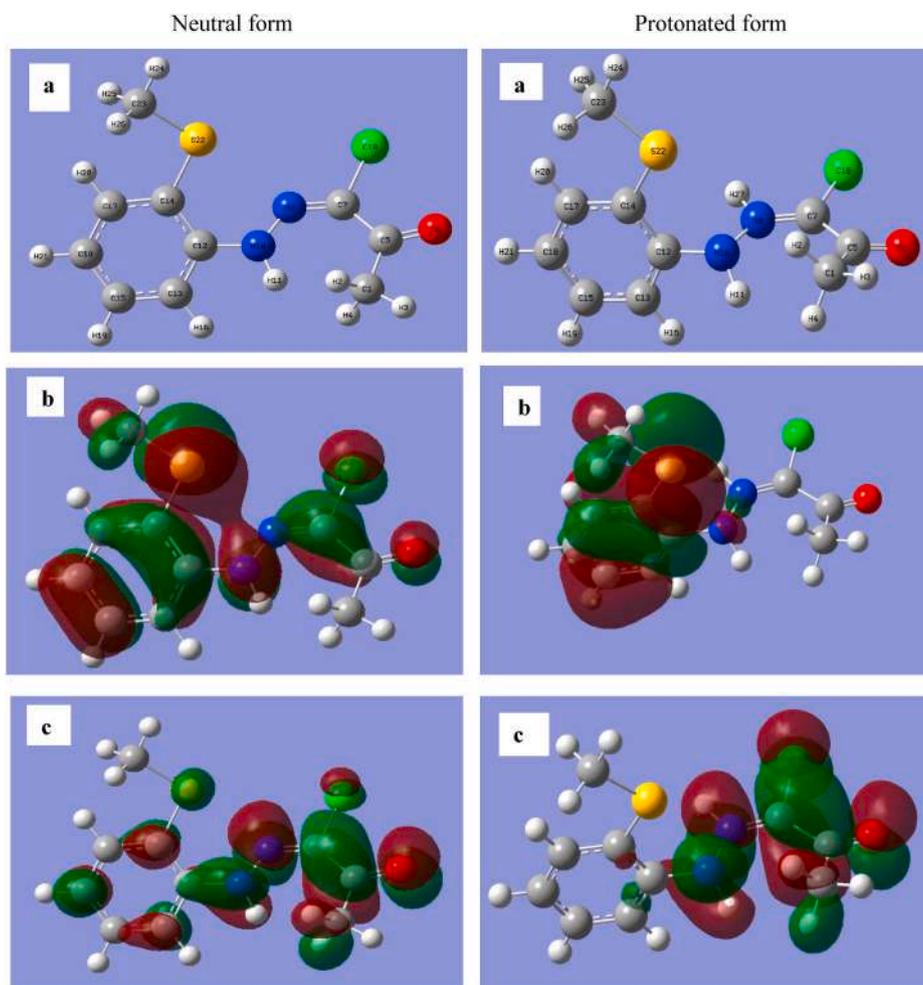


Fig. 21. (a) Geometrical structure optimized, molecular boundary orbitals: (b) HOMO; (C) LUMO for both neutral and protonated inhibitor (S1) in aqueous medium.

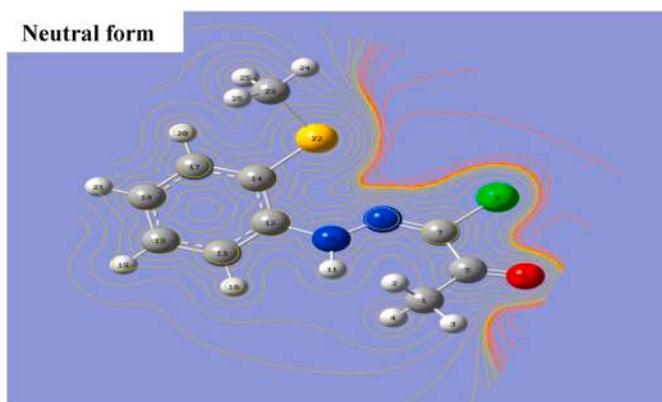


Fig. 22. Electrostatic Molecular Potential (ESP) of the inhibitor (S1) in aqueous medium.

polarity of the bond formed between two atoms belonging to the molecule under study. When its value is large, the molecule is more polarized and therefore more apt to adsorb on the surface of the metal, that is to say, it has the most effective inhibition.

Another factor relates to the resistance or the deformation of the electron density about the atoms, the ions or the molecules, if they are subject to a small disturbance. This factor is represented by the chemical hardness σ , which has a direct relationship with the adsorption capacity

Table 10
Mulliken charge results for the inhibitor (S1)

		Neutral form	Protonated form
Number	Element	Mulliken charge	Mulliken charge
1	C	-0.4409172	-0.4242583
2	H	0.1737861	0.1850070
3	H	0.1534952	0.1786349
4	H	0.1803341	0.2021787
5	C	0.4910633	0.5156894
6	O	-0.5292752	-0.4474002
7	C	0.0170049	0.1225311
8	Cl	-0.0568687	0.1383876
9	N	-0.2101603	-0.2166507
10	N	-0.4197026	-0.3934242
11	H	0.3244792	0.3722899
12	C	0.3024759	0.1431788
13	C	-0.1307211	-0.0567173
14	C	-0.1350147	-0.0885300
15	C	-0.1249522	-0.1275299
16	H	0.1349905	0.1449999
17	C	-0.1242721	-0.1287326
18	H	-0.1001927	-0.0781323
19	C	0.1235075	0.1329699
20	H	0.1294418	0.1409506
21	H	0.1206748	0.1330274
22	S	0.1244498	0.1222978
23	C	-0.4986254	-0.4920499
24	H	0.1640209	0.1741664
25	H	0.1675833	0.1745381
26	H	0.1633948	0.1744519
27	H	/	0.3981262

Table 11
Derived quantum chemical descriptors for the inhibitor (S1) DFT-B3LYP/6-31G.

Inhibitor	Neutral form	Protonated form
E_{HOMO} (eV)	-5.564	-6.042
E_{LUMO} (eV)	-1.985	-3.511
μ (Debey)	9.72	3.115
ΔE_{gap} (eV)	3.578	2.531
A (eV)	1.985	3.511
I (eV)	5.564	6.042
χ (eV)	3.775	4.776
n (eV)	1.789	1.265
σ (eV) ⁻¹	0.558	0.790
ΔN	0.901	0.878

Table 12
The results of adsorption modules (MC simulation) for Fe(110)/S1/50H₂O and Fe(110)/S1 + I⁻/50H₂O (all values are in KJ/mol).

Inhibitor	S1	S1 + I ⁻
Total energy	-2858.46	-2909.84
Adsorption energy	-2973.24	-3024.62
Rigid adsorption energy	-3029.75	-3081.76
Deformation energy	56.50	57.13
dE_{ad}/dNi protonated	-606.51	-582.97
dE_{ad}/dNi H ₂ O	-35.56	-54.47
dE_{ad}/dNi I ⁻	/	-29.84

7.6. Monte Carlo simulations

In order to understand the interactions between the inhibitor (S1) in presence and absence of I⁻ and the mild steel surface, Monte Carlo simulation was applied on the Fe (1 1 0) surface. The result of simulation was shown in Fig. 23.

In both instances, the inhibitor (S1) appears parallel to the Fe (1 1 0) surface allowing a larger area to be covered and thus protecting the surface from corrosion.

Furthermore, this positioning is probably due to the formation of coordination bonds between the inhibitor and the mild steel surface by donating the π -electrons of the aromatic ring or the free electrons of the heteroatom to the empty d-orbital of Fe [79].

The different types of energy were listed in Table 12, where the total energy represents the sum of the energy of the adsorbing elements. The sum of the rigid adsorption energy relates to the adsorption behaviour of the adsorbed elements on the metal surface. The deformation energy depends on the relaxation of the adsorbed element on the surface and can be defined as the energy emitted by the adsorbed elements on the substrate surface. The differential energy dE_{ad}/dNi is defined as the energy when one adsorbate of certain components are removed from the existing coverage. It is clear from Table 12 that the adsorption values are negative in the presence and absence of I⁻. Also, $E_{\text{ads}}(S1 + I^-)$ is the most negative value. All this indicates that the adsorption process is spontaneous in both cases with the advantage of adsorption in the presence of I⁻. Because most of the previous literature indicated that the compound with the largest negative value of adsorption energy is the one that has great adsorption force on the metal surface, where forming a more stable layer [78,80,81]. The results obtained in this simulation are in good agreement with the experimental results.

7.7. Mechanism proposed of inhibition corrosion

From the experimental results, we were found that the inhibitor (S1) is adsorbed physically and chemically on the metal surface. This indicates that the inhibitor in an acidic medium must carry a positive charge in order to be able to adsorb on the surface in the two different ways. Where these two methods differ from each other in the first step.

In the first option, the first step is the formation of a complex between the dissolved iron ions (Fe⁺²) and the inhibitor. This happens according to the following equations [78]:



The first step in the second possibility is the easy ionization of the organic compound (S1) thanks to the H⁺ available in the medium.

The Cl⁻ is first adsorbed onto the metal surface and thus the surface becomes negatively charged, allowing the inhibitor to be adsorbed on to the Cl⁻ formed layer by electrostatic attraction, as a result of the formation of the complex $[\text{Fe} - \text{S1}]^{2+}$ or the ionization of the inhibitor $[\text{SB} - \text{H}]^+$.

In the case of the presence of I⁻ ions they play the role of Cl⁻, first

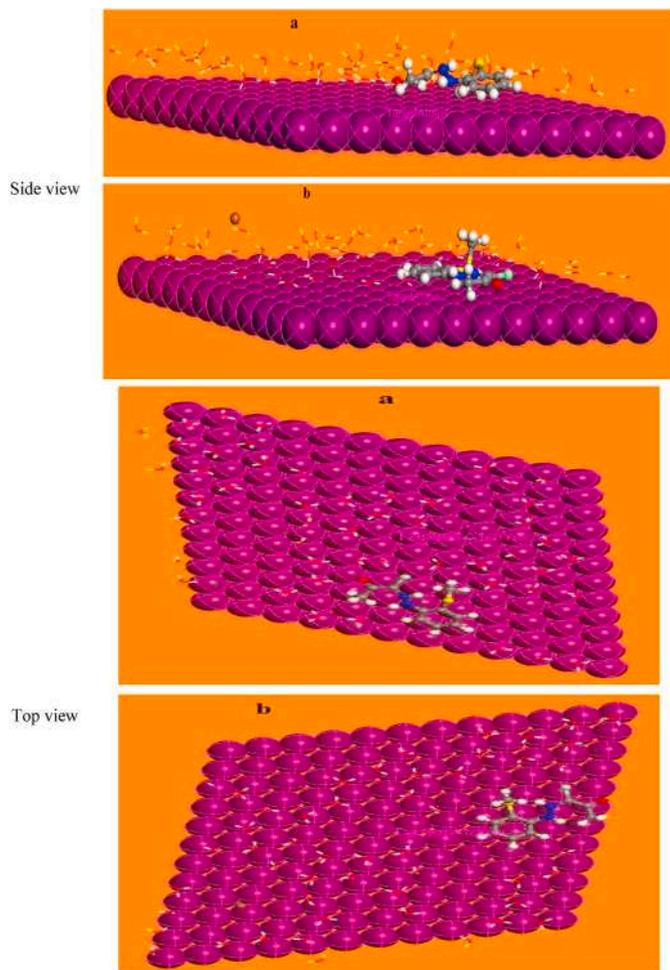


Fig. 23. Side and top views of the most appropriate configuration for (S1) (a) and S1 + I⁻ (b) adsorption on the Fe (110) surface obtained by MC simulations in aqueous solution.

of a compound on the surface of the metal. Increasing the value of σ increases the adsorption capacity of the compound [16,75].

The ΔN values of inhibitor (S1) in its neutral and protonated states are 0,901 and 0,878 respectively. It is clear that these values are greater than 0, indicating that electron transfer from the inhibitor (S1) to metallic iron has occurred. Moreover, the literature concludes that if the values of ΔN are lower than 3.6, it means that the inhibitor has a greater capacity to give the electrons and therefore has a high inhibitory efficiency [76–78].

According to the results of ΔN , it is clear that the neutral form of the compound (S1) has a greater ability to donate electrons to iron, thus forming a strong protective layer.

adsorbing the iodine ions on the surface because they are more effective than chlorine ions. Iodine ions can also be oxidized in the presence of dissolved oxygen forming I_3^- , according to the following equation:



Then, the I_3^- ions are chemically adsorbed on the metal surface to prepare the adsorption of the inhibitor (S1) as well.

In all the cases mentioned above, the inhibitor (S1) is also chemically adsorbed on the metallic surface thanks to the heteroatoms (N, O, Cl and S). It gives its free electrons to the vacuum (*d*) orbital of the iron. In addition to the donor-acceptor interactions between the π -electrons of the aromatic ring and the atomic orbital (*d*) of iron, all this allowed the formation of a protective layer that prevents the attack of corrosive ions (Cl^- and H^+) [82–84].

8. Conclusion

After carrying out the study, both experimental and theoretical, of the inhibitory efficiency of the compound Schiff base named (1Z)-N-[2-(methyl thio) phenyl] -2-oxopropane hydrazoneyl chloride (S1). The results were as follows:

- ✓ The inhibition efficiency increases with increasing inhibitor concentration, the maximum inhibition efficiency at 25 °C is about 87 % at 2.5×10^{-3} M. However, it decreases with increasing temperature (25 °C – 55 °C).
- ✓ The protective film on the surface of the mild steel formed by the inhibitor (S1) remains stable in an acid medium for 72 hours.
- ✓ In the presence of the inhibitor, the activation energy of the corrosion reaction of mild steel is greater than its absence.
- ✓ The inhibitor (S1) acts as a mixed inhibitor.
- ✓ The mechanism of mild steel corrosion in acidic media in the presence of inhibitor (S1) and in its absence is controlled by charge transfer.
- ✓ The inhibitory activity in the presence of ionic halogens was of the order: $IE_p(KI) > IE_p(KBr) > IE_p(KCl)$
- ✓ The KI/S1 mixture has a strong inhibitory efficiency due to the synergistic action between them, which reaches about 85% at a concentration 5×10^{-5} M
- ✓ Based on the adsorption isotherms results, the adsorption of the inhibitor (S1) on the studied surface was investigated by the Langmuir isotherm and was automatically carried out by physical and chemical adsorption.
- ✓ The Chronoamperometry study revealed that the protective layer formed is more compact.
- ✓ The surface characterization of mild steel using the methods used confirms the adsorption of the inhibitor (S1) on the surface of mild steel.
- ✓ Theoretical calculations (DFT and MC simulation) explain, confirm and correlate well with the experimental results. We also found out that the mixture KI + S1 is more capable of adsorption on the surface of the metal compared to the case of the presence of (S1) alone.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] H.S. Link, R.J. Schmitt, Iron, carbon steel, and alloy steel, *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 590–595, <https://doi.org/10.1021/ie50619a036>.

- [2] D. Daoud, H. Hamani, T. Douadi, Novel heterocyclic quinoline derivatives as green environmental corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solution: experimental and theoretical investigation, *J. Adhes. Sci. Technol.* 35 (2021) 2319–2345, <https://doi.org/10.1080/01694243.2021.1885923>.
- [3] H. Hamani, D. Daoud, S. Benabid, T. Douadi, M. Al-Noaimi, Investigation on corrosion inhibition and adsorption mechanism of azomethine derivatives at mild steel/0.5 M H_2SO_4 solution interface: gravimetric, electrochemical, SEM and EDX studies, *J. Indian Chem. Soc.* 99 (2022), 100330, <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100330>.
- [4] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, New 1Hpyrrole-2, 5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies, *Corrosion Sci.* 90 (2015) 572–584, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.052>.
- [5] A. Doner, E.A. Sahin, G. Kardas, O. Serindag, Investigation of corrosion inhibition effect of 3-[(2-hydroxy-benzylidene)-amino]-2-Thioxo-Thiazolidin-4-one on corrosion of mild steel in the acidic medium, *Corrosion Sci.* 66 (2013) 278–284, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.030>.
- [6] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid, *Corrosion Sci.* 88 (2014) 234–245, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.044>.
- [7] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H_2SO_4 solutions, *Corrosion Sci.* 79 (2014) 50–58, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.025>.
- [8] C.B. Pradeep Kumar, K.N. Mohana, Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface, *J. Taiwan Inst Chem Eng.* 45 (2014) 1031–1042, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.017>.
- [9] Y. El Kacimi, H. El Bakri, K. Alaoui, R. Tourir, M. Galai, M. EbnTouhami, M. Doubi, Synergistic effect study of CetylTrimethyl Ammonium Bromide with iodide ions at low concentration for mild steel corrosion in 5.0 M HCl medium, *Chem. Data Collect.* 30 (2020), 100558, <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100558>.
- [10] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3446–3452, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.12.019>.
- [11] H. Zarrok, A. Zarrouk, B. Hammouti, R. Salghi, C. Jama, F. Bentiss, Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald-Weight loss, electrochemical and XPS studies, *Corrosion Sci.* 64 (2012) 243–252, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.018>.
- [12] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, C. Jama, F. Bentiss, Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole, *Corrosion Sci.* 75 (2013) 123–133, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.023>.
- [13] S. Issaadi, T. Douadi, A. Zouaoui, S. Chafaa, M.A. Khan, G. Bouet, Novel thiophene symmetrical schiff base compounds as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, *Corrosion Sci.* 53 (2011) 1484–1488, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.022>.
- [14] M. Al-Noaimi, S. Benabid, H. Hamani, Q.F.A. Salman, M. Binsabt, F.F. Awwadi, K. Douadi, T. Douadi, Corrosion inhibition of carboxylate substituted amidrazone on mild steel in 3% NaCl medium: electrochemical, DFT and molecular dynamics simulation studies, *Chem. Data Collect.* 40 (2022), 100877, <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100877>.
- [15] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamai, 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 Sci.* 94 (2015) 21–37, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.025>.
- [16] H. Hamani, D. Daoud, S. Benabid, T. Douadi, Electrochemical, density functional theory (DFT) and molecular dynamic (MD) simulations studies of synthesized three new Schiff bases as corrosion inhibitors on mild steel in the acidic environment, *J. Indian Chem. Soc.* 99 (7) (2022), 100492, <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100492>.
- [17] M. Al-Noaimi, F.F. Awwadi, A. Hammoudeh, M. Tanash, Mixed thioalkyl-azoimine (SNN)/ α -diimine-ruthenium complexes: synthesis, characterization, DFT calculations, crystal structure and application as pre-catalysts for hydrogenation of acetophenone, *Transit. Met. Chem.* 44 (2019) 355–367, <https://doi.org/10.1007/s11243-018-00302-2>.
- [18] E. Kraka, D. Cremer, Computer design of anticancer drugs. A new enediyne warhead, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 8245–8264, <https://doi.org/10.1021/ja001017k>.
- [19] S.K. Saha, P. Ghosh, A. Hens, N.C. Murmu, P. Banerjee, Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nano Struct.* 66 (2015) 332–341, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.10.035>.
- [20] L. Herrag, B. Hammouti, S. Elkadiri, A. Aouniti, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: experimental and theoretical investigations, *Corrosion Sci.* 52 (9) (2010) 3042–3051, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.024>.
- [21] S.A. Umoren, M.M. Solomon, U.M. Eduok, I.B. Obot, A.U. Israel, Inhibition of mild steel corrosion in H_2SO_4 solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: ethanol and acetone extracts, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2) (2014) 1048–1060, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.024>.

- [22] S. Choudhary, A. Garg, K. Mondal, Relation between open circuit potential and polarization resistance with rust and corrosion monitoring of mild steel, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (7) (2016) 2969–2976, <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2112-6>.
- [23] R. Aslam, M. Mobin, J. Aslam, H. Lgaz, I.M. Chung, Inhibitory effect of sodium carboxymethylcellulose and synergistic biodegradable gemini surfactants as effective inhibitors for MS corrosion in 1 M HCl, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (5) (2019) 4521–4533, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.065>.
- [24] B. Labriti, R. Touri, N. Dkhirech, M. EbnTouhami, M. Sfaira, M. Taleb, A. Alami, A. El Hallaoui, Synergism in mild steel corrosion and scale inhibition by a new oxazoline in synthetic cooling water, *Arabian J. Sci. Eng.* (2012), <https://doi.org/10.1007/s13369-012-0257-7>.
- [25] A. Döner, R. Solmaz, M. Özcan, G. Kardaş, Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corrosion Sci.* 53 (9) (2011) 2902–2913, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.027>.
- [26] N.V. Likhonova, P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Lozamet, I.V. Lijanova, J. Arriola-Morales, J.C. Mendoza-Hernández, G. Corro, Ionic liquids with carboxylic-acid-derived anions evaluated as corrosion inhibitors under dynamic conditions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 2655–2671, <https://doi.org/10.20964/2019.03.71>.
- [27] E. McCafferty, N. Hackerman, Double layer capacitance of iron and corrosion inhibition with polymethylenediamines, *J. Electrochem. Soc.* 119 (2) (1972) 146–154, <https://doi.org/10.1149/1.2404150>.
- [28] A.K. Singh, M.A. Quraishi, Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution, *Corrosion Sci.* 52 (1) (2010) 152–160, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.050>.
- [29] A. Elyoussfi, H. Elmsellem, A. Dafali, K. Cherrak, N.K. Sebbar, A. Zarrouk, E. M. Essassi, A. Aouniti, B. El Mahi, B. Hammouti, Adsorption and corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ by a new thiazine derivative 2H-benzo[b][1,4]thiazin-3(4H)-one using experimental and theoretical approaches, *Der. Phar. Chem.* 7 (10) (2015) 284–291, <https://www.researchgate.net/publication/283420463>.
- [30] H. Elmsellem, K. Karrouchi, A. Aouniti, B. Hammouti, S. Radi, J. Taoufik, M. Ansar, M. Dahmani, H. Steli, B. El Mahi, Theoretical prediction and experimental study of 5-methyl-1H-pyrazole-3-carbohydrazide as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M HCl, *Der. Pharma Chem.* 7 (10) (2015) 237–245, <https://www.researchgate.net/publication/283487738>.
- [31] Z. Sharifi, M. Pakshir, A. Amini, R. Rafiee, Hybrid graphene oxide decoration and water-based polymers for mild steel surface protection in saline environment, *J. Ind. Eng. Chem.* 74 (2019) 41–54, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.01.043>.
- [32] Y. Tang, F. Zhang, S. Hu, Z. Cao, Z. Wu, W. Jing, Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies, *Corrosion Sci.* 74 (2013) 271–282, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.04.053>.
- [33] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion, *Corrosion Sci.* 52 (10) (2010) 3331–3340, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.002>.
- [34] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, M. Hamadani, A. Gandomi, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution, *Corrosion Sci.* 50 (8) (2008) 2172–2181, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.020>.
- [35] A. Alamiery, L.M. Shaker, T. Allami, A.H. Kadhum, M.S. Takriff, A study of acidic corrosion behavior of Furan-Derived Schiff base for mild steel in hydrochloric acid environment: experimental, and surface investigation, *Mater. Today Proc.* 44 (2021) 2337–2341, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.431>.
- [36] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, Corrosion inhibition of cold rolled steel in 1 M HClO₄ solutions by N-naphtyl N'-phenylthiourea, *Mater. Lett.* 61 (14–15) (2007) 3287–3291, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.11.054>.
- [37] H.B. Ouici, O. Benali, Y. Harek, L. Larabi, B. Hammouti, A. Guendouzi, Inhibition of mild steel corrosion in 5% HCl solution by 5-(2-hydroxyphenyl)-1, 2, 4-triazole-3-thione, *Res. Chem. Intermed.* 39 (6) (2013) 2777–2793, <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0797-1>.
- [38] M. Larouj, H. Lgaz, S. Rachid, S. Jodeh, M. Messali, M. Zougagh, H. Oudda, A. Chetouni, Effect of chlorine group position on adsorption behavior and corrosion inhibition of Chlorobenzylideneamino-5-methyl-2, 4-dihydro-1, 2, 4-triazole-3-thione Schiff bases: experimental study, *Moroc. J. Chem.* 4 (2) (2016), <https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v4i2.4661>.
- [39] T.K. Chaitra, K.N.S. Mohana, H.C. Tandon, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical evaluation of some triazole Schiff bases as mild steel corrosion inhibitors in acid media, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 1026–1038, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.031>.
- [40] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Rmdani, Corrosion inhibition of armo iron in 1 M HCl media by new bipyrazolic derivatives, *Corrosion Sci.* 42 (2000) 929–940, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00123-7).
- [41] V.N. Sheeja, S. Subhashini, PavettaIndica bark as corrosion inhibitor in mild steel corrosion in HCl and H₂SO₄ medium: adsorption and thermodynamic Study, *Chem. Sci. Trans.* 3 (1) (2014) 129–140, <https://doi.org/10.7598/cst2014.656>.
- [42] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of azomethine compounds at mild steel/hydrochloric acid interface, *Measurement* 94 (2016) 837–846, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.09.027>.
- [43] R.T. Loto, C.A. Loto, O. Joseph, G. Olanrewaju, Adsorption and corrosion inhibition properties of thiocarbanilide on the electrochemical behavior of high carbon steel in dilute acid solutions", *Results Phys.* 6 (2016) 305–314, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.05.013>.
- [44] G. Vengatesh, M. Sundaravadivelu, Non-toxic bisacodyl as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: thermodynamic, electrochemical, SEM, EDX, AFM, FT-IR, DFT and molecular dynamics simulation studies, *J. Mol. Liq.* 287 (2019), 110906, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110906>.
- [45] H. Heydari, M. Talebian, Z. Salarvand, K. Raeissi, M. Bagheri, M.A. Golozar, Comparison of two Schiff bases containing O-methyl and nitro substitutes for corrosion inhibiting of mild steel in 1 M HCl solution, *J. Mol. Liq.* 254 (2018) 177–187, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.112>.
- [46] H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2005) 154–164, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.143>.
- [47] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion Sci.* 79 (2014) 50–58, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.025>.
- [48] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al-Noaimi, R.A. Rikkouh, S. Chafaa, 1-(4-Nitrophenyl-imino)-1-(phenylhydrazono)-propan-2-one as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: weight loss, electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies", *J. Electroanal. Chem.* 801 (2017) 425–438, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.08.031>.
- [49] P. Han, C. Chen, W. Li, H. Yu, Y. Xu, L. Ma, Y. Zheng, Synergistic effect of mixing cationic and nonionic surfactants on corrosion inhibition of mild steel in HCl: experimental and theoretical investigations, *J. Colloid Interface Sci.* 516 (2018) 398–406, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.01.088>.
- [50] V.M. Rangaswamy, J. Keshavayya, Anticorrosive ability of cycloheximide on mild steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄ Solution, *Chem. Dat. Coll.* 37 (2022), 100795, <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100795>.
- [51] P. Kwolek, M. Wojnicki, E. Csapo, Mechanism of corrosion inhibition of intermetallic Al₂Cu in acidic solution, *Appl. Surf. Sci.* 551 (2021), 149436, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149436>.
- [52] T.E. Schmitzhaus, M.R. Ortega Vega, R. Schroeder, I.L. Muller, S. Mattedi, C. de F. Malfatti, N-methyl-2-hydroxyethylammonium oleate ionic liquid performance as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium, *Mater. Corros.* (2020) 1–18, <https://doi.org/10.1002/maco.202011709>.
- [53] W. Zhang, H. Li, L. Chen, J. Sun, X. Ma, Y. Li, C. Liu, X. Han, B. Pang, Y. Wu, Performance and mechanism of a composite scaling–corrosion inhibitor used in seawater: 10-Methylacridinium iodide and sodium citrate, *Desalination* 486 (2020), 114482, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114482>.
- [54] H. Keleş, M. Keleş, K. Sayın, Experimental and theoretical investigation of inhibition behavior of 2-((4-(dimethylamino) benzylidene) amino) benzenethiol for carbon steel in HCl solution, *Corrosion Sci.* 184 (2021), 109376, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109376>.
- [55] E.M. Sherif, A.H. Ahmed, H.S. Abdo, M.N. DefAllah, Impediment of iron corrosion by N,N-Bis(2-hydroxynaphthylidene)laminoloxamide in 3.5% NaCl solution, *Crystals* 11 (10) (2021) 1263, <https://doi.org/10.3390/cryst11101263>.
- [56] H.M. Abd El-Lateef, M.M. Khalaf, Synergistic inhibition effect of novel counterion-coupled surfactant based on rice bran oil and halide ion on the C-steel corrosion in molar sulphuric acid: experimental and computational approaches, *J. Mol. Liq.* 331 (2021), 115797, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115797>.
- [57] N. Çalıřkan, S. Bilgiç, Effect of iodide ions on the synergistic inhibition of the corrosion of manganese-14 steel in acidic media, *Appl. Surf. Sci.* 153 (2–3) (2000) 128–133, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00338-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00338-4).
- [58] A.Y. Musa, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, M.S. Takriff, L.T. Tien, Synergistic effect of potassium iodide with phthalazone on the corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl, *Corrosion Sci.* 53 (11) (2011) 3672–3677, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.010>.
- [59] B. Qian, J. Wang, M. Zheng, B. Hou, Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄, *Corrosion Sci.* 75 (2013) 184–192, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.001>.
- [60] S.A. Umoren, M.M. Solomon, U.M. Eduok, I.B. Obot, A.U. Israel, Inhibition of mild steel corrosion in H₂SO₄ solution by coconut oil extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: ethanol and acetone extracts, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2) (2014) 1048–1060, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.024>.
- [61] 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, *J. Dispersion Sci. Technol.* 41 (7) (2020) 1002–1021, <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1614038>.
- [62] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, A.O. Eseola, Synthesis, characterization and corrosion inhibition efficiency of 2-(6-methylpyridin-2-yl)-1-Himidazo [4, 5-f] [1, 10] phenanthroline on mild steel in sulphuric acid, *Arab. J. Chem.* 7 (2) (2014) 197–207, <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2010.10.025>.
- [63] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, Xanthione, A new and effective corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid solution, *Arab. J. Chem.* 6 (2013) 211–223, <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2010.10.004>.
- [64] M.A. Bedair, S.A. Soliman, M.F. Bakr, E.S. Gad, H. Lgaz, Ill-Min Chung, M. Salama, F.Z. Alqahtany, Benzidine-based Schiff base compounds for employing as corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0 M HCl aqueous media by chemical, electrochemical and computational methods, *J. Mol. Liq.* 317 (2020), 114015, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114015>.
- [65] M. Rbaa, F. Benhiba, P. Dohare, L. Lakhri, R. Touri, B. Lakhri, A. Zarrouk, Y. Lakhri, Synthesis of new epoxy glue derivatives as a non-toxic corrosion inhibitors for carbon steel in molar HCl: experimental, DFT and MD simulation,

- Chemi. Dat. Collect. 27 (2020), 100394, <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100394>.
- [66] I. Kaabi, T. Douadi, D. Daoud, S. Amamra, S. Chafaa, A new synthesized schiff base as corrosion inhibitor for mild steel in a HCl medium: experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation studies, *Port. Electrochim. Acta* 39 (2021) 349–379, <https://doi.org/10.4152/pea.2021390504>.
- [67] S. Dadashi, R. Poursalehi, H. Delavari, Structural and optical properties of pure iron and iron oxide nano particles prepared via pulsed Nd: YAG laser ablation in liquid, *Proced. Mater. Sci.* 11 (2015) 722–726, <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.052>.
- [68] I.B. Obot, I.B. Onyeachu, S.A. Umoren, Alternative corrosion inhibitor formulation for carbon steel in CO₂-saturated brine solution under high turbulent flow condition for use in oil and gas transportation pipelines, PII: S0010-938X (19) 31175-31178, *Corrosion Sci.* (2019), 108140, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108140>.
- [69] D.K. Verma, F. Khan, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using extract of glycine max leaves, *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 3489–3506, <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2227-7>.
- [70] R. Karthik, P. Muthukrishnan, S.-M. Chen, B. Jeyaprabha, P. Prakash, Anti-corrosion inhibition of mild steel in 1M hydrochloric acid solution by using *Tiliacoraaccuminata* leaves extract, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 3707–3725, <http://www.electrochemsci.org/papers/vol10/100503707.pdf>.
- [71] N. Li, The extraction of a natural dye berberine and evaluation of its corrosion inhibition properties for P110SS steel, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 1830–1842, <https://doi.org/10.20964/2019.02.62>.
- [72] S. John, M. Kuruvilla, A. Joseph, Adsorption and inhibition effect of methyl carbamate on copper metal in 1 N HNO₃: an experimental and theoretical study, *RSC Adv.* 3 (23) (2013) 8929, <https://doi.org/10.1039/c3ra40922h>.
- [73] L. Boucherit, T. Douadi, N. Chafai, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, The inhibition activity of 1,10 - bis(2-formylphenyl)-1,4,7,10- tetraoxadecane (ald) and its schiff base (L) on the corrosion of carbon steel in HCl: experimental and theoretical studies, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 3997–4025, <https://doi.org/10.20964/2018.04.59>.
- [74] S. Benabid, T. Douadi, S. Issaadi, C. Penverne, S. Chafaa, Electrochemical and DFT studies of a new synthesized Schiff base as corrosion inhibitor in 1M HCl, *Measurement* 99 (2017) 53–63, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.12.022>.
- [75] 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, *J. Dispersion Sci. Technol.* (2019) 1–20, <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1614038>.
- [76] M. Dehdab, M. Shahraki, S.M. Habibi-Khorassani, Theoretical study of inhibition efficiencies of some amino acids on corrosion of carbon steel in acidic media: green corrosion inhibitors, *J. Amino Acids* 48 (1) (2016) 291–306, <https://doi.org/10.1007/s00726-015-2090-2>.
- [77] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: electrochemical and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 895–911, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.008>.
- [78] A.A. Abdulridha, M.A.A.H. Allah, S.Q. Makki, Y. Sert, H.E. Salman, A.A. Balakit, Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H₂SO₄ using new Azo Schiff compound: electrochemical, gravimetric, adsorption, surface and DFT studies, *J. Mol. Liq.* 315 (2020), 113690, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113690>.
- [79] L.L. Liao, S. Mo, H.Q. Luo, Y.J. Feng, H.Y. Yin, N.B. Li, Relationship between inhibition performance of melamine derivatives and molecular structure for mild steel in acid solution, *Corrosion Sci.* 124 (2017) 167–177, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.05.020>.
- [80] A. Madhankumar, E. Thangavel, S. Ramakrishna, I.B. Obot, H.C. Jung, K.S. Shin, Z. M. Gasem, H. Kim, D.E. Kim, Multi-functional ceramic hybrid coatings on biodegradable AZ31 Mg implants: electrochemical, tribological and quantum chemical aspects for orthopaedic applications, *RSC Adv.* 4 (2014) 24272–24285, <https://doi.org/10.1039/c4ra02363c>.
- [81] I.B. Obot, S. Kaya, C. Kaya, B. Tüzün, Density functional theory (DFT) modeling and Monte Carlo simulation assessment of inhibition performance of some carbohydrazide Schiff bases for steel corrosion, PII: S1386-9477(16)30018-2, *Phys. E: Low-dim. Syst. Nanos.* (2016), 12283, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.01.024>.
- [82] L. Guo, G. Ye, I.B. Obot, X. Li, X. Shen, W. Shi, X. Zheng, Synergistic effect of potassium iodide with L-Tryptophane on the corrosion inhibition of mild steel: a combined electrochemical and theoretical study, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 166–177, <https://doi.org/10.20964/2017.01.04>.
- [83] J. Tan, L. Guo, H. Yang, F. Zhang, Y. El Bakrid, Synergistic effect of potassium iodide and sodium dodecyl sulfonate on the corrosion inhibition of carbon steel in HCl medium: a combined experimental and theoretical investigation, *RSC Adv.* 10 (26) (2020), 15163, <https://doi.org/10.1039/d0ra02011g>.
- [84] S. Cao, D. Liu, H. Ding, J. Wang, H. Lud, J. Gui, Corrosion inhibition effects of a novel ionic liquid with and without potassium iodide for carbon steel in 0.5M HCl solution: an experimental study and theoretical calculation, *J. Mol. Liq.* 275 (2019) 729–740, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.115>.