

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre des Sciences de Matériaux

Structure de Recherche : Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement

Discipline : Chimie-physique

Spécialité : Électrochimie-Corrosion-Matériaux

Présentée et soutenue le 30/12/2023 par :

Khalid JRAJRI

Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu 1M HCl par des composés organiques de type « imidazole » et « benzodiazépine »: Etude expérimentale et approche théorique.

JURY

Abdelkbir BELLAOUCHOU	PES, Université Mohammed V, Faculté des sciences Rabat	(Président)
Mohammed ASSOUG	PH, Université Moulay Ismail, ENSAM - Meknès	(Examinateur/Rapporteur)
Rachid TOUIR	PH, Université Ibn Tofail, Faculté des sciences - Kénitra	(Examinateur/Rapporteur)
Maria BOUDALIA	PH, Université Mohammed V, Faculté des sciences - Rabat	(Examinatrice/Rapporteuse)
Mustapha BERAICH	PH, Université Cadi ayyad, Faculté des sciences - Marrakech	(Examinateur)
Hassane OUDDA	PES, Université Ibn Tofail, Faculté des sciences - Kénitra	(Examinateur)
Ghizlane KAICHOUH	PH, Université Mohammed V, Faculté des sciences - Rabat	(Examinatrice)
Abdelkader ZARROUK	PH, Université Mohammed V, Faculté des sciences - Rabat	(Directeur de thèse)

Année Universitaire : 2023/2024

DEDICACES

À mon père et ma mère qui n'ont pas pu voir mon travail

Je voudrais exprimer ma gratitude à ma famille. À mon frère et sœur,

À ma chère tante qui m'a soutenu moralement et émotionnellement jusqu'à présent.

À ma merveilleuse maman et à mon incroyable papa décédés depuis sept ans et qui là où il est, continue de veiller sur moi. Je ne les oublierai jamais.

Au reste de ma famille,

Remerciements

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement (LMNE) de la Faculté des Sciences de Rabat. Sous la direction de Mr **Abdelkbir BELLAOUCHOU** Professeur de l'enseignement supérieur.

Mes premiers mots sont adressés à mon directeur de thèse, Monsieur **Abdelkader ZARROUK**, Professeur habilité, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de mon parcours et pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire LMNE et m'avoir fait l'honneur de diriger ces travaux de recherche durant lesquels il m'a offert sa confiance, ses conseils qui m'ont été d'un aide précieuse et le soutien moral qu'il a su m'apporter tout au long de ce parcours. Je le remercie de l'effort considérable déployé pour que ma soutenance puisse avoir lieu, sa disponibilité, m'avoir encouragé tout en me laissant une grande liberté. Pour son soutien et sa grande générosité, qu'il soit assuré de ma profonde gratitude, l'aide précieuse lors de la rédaction de ce mémoire.

J'adresse de chaleureux remerciements à Mr **Abdelkbir BELLAOUCHOU**, professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire et pour m'avoir permis, par tous ses efforts de préparer mon doctorat dans les meilleures conditions. Je le remercie pour sa grande disponibilité. Je lui suis reconnaissante à la fois de la liberté qu'il m'a laissée au sein du laboratoire, Il m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'aimerais accorder une attention particulière à Monsieur **Mohammed ASSOUAG**, Professeur habilité à l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Meknès, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail de thèse et de faire partie du Jury à qui j'adresse mes plus vifs remerciements.

Je remercie vivement Monsieur **Rachid TOUIR**, Professeur habilité au Centre Régional des Métiers de l'Éducation et de la Formation (CRMEF)-Kenitra, pour avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ce travail et pour l'intérêt qu'il a pu y porter ainsi que pour la discussion constructive qui a pu avoir lieu avec lui.

Je suis très reconnaissante à Madame **Maria BOUDALIA**, Professeur habilité à la Faculté des Sciences - Rabat, d'avoir accepté d'être Rapportrice de ce travail de thèse. Je lui exprime ma gratitude pour l'intérêt qu'il apporte à ce travail. Je la prie d'accepter mes vifs remerciements.

Remerciements

Je remercie vivement Monsieur **Hassan OUDDA**, professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences Kenitra pour l'intérêt qu'il a porté pour mes travaux de recherche en acceptant de juger ce travail en tant qu'Examineur.

Mes remerciements s'adressent également à Madame **Ghizlane KAICHOUH**, Professeur habilité à la Faculté des Sciences - Rabat, pour m'avoir fait l'honneur d'être examinatrice de ce travail.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur **Mustapha BERAICH**, Professeur habilité à l'École Supérieure de Technologie (EST)-EL Kelaa des Sraghna soit assuré de ma sincère reconnaissance pour avoir accepté d'être Examineur de ce travail, ainsi que pour les critiques fructueuses quant à la teneur de cette thèse. Aussi pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses conseils éclairés de spécialiste dans le domaine de la synthèse inorganique. Il a su par cette qualité m'apporter un grand soutien dans mon travail. Je tiens à lui exprimer mes profonds respects.

Ma reconnaissance va également à toute l'équipe du laboratoire LMNE pour leur soutien efficace, leur motivation, leur aide et leurs conseils dans le domaine des analyses de surface.

Résumé

Résumé

La corrosion est un processus électrochimique qui suscite un intérêt particulier par les lourdes conséquences occasionnées sur le plan économique et environnemental. Cependant, l'utilisation d'inhibiteurs organiques de la corrosion représente un outil de choix pour lutter contre la corrosion. Les travaux menés dans cette thèse ont eu pour objectif d'étudier le pouvoir protecteur des composés organiques à base benzodiazépine et imidazole contre la corrosion d'un acier au carbone en milieu 1M HCl en utilisant différentes méthodes et techniques: Courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, UV-visible et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'influence de la concentration et de la température ont été examinées et le mode d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface du métal a été mis en évidence. Une étude théorique utilisant la méthode DFT et la simulation dynamique moléculaire a été effectuée afin d'apporter une contribution significative à la détermination des mécanismes d'interactions les plus probables des molécules inhibitrices avec la surface métallique. Les résultats révèlent que les efficacités inhibitrices atteignent un maximum de 93.1% pour le composé 4-phényl-1,5,5a,6,7,8,9,9a-octahydro-2H-benzo[b][1,4]diazépine-2-one (POBD) et 94.5% pour le composé 1-((4R,5S)-2,4,5-tris(4-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)ethan-1-one (TOEI) avec une concentration optimale de 10^{-3} M. Le tracé des courbes des polarisations a montré que tous les inhibiteurs étudiés agissent comme des inhibiteurs de type mixte avec une prédominance cathodique. Les mesures d'impédance montrent que l'action de ces inhibiteurs sur la surface métallique se fait essentiellement par adsorption, conduisant à un effet de blocage géométrique et formation d'un film protecteur qui s'oppose à la dissolution du métal. Nous avons montré aussi que ces inhibiteurs s'adsorbent à la surface de l'acier selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir et ils agissent via des adsorptions chimiques. En outre, l'analyse par MEB de la surface de l'acier au carbone et par spectroscopie UV-visible de la solution confirment la formation d'une couche protectrice sur cette surface et d'un complexe inhibiteur-ions métalliques dans la solution, respectivement, indiquant une forte interaction métal-inhibiteur-ions de Fer. Finalement, les

Résumé

calculs par DFT et les études de simulations dynamiques moléculaire ont confirmé cette forte interaction métal/solution.

Mots-clés : Benzodiazépine ; Imidazole ; Acier au carbone ; HCl ; Corrosion ; Inhibition ; Spectroscopie d'impédance électrochimique ; DFT ; MEB, UV-visible.

Abstract

Corrosion is an electrochemical process that arouses particular interest due to its significant economic and environmental consequences. However, the use of organic corrosion inhibitors represents a preferred tool to mitigate corrosion. The work carried out in this thesis aimed to investigate the performance ability of benzodiazepine and imidazole-based organic compounds against carbon steel corrosion in 1 M HCl, using various methods and techniques: Polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy, UV-visible spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM), as well as theoretical studies using the DFT method and molecular dynamic simulation, were conducted to significantly contribute to determining the most probable interaction mechanisms of inhibiting molecules with the metal surface.

The results reveal that the inhibitory efficiencies depend on the concentration of the inhibitor, and the temperature of the solution reaches a maximum of 93.1% for the 4-phenyl-1,5,5a,6,7,8,9,9a-octahydro-2H-benzo[b][1,4]diazepine-2-one (POBD) and 94.5% for the 1-((4R,5S)-2,4,5-tris(4-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)ethan-1-one (TOEI) with an optimal concentration of 10^{-3} M. The polarization curve plots showed that all studied inhibitors act as mixed-type inhibitors with a cathodic predominance. Impedance spectroscopy measurements indicate that the action of these inhibitors on the metal surface occurs primarily through adsorption, leading to a geometric blocking effect and the formation of a protective film that opposes metal dissolution. It was also demonstrated that these inhibitors are spontaneously chemisorbed to the surface of the carbon steel, and their absorption behavior follows the Langmuir adsorption isotherm. Furthermore, SEM analysis of the carbon steel surface and UV-visible spectroscopy of the solution confirm the formation of a protective layer on this surface and the development of an inhibitor-Fe²⁺ ion complex in the solution, respectively, indicating strong inhibitor-Fe²⁺ ion interactions. Finally, DFT calculations and molecular dynamic simulation studies confirmed this strong metal/solution interaction.

Abstract

Key-Words: Benzodiazepine, imidazole, carbon steel corrosion, HCl, PDP, EIS, DFT, MEB, UV-visible.

Liste des figures

Chapitre I : Généralités et Synthèse Bibliographique

Figure I. 1 : Dérivés des Benzodiazépine	14
Figure I. 2 Structure moléculaire du composé OPBz.	15
Figure I. 3: Structure moléculaire des composés BZD-2O ET BZD-2S.	16
Figure I. 4: Structure moléculaire des composés BZD1, BZD2 et BZD3.	16
Figure I. 5: Structure moléculaire du composé POBZ.	17
Figure I. 6: Structure chimique du motif imidazole.	18
Figure I. 7: Les dérivées d'imidazole qui utilise dans la corrosion ou comme solvant ioniques à tâches spécifiques	18
Figure I. 8: Structures moléculaires des composés ClBD, BrBD, PBD	19
Figure I. 9 : Structure moléculaire de compose d'imidazole.....	19
Figure I. 10: Structure moléculaire des composés PBI, BI et Py.	20
Figure I. 11: Structure moléculaire des composés I, BI, BNS, BTA et BTD	20
Figure I. 12: Structure moléculaire des composés SB9a, SB14a.	21

Chapitre II : Matériaux, Méthodes d'études et conditions expérimentales

Figure II. 1 : Appareil de polissage manuel vitesse en variable de 100 à 700 tours/min.	31
Figure II. 2 : Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.....	35
Figure II. 3 : Détermination les paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.	35
Figure II. 4 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b).	37
Figure II. 5: Déphasage observé au niveau du diagramme de Nyquist :(A) cas idéal;(B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiquées.....	37
Figure II. 6: Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge).....	38
Figure II. 7: Photographie du microscope électronique à balayage.....	40
Figure II. 8: Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.	40

Chapitre III : Effet de l'addition des composés organiques de type imidazole sur le comportement de la corrosion d'acier au carbone en milieu HCl 1,0 M

Figure III. 1: ¹ H RMN pour les deux inhibiteur TOEI et TFMI.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 2: Procédé général de synthèse des inhibiteurs à base d'imidazole (TOEI, TFMI).....	57

Figure III. 3 : Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1 M sans et avec addition de différentes concentrations de TOIE et TFMI à 303 K.....	59
Figure III. 4 : Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans HCl 1 M sans et avec addition de différentes concentrations d'imidazole TFMI et TOEI à 303 K.....	63
Figure III. 5: Modèle du circuit électrique équivalent utilisés pour l'interface acier/ HCl 1 M et l'interface acier/ HCl 1 M +dérives d'imidazole.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 6 : Diagrammes Bode pour l'électrode échantillon en acier au carbone dans HCl 1 M sans et avec addition de différentes concentrations de l'imidazole TFMI et TOEI à 303 K.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 7 : Courbe d'isotherme d'adsorption de Langmuir d'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes concentrations des inhibiteurs d'imidazole TFMI et TOEI à 303K.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 8 : Coubes de polarisation PPD obtenus pour l'acier au carbone en milieu HCl 1M en absence et en présence de 10^{-3} M de TFMI et TOEI à différentes température.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 9: Courbes d'Arrhenius de $\ln(i_{\text{corr}})$ en fonction de (T^{-1}) pour l'oxydation de l'acier au carbone en milieu HCl 1,0 M sans et avec addition des imidazoles testées à 10^{-3} M.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 10 : Courbes de l'état de transition de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de (T^{-1}) pour l'oxydation de l'acier au carbone en milieu HCl 1,0 M sans et avec addition des imidazoles testées à 10^{-3} M.	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 11 : Spectres UV-visible pour les analogues d'imidazole en milieu acide avant (couleur noire) et après (couleur rouge) 72 h de trempage de l'acier au carbone.	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 12 : Micrographies SEM d'échantillons de acier au carbone (a) après immersion dans 1 M HCl seulement, (b) avec 10^{-3} M de TOIE, and (c)avec 10^{-3} M de TFMI.	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 13 : Protonation de l'inhibiteurs TOIE et TFMI. Les nombres sont donnees pour les atomes non-hydrogène selon système de numérotation de Gauss.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 14: formes neutres de l'inhibiteurs TOIE et TFMI. Les nombres sont donnees pour les atomes non-hydrogène selon système de numérotation de Gauss.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 15 : Structure optimisée, MEP, Diagrammes d'orbitales moléculaires HOMO, LUMO des formes protonées (2 et 3) de la molécule inhibitrice étudiée par le niveau de théorie B3LYP/6-31+G(d,p) en solution aqueuse. Les diagrammes des niveaux d'énergie des formes protonées envisagées et les écarts d'énergie des inhibiteurs de Fe sont représentés.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 16. Structure optimisée (OS), HOMO, LUMO et ESP, diagramme d'énergie de gaps (ΔE , ΔE_1 and ΔE_2) des formes neutres de molécules inhibitrice TOEI et TFMI étudiée par le niveau de théorie 6-311+G(d,p) en solution aqueuse.	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 17 : Isosurfaces 3D des fonctions de Fukui (densité d'isosurface = 0,003 u.a.) pour les inhibiteurs protonés (couleur violette pour les valeurs positives et couleur rouge pour les valeurs négatives).	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 18: Isosurfaces 3D des fonctions de Fukui (densité d'isosurface = 0,003 u.a.) pour les inhibiteurs neutres (couleur violette pour les valeurs positives et couleur rouge pour les valeurs négatives).	Erreur ! Signet non défini.
Figure III. 19 : Mode d'adsorption des formes neutres (Vues latérales (à gauche) et supérieurs (à droite) des inhibiteurs étudiés TOEI /Fe(110) et TFMI/Fe(110) sur la surface Fe (110) en phase aqueuse à 298 K systèmes.....	Erreur ! Signet non défini.

Figure III. 20 : Mode d'adsorption des formes protonée (Vues latérales (à gauche) et supérieures (à droite) des des inhibiteurs étudiés TOEIprot/Fe(110) et TFMIprot/Fe(110) sur la surface Fe (110) en phase aqueuse à 298 K. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure III. 21 : (FDR) Les longueurs des liaisons entre les atomes de structure étudiés TOEI/Fe(110), TFMI/Fe(110), TOEIprot/Fe(110), et TFMIprot/Fe(110) a la température simulée de 298K ... **Erreur ! Signet non défini.**

Chapitre IV : Etude de l'effet protecteur des composés organiques de type benzodiazépine sur le comportement de la corrosion d'acier au carbone en milieu HCl 1,0M

Figure IV. 1 : Procédé général de synthèse des inhibiteurs à base du diazépine-2-one **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 2: Structure moléculaire de la diazépine-2-one (POBD et PTDZ). **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 3 : Courbes PPD pour l'acier au carbone dans HCl 1M seul et avec des dérivés de diazépine-2-one a différentes concentrations. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 4: Diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist (a) relevés au potentiel de corrosion dans HCl 1M en présence et en absence des inhibiteurs étudiés. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 5: Diagrammes d'impédance de Bode obtenus pour l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs POBD et PTDZ à différentes concentrations. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 6: Le circuit équivalent pour l'ajustement des résultats SIE. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 7 ; Courbes d'isothermes de Langmuir pour l'adsorption des molécules de POBD et PTDZ sur la surface d'acier au carbone dans HCl 1M. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 8 : Courbes PPD pour l'acier au carbone dans HCl 1M seul et avec les analogues de la diazépine-2-one à différentes températures. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 9 : Droites d'Arrhenius pour l'acier au carbone dans HCl 1M seul et contenant 10^{-3} M d'analogues de diazépine-2-one. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 10 : Courbes d'état de transition pour l'acier au carbone dans HCl 1M seul et avec 10^{-3} M d'analogues de la diazépine-2-one. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 11 : Spectres UV-visibles des analogues de la diazépine-2-one avant (a) et après (b) le trempage d'acier au carbone dans un électrolyte acide. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 12 : Micrographies SEM des échantillons d'acier au carbone (a) après immersion dans HCl 1 M seulement (b) avec 10^{-3} M de POBD (C) avec 10^{-3} M de PTDZ. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 13 : Évolution du pourcentage de protonation du POBD et du PTDZ en fonction du pH. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 14: Structures optimisées de POBD et PTDZ pour les formes protonées H^+ et neutres. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 15: Répartition de la densité électronique des orbitales frontières HOMO, LUMO (DFT/B3LYP/6-31G (d, p)), des molécules étudiées de POBD et PTDZ a l'état neutre. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 16: Répartition de la densité électronique des orbitales frontières HOMO, LUMO (DFT/B3LYP/6-31G (d, p)), des molécules étudiées de POBD et PTDZ a l'état protonées H^+ . **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 17 : Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) pour POBD et PTDZ à l'état neutre et protoné. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 18 Les configurations d'adsorption de la molécule POBD sous les deux formes étudiées neutre et protoné H^+ au plan d'aciers 110. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 19: Les configurations d'adsorption de la molécule PTDZ sous les deux formes étudiées neutre et protoné H^+ au plan d'aciers 110. **Erreur ! Signet non défini.**

Figure IV. 20: (FDR) Les longueurs des liaisons entre les atomes de structure de POBD et PTDZ sous les deux formes étudiées (neutre et protonée) sur Fe a la température simulée de 298K.**Erreur ! Signet non défini.**

Liste Des Tableaux

Liste des tableaux

Tableau II. 1: Composition chimique de l'acier au carbone étudié.....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau II. 2: Noms, structures chimiques et abréviations des composés étudiés.	32
Tableau III. 1 : Abréviations et identifications des dérivés d'imidazole.....	57
Tableau III. 2: Les Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1 M sans et avec addition des différentes concentrations de TFMI, TOEI à 303 K.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau III 3: Paramètres électrochimiques SIE et efficacité inhibitrice pour acier au carbone dans 1M HCl seulement et avec diverses concentrations de TOEI et TFMI.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau III. 4: Paramètres Thermodynamique d'adsorption de l'imidazole TFMI et TOEI sur l'échantillon acier au carbone à 303K.....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau III. 5 Influence de la température sur les valeurs des efficacités inhibitrices ($\eta_{ppd}\%$) et les paramètres électrochimiques PPD pour l'acier au carbone en milieu HCl 1M en absence et en présence de 10^{-3} M de TFMI et TOEI à différentes températures.....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau III. 6 Paramètres thermodynamiques d'activation de dissolution de l'acier au carbone dans une solution molaire de HCl 1M en absence et en présence de TFMI et TOEI en solution à 10^{-3} M.	Erreur ! Signet non défini.
Tableau III. 7 : Paramètres de chimie quantique pour les formes neutres et protonées des inhibiteurs TOEI et TFMI à B3LYP/6-311+G(d,p) en solution aqueuse en utilisant le modelé de solvation PCM. Toutes les énergies sont exprimées en eV.....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau III. 8 : Les indices de Fukui condenses locaux les plus pertinents (attaques électrophile: f_k^- , attaques Nucléophile: f_k^+ et la fonction dual Fuki : f_k^2) pour les TOEI et TFMI inhibiteurs au niveau théorique B3LYP/6-311+G(d,p).....	Erreur ! Signet non défini.
Tableau III. 9 : $E_{interaction}$ pour les systèmes TOEI/Fe(110), TFMI/Fe(110), TOEI protonée $H^+/Fe(110)$, et TFMI protonée $H^+/Fe(110)$	Erreur ! Signet non défini.
Tableau IV. 1: Noms, abréviations, rendement, points de fusion et identifications des dérivés de diazépine-2-one.	110
Tableau IV. 2:Efficacité et caractéristiques électrochimiques d'acier au carbone dans HCl 1 M seul et avec des dérivés de diazépine-2-one.	112
Tableau IV. 3: Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier au carbone en milieu HCl 1M sans et avec addition des composées POBD et PTDZ de diazépine-2-one.	116
Tableau IV. 4:Paramètres d'adsorption des molécules de POBD et PTDZ sur l'échantillon d'acier au carbone dans HCl 1M.....	119
Tableau IV. 5:Variantes électrochimiques pour l'acier au carbone dans HCl 1M seul et avec les analogues de la diazépine-2-one à différentes températures	122
Tableau IV. 6:Variables d'activation pour l'acier au carbone dans HCl 1M seul et avec les dérivés de la diazépine-2-one.	124
Tableau IV. 7:Indices globaux de la réactivité pour le POBD et le PTDZ des molécules calculés au niveau B3-LYP/6-31G (d,p) sous les formes neutre et protonée H^+	131
Tableau IV. 8: Sites des indices de Fukui des formes neutres et protonées des inhibiteurs étudiés POBD et PTDZ.	133
Tableau IV. 9: Valeurs calculées de $E_{interaction}$ et $E_{liaison}$ de Inhibiteur/Fe (1 1 0) toutes en kJ/mol.	137

Liste Des Tableaux

Liste Des Abréviations

Liste des abréviations

C_{dc}	Capacité de double couche	CPE	Elément à Phase Constante
C_f	Capacité du film.	R_{TC}	Résistance de transfert de charge
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de Densité	i_{corr}	: Densité de courant de corrosion.
E_{ads}	Energie d'Adsorption	X	Electronégativité
E_{corr}	Potentiel de corrosion	ΔH_a	Enthalpie d'activation
ECS	Electrode au Calomel Saturé	ΔN₁₁₀	Fraction d'électrons transférés
E_{HOMO}	Energie de la Haute Orbitale Moléculaire Occupée	λ	Longueur d'onde du rayonnement
E_{inter}	Energie d'Interaction	ΔS_a	Entropie d'activation
E_{liaison}	Energie de liaison	μ	Moment dipôle
E_{LUMO}	Energie de l'Orbitale Moléculaire la plus Basse Vide	η	Dureté globale
E_{ocp}	Potentiel du circuit ouvert	RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
E_{Rt}	Efficacité inhibitrice calculée en fonction de R _{tc}	η (%)	Efficacité inhibitrice
Im(Z):	Partie imaginaire de l'impédance électrochimique (Ω)	Re(Z)	Partie réelle de l'impédance électrochimique (Ω)
k	Facteur préexponentiel	ω	Fréquence angulaire
K_{ads}	Constante d'équilibre d'adsorption.	θ	Taux de recouvrement de la surface métallique (%)
MEP	Potentiel Electrostatique Moléculaire	R_s	Résistance de la solution
n	Déphasage	SDM	Simulation Dynamique Moléculaire
NACE	National Association of Corrosion Engineers	ET	Energie totale.
POBD	4-phényl-1,5,5a,6,7,8,9,9a-octahydro-2H-benzo[b][1,4]diazépine-2-one.	PTDZ	7-phényl-1, 2, 3,4-tétrahydro-5H-1,4-diazépine-5-one
Q	Coefficient de proportionnalité	SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
Q_{dc} :	paramètre caractéristique du CPE de la double couche.	Q_F	paramètre caractéristique du CPE du film.
q_{k(N)}	Population électronique de l'atome k dans la molécule neutre	ε	Constante diélectrique
q_{k(N-1)}	Population électronique de l'atome k dans la molécule cationique	q_{k(N+1)}	Population électronique de l'atome k dans la molécule anionique
R_f	Résistance du film	R_p	Résistance de polarisation.

Liste Des Abréviations

TOIE	1-((4R,5S)-2,4,5-tris(4-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)ethan-1-one	TFMI	(4S,5R)-2,4,5-tri(furan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazole
ν	Fréquence du rayonnement	E_a	Energie d'activation
β_a	Pente anodique de Tafel	β_c	Pente cathodique de Tafel
ΔE_{GAP}	Ecart ou gap d'énergie $E_{LUMO} - E_{HOMO}$	MEB-EDX	Microscopie Electronique à Balayage couplée à l'Analyse Elémentaire X
ΔG_{ads}	Energie libre d'adsorption	SMC	Simulation Monte Carlo
A C	Acier au Carbone	PPD	Polarisation potenti-dynamique

Table des matières

Remerciements.....	i
Résumé	iii
Abstract.....	iv
Liste des figures	v
Liste des tableaux	viii
Liste des abréviations	ix
Table des matières	XI
Introduction générale.....	2
Chapitre I :.....	7
Généralités et Synthèse Bibliographique.....	7
Introduction	8
I. Généralités sur la corrosion.....	8
I.1. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion.....	9
I.1.1. Définition	9
I.1.2. Propriétés et les mécanismes d'action	9
I.1.3. Influence de la concentration d'inhibiteur.....	11
I.2. Revue bibliographique sur l'inhibition de la corrosion d'acier par des composés organiques de type : benzodiazépines et imidazoles.....	11
I.2.1. Les inhibiteurs à base de benzodiazépines.....	13
I.2.2. Les inhibiteurs à base d'imidazole.....	17
II. Conclusion.....	21
Références	23
Chapitre II :	29
Matériaux, Méthodes d'études et conditions expérimentales.....	29
Introduction	30
I. Matériau	30
II. Milieu d'étude.....	31
II.1. Electrolyte.....	31
II.2. Inhibiteurs de corrosion	31
III. Techniques expérimentales	32
III.1. Techniques d'étude électrochimiques.....	33
III.1.1 Technique électrochimique stationnaire : Courbes de polarisation	33
III.2. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion	Erreur ! Signet non défini.
III.3. Conditions expérimentales des essais électrochimiques	Erreur ! Signet non défini.

III.4. Méthodes d'analyse et de caractérisation de surface	Erreur ! Signet non défini.
III.4.1. Microscopie électronique à balayage.....	Erreur ! Signet non défini.
III.4.2. Spectroscopie UV- Visible.....	Erreur ! Signet non défini.
IV. Méthodes théoriques	Erreur ! Signet non défini.
IV.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et Simulation Dynamique Moléculaire (SDM).....	Erreur ! Signet non défini.
IV.1.1. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	Erreur ! Signet non défini.
IV.1.2. Théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF) et les descripteurs globaux de la réactivité.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.1.3. Réactivité locale : Fonctions électronique de Fukui	Erreur ! Signet non défini.
IV.1.4. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	Erreur ! Signet non défini.
IV.1.5. Détails de calcul	Erreur ! Signet non défini.
IV.2. Simulation Dynamique Moléculaire (SDM)	Erreur ! Signet non défini.
IV.2.1. Fonction de distribution radiale (FDR).....	Erreur ! Signet non défini.
V. Conclusion	Erreur ! Signet non défini.
Références	49
Chapitre III :.....	54
Effet de l'addition des composés organiques de type imidazole sur le comportement de la corrosion d'acier au carbone en milieu HCl 1M	54
I. Introduction	55
II. Présentations des inhibiteurs testés et conditions expérimentales :.....	56
II.1. Procédure de synthèse de TOEI Et TFMI :	56
II.2. Identification des composés testés	57
II.3. Condition expérimentales	58
III. Méthodes et Technique	58
III.1. Etude électrochimique.....	58
III.1.1. Courbes de polarisation stationnaire.....	59
III.1.2. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	62
III.2. Isothermes et paramètres thermodynamiques d'adsorption	Erreur ! Signet non défini.
III.3. Effet de la température	Erreur ! Signet non défini.
III.3.1. Paramètres cinétiques d'activation	Erreur ! Signet non défini.
III.3. Examen UV-visible	Erreur ! Signet non défini.
III.4. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage	Erreur ! Signet non défini.
III.5. Etude théorique : La Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)	Erreur ! Signet non défini.
III.5.1. Orbitales Moléculaires Frontières et Potentiel Electrostatique Moléculaire. .	Erreur ! Signet non défini.
III.5.2. Etude des descripteurs globaux de la réactivité.....	Erreur ! Signet non défini.

III.5.3. Etude des descripteurs de la sélectivité : Fonctions de Fukui	Erreur ! Signet non défini.
III.6. Étude de Simulation Moléculaire Dynamique SDM.....	Erreur ! Signet non défini.
III.6.1. Analyse de la Fonction de Distribution Radial (FDR)	Erreur ! Signet non défini.
IV. Conclusion	Erreur ! Signet non défini.
Références	94
Chapitre IV :	106
Etude de l'effet protecteur des composés organiques de type benzodiazépine sur le comportement de la corrosion d'acier au carbone en milieu HCl 1,0 M.....	106
I. Introduction.....	107
I.1. Synthèse et caractérisation des composés testés :	107
I.1.1. Les Inhibiteurs synthétisés POBD Et PTDZ :	108
I.1.2. Procédure de synthèse du POBD	Erreur ! Signet non défini.
I.1.3. Procédure de synthèse du PTDZ.....	Erreur ! Signet non défini.
I.1.4. Caractéristiques des inhibiteurs.....	109
II. Expérimental.....	Erreur ! Signet non défini.
II.1. Matériel.....	110
III. Etude électrochimiques	110
III.1 Courbe de polarisation potentiodynamique PPD	110
III.2. Mesure de Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	113
III.2.1. Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist	113
III.2.2. Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de bode	114
III.2.3. Circuits électriques équivalents pour la modélisation de l'interface	115
III.3. Isothermes et paramètres thermodynamiques d'adsorption	118
III.4. Effet de la température	120
III.5. Paramètres thermodynamiques d'activation.....	122
III.6. Examen UV-visible	125
III.7. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage	125
III.8. Etude théorique : La Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)	127
III.8.1. Analyse structurale des inhibiteurs étudiés protonées	127
III.8.2. La distribution des densités électroniques HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés.....	128
III.8.3. Descripteurs intrinsèques globaux de la réactivité	131
III.8.4. Les indices de Fukui des dérivés de diazépines	132
III.8.5. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP).....	133
III.9. Etude de la Simulation Dynamique moléculaire SDM.....	135
III.10. Etude de la fonction de distribution radiale (FDR)	138
IV. Conclusion	140
Références	108

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le fer et ses alliages sont des matériaux très utilisés en raison de leurs applications dans plusieurs domaines industriels tels que l'automobile, le génie civil, la chimie, la construction navale, le secteur pétrolier, et bien d'autres [1]. Cependant, les solutions acides sont couramment employées pour des tâches telles que le détartrage des métaux, le nettoyage des chaudières et des échangeurs de chaleur, l'application d'acides dans les puits de pétrole durant le processus d'extraction et bien plus encore [2,3]. Ces solutions ont le potentiel de provoquer des processus de corrosion dangereux pour les surfaces métalliques, engendrant ainsi d'importantes pertes économiques. En conséquence, la protection de ces métaux contre la corrosion dans divers environnements est devenue une priorité majeure pour de nombreux secteurs industriels. Dans cette optique, la recherche et l'application de nouveaux inhibiteurs de corrosion efficaces sont devenues des impératifs.

Depuis ces quarante dernières années, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est de plus en plus fréquente [4]. Les inhibiteurs organiques contenant les groupements fonctionnels tels que: $-NH$, $-N = N-$, $-C = N-$, $-CHO$, $R-OH$, des liaisons insaturées et/ou des hétéroatomes comme O, P, N et S... sont fréquemment reconnus comme des inhibiteurs efficaces dans la protection contre la corrosion en milieu acide [5-9]. Ainsi les composés organiques hétérocycles ont des propriétés inhibitrices à faire l'objet de plusieurs travaux [10-13]. L'inhibition de la corrosion de l'acier doux et d'autres métaux par des composés aromatiques de type benzodiazépines a fait l'objet de plusieurs travaux [10, 14-20] et imidazoles [21-24]. Ces composés se sont révélés être d'efficaces inhibiteurs de corrosion pour l'acier en milieu acide chlorhydrique (HCl) 1M. L'efficacité inhibitrice importante de ces composés a orienté nos travaux vers l'étude de leurs mécanismes d'inhibition, car seule la connaissance de ces derniers peut permettre l'utilisation la plus rentable de ces produits et l'optimisation de composés encore plus performants.

Dans ce travail, nous avons cherché à protéger l'acier au carbone (AC) dans un milieu contenant une solution d'HCl de concentration 1M en utilisant des inhibiteurs organiques contenant des hétéroatomes. Notre choix est basé sur l'utilisation de deux séries, l'une à base de dérivés benzodiazépines et la seconde à base de dérivés d'imidazoles. Afin de mener à bien cette étude, différentes méthodes et techniques ont été utilisées : Techniques électrochimiques

telles que la courbe de polarisation stationnaire et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), analyses par le microscope électronique à balayage (MEB), analyses par spectroscopie UV-visible et les méthodes de la chimie théorique telle que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation par la dynamique moléculaire (SDM) qui nous ont permis de faire une corrélation entre l'activité anticorrosion et la structure moléculaire, ainsi que l'estimation du mécanisme d'interaction entre les molécules inhibitrices et la surface métallique.

Pour mettre en place cette démarche, et dans le souci de donner une présentation claire à notre travail, nous avons adopté la structure suivante :

- **Le premier chapitre** se focalise sur une étude bibliographique, présentera les généralités sur la corrosion et ses mécanismes d'inhibition. Nous présenterons aussi les différentes techniques d'évaluation de la corrosion ainsi que les méthodes de chimie quantique. Nous terminerons par une revue de bibliographie sur l'inhibition de la corrosion des aciers par dérivés benzodiazépines et imidazoles en milieux acides.
- Dans le **deuxième chapitre**, nous exposerons une description détaillée de l'ensemble des méthodes et techniques expérimentales utilisées et théoriques mises en œuvre dans cette étude ainsi qu'une mise au point des conditions d'essais.
- **Le troisième et le quatrième chapitre** présentera les résultats issus d'une étude de l'impact de l'addition de composés organiques de type « benzodiazépine » « imidazole » sur le comportement électrochimique d'un acier au carbone au milieu acide chlorhydrique (HCl) 1M. Cette étude est effectuée en utilisant une combinaison de techniques électrochimiques stationnaires et transitoires, la caractérisation de la surface pour SEM et UV-Visible et également via une étude de la réactivité par la méthode DFT et la simulation dynamique moléculaire.

Afin de clarifier et synthétiser l'ensemble des résultats accumulés lors de la préparation de cette thèse, Une conclusion générale, incluant quelques perspectives, sera finalement développée en fin de manuscrit.

Références

- [1] M. Behzadnasab, S.M. Mirabedini, K. Kabiri, S. jamalii, Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO_2 nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 89-98.
- [2] Y. G. Avdeev, Y.I. Kuznetsov, A. K. Buryak, Inhibition of steel corrosion by unsaturated aldehydes in solutions of mineral acids, *Corros. Sci.* 69 (2013) 50-60.
- [3] P.B. Raja, A.K. Qureshi, A.A. Rahim, H. Osman, K. Awang, Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media, *Corros. Sci.* 69 (2013) 292-301.
- [4] S. Tu, X. Jiang, L. Zhou, H. Wang, X. Jiang, Synthesis of N-alkyl-4-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromides and their corrosion inhibition activities on X70 steel in 5 M HCl, *Corros. Sci.* 65 (2012) 13-25.
- [5] S. Issaadi, T. Douadi, S. Chafaa, Adsorption and inhibitive properties of a new heterocyclic furan Schiff base on corrosion of copper in HCl 1 M: experimental and theoretical investigation, *Appl. Surf. Sci.* 316 (2014) 582-589.
- [6] 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, *Corros. Sci.* 53 (2011) 1484-1488.
- [7] 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, *Corros. Sci.* 88 (2014) 234-245.
- [8] R. Yıldız, A. Döner, T. Doğan, İ. Dehri, Experimental studies of 2-pyridinecarbonitrile as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 82 (2014) 125-132.
- [9] Q. Zhang and Y. Hua, Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1881-1887.
- [10] I. El Ouali, B. Hammouti, A. Aouniti, Y. Ramli, M. Azougagh, E. Essassi, M. Bouachrine, Thermodynamic characterisation of steel corrosion in HCl in the presence of 2-phenylthieno (3, 2-b) quinoxaline, *J. Mater. Environ. Sci.* 1 (2010) 1-8.
- [11] A. Zarrouk, A. Dafali, B. Hammouti, H. Zarrok, S. Boukhris, M. Zertoubi, Synthesis, characterization and comparative study of functionalized quinoxaline derivatives

- towards corrosion of copper in nitric acid medium, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5 (2010) 46-55.
- [12] R. Rmili, H. Elmsellem, M. Ramdani, B. El Mahi, Z. Ghazi, A. Chetouani, A. Aouniti, B. Hammouti, Composition of Piper Nigrum L. Essential Oils Extracted by Classical Hydrodistillation and Microwave-assisted Hydrodistillation and Inhibitory Effect on the Corrosion of mild steel in hydrochloric acid, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 2646-2657.
- [13] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3033-3041.
- [14] V.R. Votaw, R. Geyer, M.M. Rieselbach, R.K. McHugh, The epidemiology of benzodiazepine misuse: a systematic review, *Drug Alcohol Depend.* 200 (2019) 95-114.
- [15] A. Jose, R.K. Tareque, M. Mortensen, R. Legay, S.J. Coles, G.J. Tizzard, B. W. Greenland, T. G. Smart Mark, C. Bagley, J. Spencer, Synthesis and biological evaluation of benzodiazepines containing a pentafluorosulfanyl group, *Tetrahedron* 85 (2021) 132020.
- [16] G.A. Archer, L.H. Sternbach, Chemistry of benzodiazepines, *Chem. Rev.* 68(6) (1968) 747-784.
- [17] R.A. Kusanur, M. Ghate, M.V. Kulkarni, Synthesis of spiro [indolo-1, 5-benzodiazepines] from 3- acetyl coumarins for use as antianxiety agents, *J. Chem. Sci.* 116 (2010) 265-270.
- [18] S. Kumar, D. Sharma, P. Yadav, M. Yadav, Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition effect of synthesized organic compounds on N80 steel in hydrochloric acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (39) (2013) 14019-14029.
- [19] N. Benzbiria, S. Echihi, M.E. Belghiti, A. Thoume, A. Elmakssoudi, A. Zarrouk, M. Zertoubi, M. Azzi, Novel synthesized benzodiazepine as efficient corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solution, *Mater. Today Proc.* 37 (2021) 3932-3939.
- [20] T. Laabaissi, M. Rbaa, F. Benhiba, Z. Rouifi, U.P. Kumar, F. Bentiss, H. Oudda, B. Lakhri, I. Warad, A. Zarrouk, Insight into the corrosion inhibition of new benzodiazepine derivatives as highly efficient inhibitors for mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical study, *Colloids Surf., A* 629 (2021) 127428.

- [21] M. Ouakki, M. Galai, M. Cherkaoui, Imidazole derivatives as efficient and potential class of corrosion inhibitors for metals and alloys in aqueous electrolytes: A review, *J. Mol. Liq.* 345 (2022) 117815.
- [22] M. EL Faydy, M. Rbaa, L. Lakhrissi, B. Lakhrissi, I. Warad, I.B. Obot, A. Zarrouk, Corrosion protection of carbon steel by two newly synthesized benzimidazol-2-ones substituted 8-hydroxyquinoline derivatives in 1 M HCl: Experimental and theoretical study, *Surf. Interfaces* 14 (2019) 222-237.
- [23] M. Oubaaqa, M. Rbaa, M. Ouakki, R. Idouhli, M. Maatallah, A. Jarid, I. Warad, A.S. Abousalem, B. Lakhrissi, A. Zarrouk, M. Ebn Touhami, Novel triphenyl imidazole based on 8-hydroxyquinoline as corrosion inhibitor for mild steel in molar hydrochloric acid: experimental and theoretical investigations, *J. Appl. Electrochem.* 52 (2022) 413-433.
- [24] K. Jrajri, F. Benhiba, M. Oubaaqa, Z.S. Safi, A. Zaroual, M. El Moudane, I. Warad, D.R. Bazanov, N.A. Lozinskaya, A. Bellaouchou, A. Zarrouk, Electrochemical, surface and theoretical investigations of a new tri-tolyl imidazole designed for corrosion inhibition of carbon steel in normal hydrochloric acid medium, *Inorg. Chem. Commun.* 157 (2023) 111309.

Chapitre I : Généralités et Synthèse Bibliographique

Introduction

Actuellement, la problématique de la corrosion revêt une importance considérable. Elle impacte divers secteurs, allant de la technologie des circuits intégrés à la construction de ponts en béton armé. Les matériaux métalliques, notamment les aciers largement utilisés dans la construction sont particulièrement susceptibles de se corroder dans des environnements humides, immergés dans de l'eau douce ou salée, enterrés dans le sol ou en présence de solutions plus ou moins agressives. Dans les pays industrialisés, les pertes économiques représentent généralement entre 1 et 4 % de leur PNB, les répercussions de la corrosion sur l'économie et l'environnement sont de vives préoccupations [1, 2].

Les études économiques menées démontrent la possibilité de réduire d'au moins 40% les dommages imputés à la corrosion. Cela serait réalisable grâce à une meilleure compréhension des processus de corrosion et à l'application de moyens de protection adéquats. En ce sens, le développement industriel au Maroc et sa situation géographique spécifique font que les problèmes de corrosion et de sa protection prennent de plus en plus d'importance. Pour cette raison, la maîtrise du processus de corrosion réduit les coûts d'entretien et optimiser les circonstances de sécurité du personnel.

L'utilisation répandue d'inhibiteurs pour atténuer l'agressivité de l'environnement trouve une application étendue dans divers secteurs industriels, notamment dans le détartrage, le décapage, les puits de pétrole et les circuits fermés. Ce processus, facile à mettre en œuvre, est souvent économiquement avantageux. Les inhibiteurs de corrosion représentent une approche novatrice pour lutter contre la corrosion des métaux. L'innovation réside que le traitement anticorrosion n'est pas effectué directement sur le métal, mais plutôt à travers le milieu corrosif.

I. Généralités sur la corrosion

La dégradation d'un métal par une réaction chimique ou électrochimique avec son environnement est connue sous le nom de corrosion. [3]. Plusieurs processus peuvent entraîner le phénomène de corrosion. Dans notre cas on va s'intéresser à la corrosion électrochimique, caractérisée par une réaction impliquant à la fois des espèces chimiques et des charges électriques. C'est à la fois un transfert d'électrons et une réaction chimique. Puisque notre métal est en attaque avec un milieu corrosif (acide chlorhydrique) qui a utilisé comme un agent de décapage et de nettoyage des chaînes d'installations industrielles et par conséquent provoque des pertes graves, coûteuses et parfois dangereuses [4] . Parmi ces facteurs qui affecte Le processus de La corrosion dans ce milieu (la nature et la composition

du matériau, les caractéristiques chimiques, l'environnement, sa température, etc...) Ces éléments interviennent de manière complexe plutôt qu'individuelle, formant des relations interdépendantes.

De nombreuses réactions électrochimiques se produisent sur la surface du métal, impliquant notamment les protons H^+ dans la formation d'oxydes en milieux aqueux. La stabilité d'un métal dans l'eau dépend ainsi du pH et du potentiel de l'électrode. Ces relations sont généralement représentées par des diagrammes potentiel-pH, également appelés diagrammes de Pourbaix. [5]. La vitesse de corrosion d'un métal est mesurée par la densité du courant i_{corr} . Il y a alors établissement d'un potentiel mixte de corrosion E_{corr} , qui est intermédiaire aux potentiels d'équilibre des systèmes mis en jeu. D'autre part, en première approximation, on peut considérer que tous les points du substrat corrodé sont au même potentiel E_c . Le potentiel de corrosion est défini comme le potentiel où les réactions anodique et cathodique se produisent simultanément, tel que $I_a = -I_c$, et il n'est pas intrinsèquement caractéristique du métal. La nature, la concentration et la température du réactif déterminent sa valeur expérimentale. Bien que cette grandeur soit complexe, elle fournit des informations utiles sur le fonctionnement des piles électrochimiques qui interviennent dans l'établissement d'un phénomène de corrosion. Cependant, plusieurs travaux ont été effectués pour étudier le processus de la corrosion de fer en différents milieux. En effet, Tour et coll. [6] ont étudié la corrosion et l'entartrage du fer en milieu simulé de refroidissements. Ils ont montré que ce métal a subi trois problèmes de corrosion, entartrage et encrassements biologiques. En outre, D'autres recherches ont été menées en milieu acide, mettant en évidence que la vitesse de corrosion est influencée par la composition chimique de l'acier doux et la concentration de l'HCl [7]. La corrosion de l'acier doux par HCl [8], H_2SO_4 [9] et H_3PO_4 [10] a été l'objet de plusieurs études. Des mesures électrochimiques combinées à des recherches théoriques. En effet, l'anion de l'acide utilisé détermine la vitesse de corrosion.

1.1. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

1.1.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, lorsqu'elle est introduite à une concentration faible dans un environnement corrosif, retarde ou bloque le processus de corrosion d'un métal en contact avec ce milieu » [11].

I.1.2. Propriétés et les mécanismes d'action

Un inhibiteur de corrosion doit maintenir les propriétés physico-chimiques du métal tout en réduisant sa vitesse de corrosion. Il doit rester stable en présence d'autres éléments de l'environnement et ne pas perturber la stabilité des espèces existantes. La stabilité à la température d'utilisation et l'efficacité à faible concentration déterminent la reconnaissance d'un inhibiteur. Il peut être employé pour une protection à long terme, essentielle pour la surveillance continue du dispositif, ou plus fréquemment pour une protection temporaire. Cette dernière s'applique lorsqu'une pièce est particulièrement vulnérable à la corrosion, telle que pendant le stockage, le décapage, le nettoyage, ou lorsqu'elle est soumise à des processus d'usinage intensifs tels que le perçage, le taraudage, le forage ou le filetage.[12]

➤ Mécanisme d'action électrochimique

Les inhibiteurs peuvent être classés en inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes en fonction du mécanisme d'action électrochimique.

Inhibiteurs anodiques : Ils favorisent la formation d'une couche de barrière passive à la surface du métal. En bloquant les sites anodiques, où se produit l'oxydation du métal, cette couche perturbe les réactions électrochimiques. De plus, un inhibiteur anodique réduit la densité du courant partiel anodique, ce qui entraîne un anoblissement du potentiel.

Inhibiteurs cathodiques : Ces inhibiteurs agissent en ralentissant la réaction cathodique, que ce soit en réduisant l'oxygène dans un milieu neutre aéré ou en réduisant le proton H^+ dans un milieu acide. Ils réduisent la densité du courant partiel cathodique et déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs négatives.

Inhibiteurs mixtes : Ces inhibiteurs affectent les processus cathodiques et anodiques à la fois. Ils ont un effet limité sur le potentiel de corrosion tout en réduisant la vitesse des deux réactions partielles.

➤ Mécanismes d'action interfaciale

Il est possible d'expliquer l'adsorption des composés organiques en utilisant principalement deux types d'interaction : l'adsorption (physique ou chimique).

❖ Adsorption physique ou physisorption

La physisorption, est un processus au cours duquel des molécules (inhibiteur) ou des atomes d'une substance (l'adsorbant) sont attirés et retenus à la surface d'une autre substance solide (métal) ou liquide (l'adsorbant). Cette interaction est principalement gouvernée par des

forces de Van der Waals, qui sont des forces d'attraction faibles résultant de fluctuations temporaires des charges électriques.

Lorsque leurs potentiels sont identiques par rapport à leurs potentiels de charge nulle respectifs, une molécule organique peut présenter un comportement d'adsorption similaire sur deux métaux de natures différentes en termes d'interaction électrostatique. Les ions halogénures peuvent adsorber les cations inhibiteurs de manière coopérative ou concurrente. Les cations organiques se lient à la surface du métal qui est déjà recouverte d'un film d'ions halogènes adsorbés en cas d'adsorption coopérative. Cependant, lors de l'adsorption concurrentielle, les molécules d'eau adsorbées sont déplacées par le composé organique, qui les remplace par les ions halogènes. De plus, l'adsorption physique est un processus relativement rapide, indépendant de la température et caractérisé par une faible énergie d'adsorption[13].

❖ Adsorption chimique

La chimisorption consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire d'une molécule et la surface métallique, ce qui entraîne la formation de liaisons chimiques plus stables basées sur des énergies de liaison plus importantes que l'adsorption physique. Les molécules inhibitrices telles que l'Oxygène, l'Azote, le Soufre, le Phosphore et d'autres sont principalement constituées de doubles liaisons non appariées qui ont une élevée électronégativité. L'adsorption chimique modifie considérablement la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. L'adsorption chimique est fréquemment un processus irréversible. [14]. De plus, il s'agit d'un processus lent, dépendant de la température et avec une énergie d'activation élevée.

I.1.3. Influence de la concentration d'inhibiteur

L'une des trois isothermes classiques suivantes, Temkin, Frumkin et Langmuir, est fréquemment utilisée pour exprimer les variations de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur.

I.1.3.1. Isotherme de Langmuir

Conformément à l'isotherme de Langmuir, l'inhibiteur provoque la formation d'une monocouche d'adsorption à la surface recouverte, représentée par θ , tandis que la fraction non recouverte ($1 - \theta$) réagit avec l'acide de manière similaire à une situation sans inhibiteur [3].

Le rapport ($\theta / 1 - \theta$) est corrélé à la concentration par l'équation de Langmuir.

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

Où K_{ads} est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, C_{inh} est la concentration, θ est le taux de recouvrement.

Le modèle de Langmuir estime la présence d'un nombre déterminé de sites à la surface, chaque site ayant la capacité d'adsorber une seule particule. En outre, en ignorant les interactions entre les particules adsorbées, l'énergie d'adsorption reste constante. [15].

I.1.3.2. Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est représentée comme une fonction linéaire du taux de recouvrement (θ) dans le modèle de Temkin, tandis que les constantes de vitesse chimique varient en fonction de θ . Des interactions attractives ou répulsives peuvent survenir entre les espèces adsorbées à la surface[3]. Selon Temkin, l'énergie libre standard d'adsorption décroît avec l'augmentation du taux de recouvrement, et cette variation peut être exprimée par la relation (2) :

$$\Delta G_{\theta} = \Delta G_0 - f \times R \times \theta \quad (I.2)$$

ΔG_{θ} Pour $\theta > 0$, ΔG_0 pour $\theta = 0$

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \left(\frac{1+bc}{1+\exp(-f)} \right) \quad (I.3)$$

Où b est une constante et f est un paramètre d'énergie définie par l'équation suivante :

$$f = \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G_{\theta})}{d\theta} \quad (I.4)$$

Si f est grand, il existe un domaine de valeur de c pour lesquels $bc \gg 1$, l'équation devient alors :

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(bc) \quad (I.5)$$

I.1.3.3. Isotherme de Frumkin

Ce modèle, élaborée par une approche statistique, prend en considération les interactions entre les molécules adsorbées. Elle se caractérise par la relation suivante [8]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-f \times \theta) = K \times C \quad (I.6)$$

Où La constante d'équilibre d'adsorption est représentée par K , et f est un paramètre énergétique.

Les interactions moléculaires au sein de la couche d'adsorption et le niveau d'hétérogénéité de la surface ont un impact sur ce modèle isotherme. La relation suivante relie la constante K à l'énergie d'adsorption:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (I.7)$$

Les isothermes de Langmuir et de Temkin sont considérées comme des cas distincts de l'isotherme de Frumkin. Les résultats sont, respectivement, $f = 0$ et $f \gg 0$.

1.2. Revue bibliographique sur l'inhibition de la corrosion d'acier par des composés organiques de type : benzodiazépines et imidazoles

Les inhibiteurs les plus connus sont des composés organiques, en particulier ceux comportant des groupes fonctionnels électronégatifs (contenant des hétéroatomes) et des électrons (II) issus d'une double ou triple liaison conjuguée. Ces composés exercent un effet inhibiteur sur la corrosion du fer et des aciers en milieu acide. Ils sont principalement utilisés dans des procédés industriels tels que le décapage, le détartrage et le nettoyage à l'acide. [16-18].

Les inhibiteurs en milieu acide nécessitent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'adsorber, créant ainsi une couche protectrice qui empêche les agents corrosifs de réagir avec la surface métallique dans un environnement agressif, comme les groupes organiques (N, amine, S et OH). Les paramètres tels que la taille, l'orientation et la forme de la molécule ont un impact significatif sur l'efficacité de l'inhibition de la corrosion [19]. Des recherches sur l'utilisation de composés chimiques organiques pour l'inhibition et le contrôle de la corrosion ont été menées par de nombreux chercheurs dans le but d'établir des alternatives puissantes et efficaces aux dérivés inorganiques classiques. Ils ont donné une très bonne efficacité inhibitrice en milieux acides, car ils ont changé facilement des électrons avec le métal à protéger. Parmi les molécules hétérocycliques inhibitrices les plus utilisées sont les benzodiazépines, diazépines et l'imidazole. Les composés organiques chimiques dérivés de la benzodiazépine et l'imidazoles possédant une large activité biologique [20] .

Ces dérivés font l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs potentielles d'activités biologiques telles qu'antimicrobiennes [21], anti-inflammatoires [22], anti tumorales [23] et anticancéreuses [24]. Nous allons brièvement présenter des recherches récentes, mettant l'accent sur le domaine de la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide, notamment avec

l'utilisation de composés hétérocycliques comprenant des noyaux benzodiazépines et imidazoles.

I.2.1. Les inhibiteurs à base de benzodiazépines

Une benzodiazépine (parfois familièrement « benzo », souvent abrégée « BZD ») est une drogue psychoactive dont la structure chimique de noyau est la fusion d'un anneau de benzène et d'un anneau de diazépine. La première benzodiazépine, le chlórdiazépoxide (Librium), a été découvert accidentellement par Leo Sternbach en 1955, et mis à disposition en 1960 par Hoffmann-La Roche, qui commercialise également le diazépam (Valium) depuis 1963 [25,26].

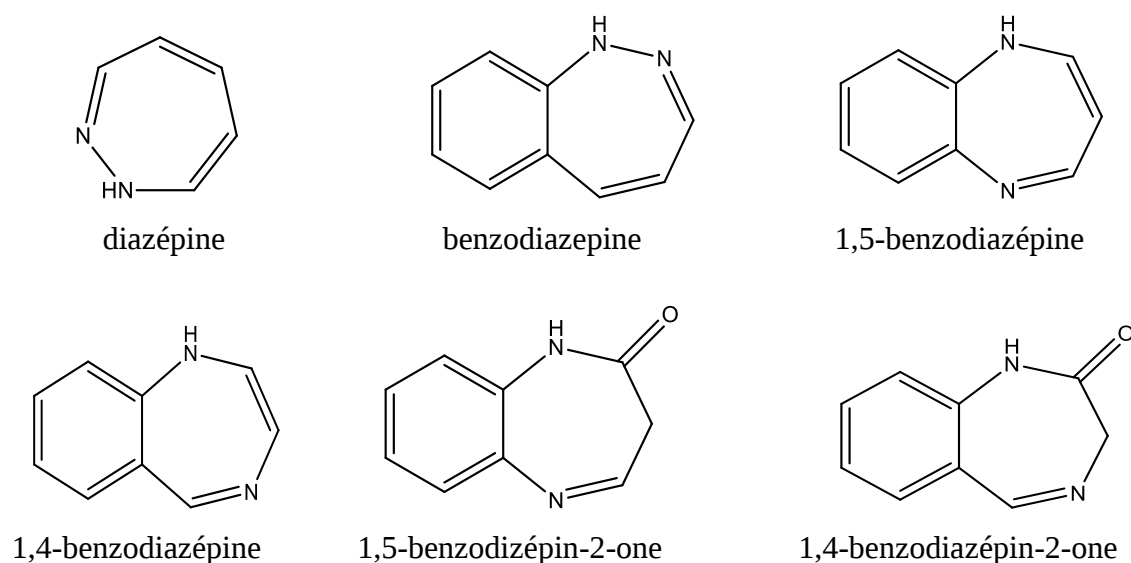


Figure I.1: Dérivés des Benzodiazépine.

Les benzodiazépines forment une classe importante d'hétérocycles pharmacologiques et sont considérées comme des échafaudages « privilégiés » dans la chimie médicinale[27]. Le composé 1,5-Benzodiazépine et ses dérivés appartiennent à cette famille. Ils ont récemment attiré l'attention en présentant un large éventail de facteurs pharmacologiques et activités[28], à savoir l'activité anti-inflammatoire, anticonvulsivant, anti-anxiété, Sédatifs, antidépresseurs et hypnotiques[28,29]. Deux exemples typiques : la clozapine et l'olanzapine qui sont tous deux des médicaments pour le traitement de la schizophrénie[30]. Les benzodiazépines sont également signalées comme anti-inflammatoire, antivirale, anticancéreuse, antimicrobienne et anti Alzheimer.

Le noyau benzodiazépine peut produire diverses activités biologiques. La chimie de la 1,5-benzodiazépine et de ses dérivés a été étudiée de façon approfondie et les structures chimiques ont été modifiées de différentes manières et testées pour leurs activités biologiques.

Comme cité précédemment, certains dérivés de la benzodiazépine ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux dans différents milieux [31,34,35] et ont présenté des résultats très satisfaisants. En raison d'une telle large gamme d'application, il y a eu un grand intérêt de développer de nouveaux dérivés de benzodiazépine et les tester pour leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier en présence d'un milieu HCl 1 M.

Parmi les recherches les plus répandues, nous allons brièvement décrire des travaux se concentrant principalement sur le domaine de la protection contre la corrosion de l'acier et du fer en milieu acide, utilisant des molécules organiques:

Une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, le (OPBz) (voir Figure I.2), a été synthétisée par les chercheurs Laabaissi et coll [32]. Son efficacité en tant qu'inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu phosphorique 2 M a été examinée sur une plage de température de 30 à 60 °C à l'aide de techniques électrochimiques. Les courbes de PPD ont révélé que l'OPBz agit en tant qu'inhibiteur mixte. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'élévation de la concentration et diminue avec la température. L'abaissement de l'énergie libre d'adsorption indique que le composé testé subit une adsorption chimique à la surface métallique.

Ces auteurs ont montré aussi que la température n'influence pas sur le pouvoir inhibiteur de ce composé. Ainsi, la technique spectroscopique d'analyse de surface (MEB) confirme l'adsorption d'un film protecteur à la surface de l'électrode.

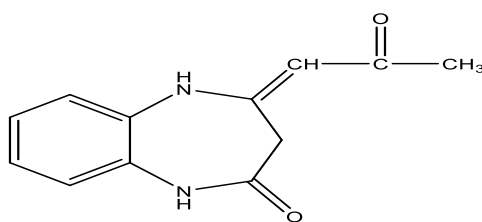


Figure I.2: Structure moléculaire du composé OPBz.

L'influence du (BZD=2O) et du (BZD=2S) (figure I.3) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu HCl (1M) a été étudiée par Niouri et coll. [33]. Les résultats obtenus montrent que ces deux composés sont de bons inhibiteurs. La performance d'inhibition de BZD=2S est meilleure que BZD = 2O en raison de la présence d'hétéroatome de soufre

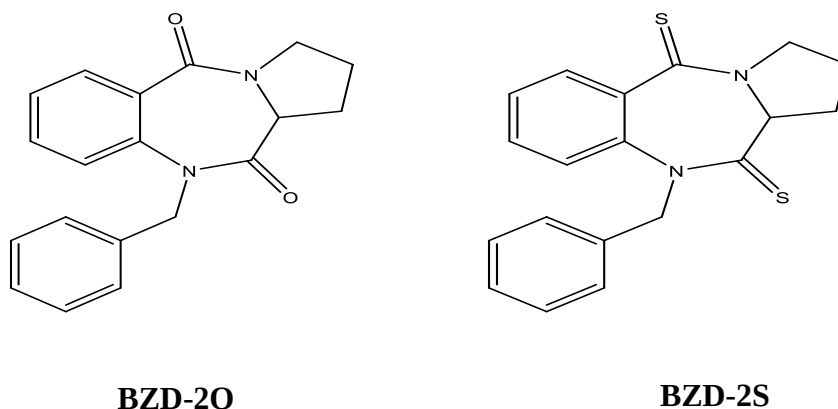


Figure I.3: Structure moléculaire des composés BZD-2O et BZD-2S.

La même équipe a mené une étude similaire, mais en utilisant de nouvelles molécules de benzodiazépine, à savoir :

Le (BZD1), le (BZD2) et le (BZD3) (Figure I.4) [34].

Ces auteurs ont montré que ces molécules étaient des inhibiteurs efficaces sans altérer le processus de corrosion. La capacité double couche diminue tandis que la résistance au transfert de charge augmente proportionnellement à la concentration de l'inhibiteur. Les trois méthodes utilisées ont confirmé que l'efficacité inhibitrice augmentait avec la concentration. L'efficacité inhibitrice a augmenté avec la concentration et a été confirmée par les trois techniques utilisées. BZD3 a montré de meilleures propriétés de protection même à des températures relativement plus élevées. Le BZD3 a été adsorbé à la surface de l'acier doux conformément à l'isotherme de Langmuir. L'analyse de l'énergie libre standard d'adsorption indique que le mécanisme d'adsorption du BZD3, étudié dans une solution de HCl 1 M sur la surface de l'acier doux, implique deux types d'interaction : la chimisorption et la physisorption, avec une prédominance de la chimisorption

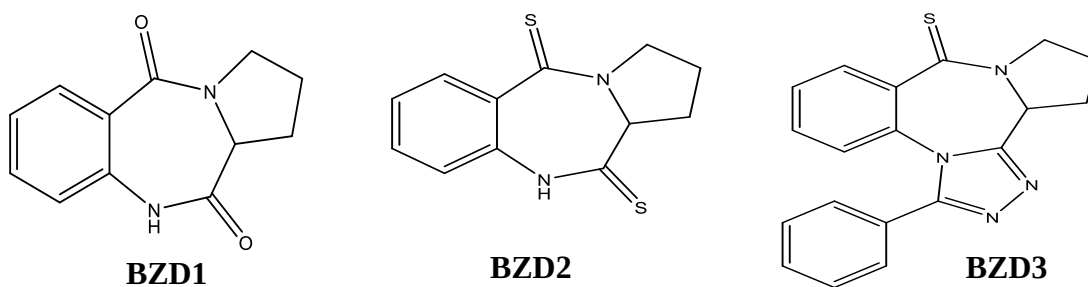


Figure I.4: Structure moléculaire des composés BZD1, BZD2 et BZD3.

Il est important de souligner que plusieurs d'autres travaux ont étudié en détail des centaines de composés autant qu'inhibiteurs organiques de corrosion et ceci dans différents milieux (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 ...)[34,35].

Al Garadi et coll. [36] ont examiné l'effet inhibiteur d'un composé à base de benzodiazépine dans le milieu HCl 1M pour l'acier au carbone. Les résultats indiquent l'addition de 4-phenyl-decahydro-1H-1,5-benzodiazépin-2-one (Figure I.5) dans le milieu corrosif réduit le taux de corrosion et augmente l'efficacité d'inhibition. Les mesures électrochimiques, qu'elles soient stationnaires ou transitoires, indiquent que les composés étudiés agissent principalement en tant qu'inhibiteurs mixtes, l'adsorption des molécules suit l'isotherme de Langmuir et l'existence des hétéroatomes comme l'oxygène, le soufre et l'azote, dans les molécules facilite l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

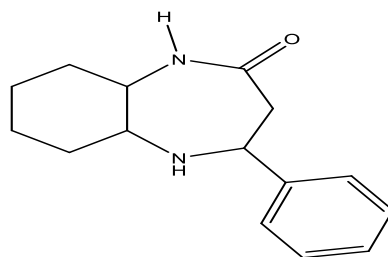


Figure I.5: Structure moléculaire du composé POBZ.

I.2.2. Les inhibiteurs à base d'imidazole

Le noyau Imidazole a été découvert par Debus dans l'année 1859 la réaction de l'glyoxal avec l'ammoniac [37]. Invention de " L'imidazole " par le chimiste allemand Arthur Rudolf Hantzsch (1857 – 1935) a été en 1887 [38].

Les imidazoles sont des composés hétérocycliques couramment utilisés qui ont une caractéristique significative dans divers domaine médical [39]. Trois atomes de carbone et deux atomes d'azote en positions 1 et 3 constituent le cycle planaire à cinq chaînons de l'imidazole (voir Figure I.6). Il a la capacité d'établir une liaison métal-carbone via son atome de carbone, et de nombreux complexes contenant cette liaison ont été synthétisés [40].

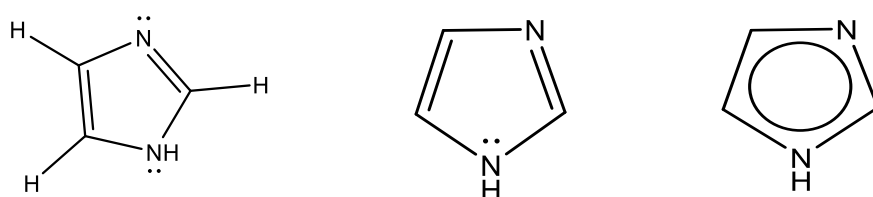


Figure I.6: Structure chimique du motif imidazole.

Les imidazoles et leurs dérivés associés sont utilisés dans plusieurs domaines tels que la corrosion ou en tant que solvants ioniques à des fins spécifiques (voir Figure I.7). Par exemple, le 2-méthylimidazole ou le benzimidazole est employé en tant qu'inhibiteur de corrosion acide pour l'acier et l'acier au carbone. Le benzimidazole montre une efficacité supérieure à 84% dans un milieu H_2SO_4 , tandis que le 1-méthylimidazole agit comme un accélérateur de la corrosion de l'acier dans le même milieu. En outre, le 4-méthylimidazol-5-carbaldéhyde a montré une efficacité inhibitrice accrue dans un milieu HCl 5N pour le fer [41].

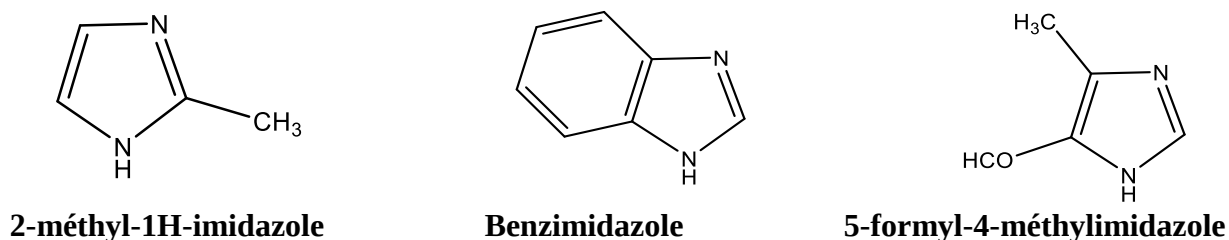


Figure I.7: Les dérivées d'imidazole qui utilise dans la corrosion ou comme solvant ioniques à tâches spécifiques.

Parmi les recherches récentes les plus notables, nous allons brièvement présenter des travaux axés sur la protection de l'acier et du fer contre la corrosion en milieu acide par l'utilisation des composés organiques :

Lgaz et coll. [42] ont étudié l'effet de quelques dérivés des benzimidazoles, le 2-Chlorobenzimidazole (ClBD), le 2-Bromo-1H-benzimidazole (BrBD), le 2-(2-Pyridyl)benzimidazole (PBD) (Figure I.8), sur l'inhibition de l'acier en milieu HCl (1M) par l'utilisation des techniques de la perte de masse, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ils ont montré que la variation de l'efficacité inhibitrice dépend du type et de la nature des substituants dans les molécules étudiées. L'étude comparative révèle que le PBD est le meilleur inhibiteur utilisé. Les courbes de polarisation prouvent les composés testés sont des inhibiteurs de type mixtes. La valeur de la constante d'équilibre d'adsorption suggère que ces dérivés sont fortement adsorbés sur la surface métallique selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

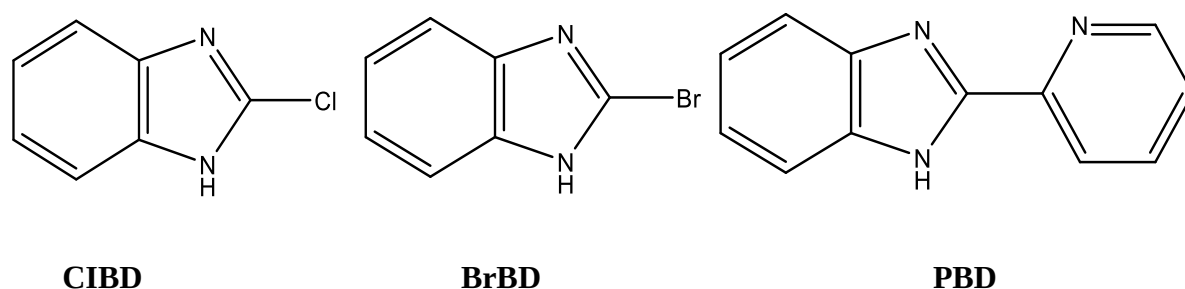


Figure I.8: Structures moléculaires des composés ClBD, BrBD, PBD.

L'effet de l'inhibition d'un nouveau composé d'imidazole, le (HDIPIQ) (voir Figure I.8), sur la corrosion de l'AC dans une solution HCl 1 M, a été étudié par Oubaaqa et ses collaborateurs en 2022. Cette étude a été réalisée sur une plage de température s'étendant de 25 à 60 °C, en utilisant diverses techniques notamment la perte de masse, les courbes de PPD, et la SIE [43].

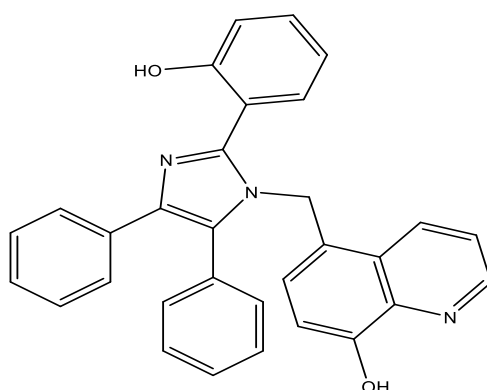


Figure I.9: Structure moléculaire de HDiPIQ.

Ces auteurs montrent que la concentration augmente avec l'efficacité inhibitrice, d'où l'adsorption sur la surface de métal suit l'isotherme de Langmuir. Ils ont montré aussi que la température n'influence pas sur le pouvoir inhibiteur de ce composé. Ainsi, la technique spectroscopique d'analyse de surface (MEB) confirme l'adsorption d'un tel film, cela renforce l'idée que l'inhibiteur étudié a un effet positif, en créant une couche protectrice sur la surface de l'électrode.

Zhang et ses collaborateurs [44]. Ont examiné l'effet inhibiteur de plusieurs composés, à savoir le (PBI), le (BI) et la (Py) (voir Figure I.10), sur la corrosion de l'acier dans un milieu HCl 1M. Pour ce faire, ils ont utilisé la perte de masse et des techniques électrochimiques dans le cadre de leur étude. Les résultats indiquent que le composé 2-(4-pyridyl)-benzimidazole a

présenté une efficacité inhibitrice plus notable, atteignant environ 90,8% pour une concentration de 2×10^{-3} M.

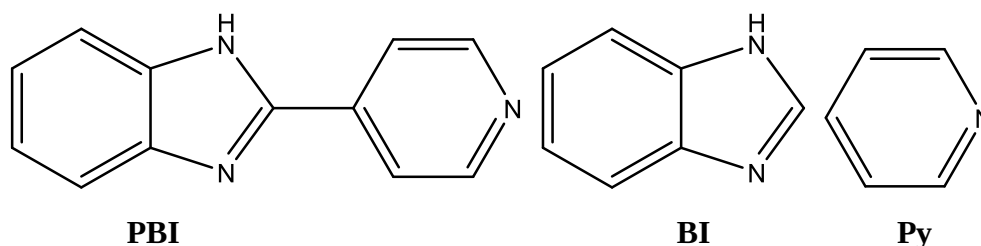


Figure I.10: Structure moléculaire des composés PBI, BI et Py.

Popova et ses collaborateurs [45]. ont étudié le pouvoir inhibiteur de cinq azoles à savoir l'indole (I), (BI), (BNS), (BTA) et (BTD) (Figure I.11) sur la corrosion de l'acier dans HCl 1M en utilisant la perte de poids et les courbes de polarisation. Les propriétés d'inhibition trouvées dépendent à la fois de la concentration et de la structure moléculaire des composés. L'adsorption de BI et BNS est décrite par l'isotherme d'adsorption de Frumkin, tandis que les molécules BTA et I suivent l'isotherme de Langmuir.

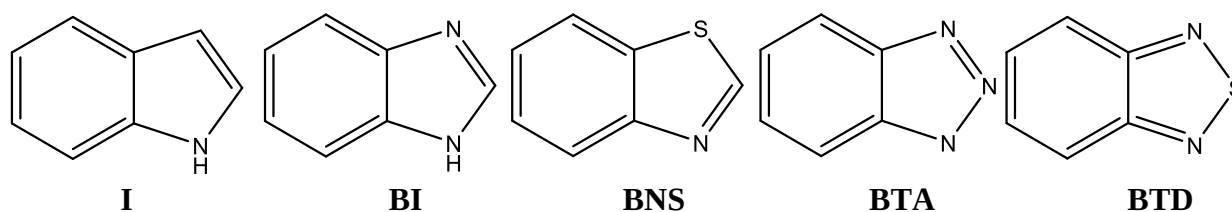


Figure I.11: Structure moléculaire des composés I, BI, BNS, BTA et BTD

Saady et ses collaborateurs [46]. ont étudié l'efficacité inhibitrice des dérivés d'imidazopyridine, notamment le (SB9a) et le (SB14a), sur la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M à l'aide de techniques électrochimiques. Leurs résultats indiquent que l'efficacité inhibitrice des composés étudiés augmente avec la concentration en inhibiteur, et que le 2-SH-BI présente le meilleur pouvoir inhibiteur dans le milieu 1M HCl. Ces composés présentent un caractère d'inhibition mixte.

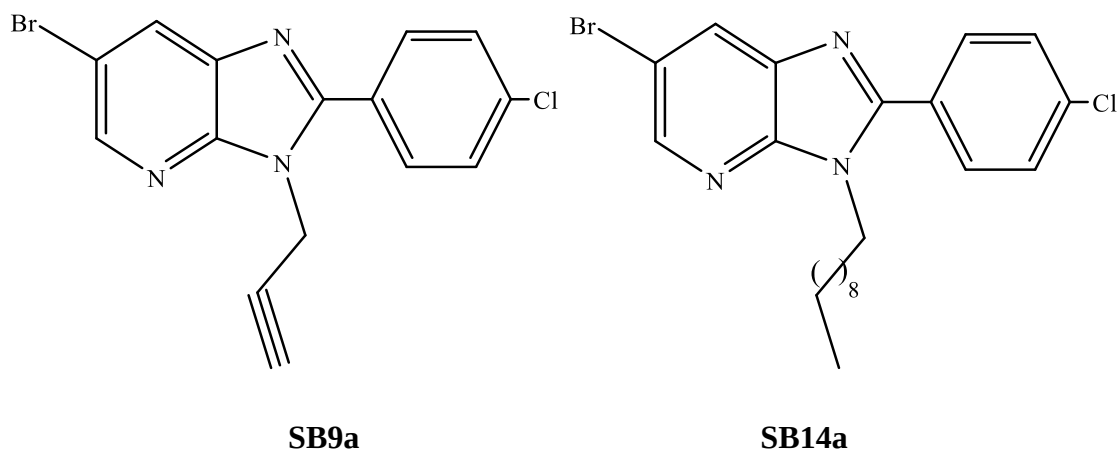


Figure I.12: Structure moléculaire des composés SB9a, SB14a.

II. Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion sont un moyen relativement récent de protéger les métaux et les alliages contre la corrosion. Cette méthode est unique car le traitement anticorrosion agit à travers le milieu corrosif plutôt que sur le métal lui-même. Les molécules inhibitrices peuvent agir de différentes manières, ce qui entraîne des performances d'inhibition différentes en fonction du matériau et du milieu étudié. Cela s'applique particulièrement à la protection des alliages ferreux.

Ce chapitre nous a offert l'opportunité de réaliser une revue bibliographique en lien avec notre recherche. Puis l'estimation de divers problèmes rencontrés dans l'utilisation des milieux agressifs. Par la suite, nous avons poursuivi avec des rappels bibliographiques sur les moyens de lutter contre la corrosion, en mettant particulièrement l'accent sur l'utilisation des inhibiteurs organiques.

Cette synthèse bibliographique nous permet d'orienter le travail de cette thèse vers l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un AC par de nouveaux inhibiteurs organiques hétérocycliques dans le milieu HCl 1M.

Le choix de ce sujet de recherche est justifié à plusieurs égards :

- En premier lieu, il représente une contribution additionnelle aux travaux déjà effectués au sein de notre laboratoire.
- Il s'intéresse aux problèmes de corrosion, et à trouver des inhibiteurs afin d'assurer une protection durable contre ces fléaux. Ces inhibiteurs doivent être non toxiques et peu onéreux.

- Enfin, cette recherche offre la possibilité de mettre en pratique les résultats expérimentaux dans des applications industrielles.

Afin de réaliser ce travail, nous nous sommes servis des méthodes expérimentales et théoriques, à savoir :

- ↪ Les techniques électrochimiques stationnaire et transitoire,
- ↪ Les analyses de surfaces,
- ↪ La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- ↪ La simulation Dynamique Moléculaire (SDM)

Références

- [1] R. Latanision, "Current and projected impact of corrosion science and engineering," *Mater.perform*, 26 (1987) 9-16.
- [2] H. H. Uhlig, "Corrosion trails, passing scenery and distant views," *Corros. Sci*, 21 (1981) 159-176.
- [3] D. Landolt, "Corrosion et chimie de surface des métaux, Alden," ed: Oxford, 1993.
- [4] L. Ruan, Z. Zhang, X. Huang, Y. Lyu, Y. Wen, W. Shang, and L. Wu, "Evaluation of Corrosion Inhibition of Two Schiff Bases Self-Assembled Films on Carbon Steel in 0.5 M HCl," *Int. J. Electrochem. Sci*, 12 (2017) 103-115.
- [5] M. Pourbaix, "Atlas D'équilibres É lectrochimiques, Ed. Gauthier-Villars, Paris," *Francia*, (1963) 1-644.
- [6] R. Touir, N. Dkhireche, M. E. Touhami, M. Sfaira, O. Senhaji, J. Robin, B. Boutevin, and M. Cherkaoui, "Study of phosphonate addition and hydrodynamic conditions on ordinary steel corrosion inhibition in simulated cooling water," *Mater. Chem. Phys.*, 122, (2010) 1-9.
- [7] Y. El Kacimi, R. Touir, K. Alaoui, S. Kaya, A. S. Abousalem, M. Ouakki, and M. E. Touhami, "Anti-corrosion properties of 2-phenyl-4 (3H)-quinazolinone-substituted compounds: electrochemical, quantum chemical, Monte Carlo, and molecular dynamic simulation investigation," *J.Bio.Tribo-Corros*, 6 (2020) 1-25.
- [8] A. Tazouti, M. Galai, R. Touir, M. E. Touhami, A. Zarrouk, Y. Ramli, M. Saraçoğlu, S. Kaya, F. Kandemirli, and C. Kaya, "Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1.0 M HCl by three new quinoxalinone derivatives," *J. Mol. Liq.*, 221 (2016) 815-832.
- [9] M.Djellab, H.Bentrah, A. Chala, H. Taoui, Kherief .S, Bouamra .B " Synergistic effect of iodide ions and bark resin of *Schinus molle* for the corrosion inhibition of API5L X70 pipeline steel in H₂SO₄ B. *Mater. Corros.*, 71 (2020) 1276–1288
- [10] S. Kertit, K. Bekkouch, and B. Hammouti, "Inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu H₃PO₄ 2M par des composés organiques de type «tetrazole»," *Revue de métallurgie*, 95 (1998) 251-257.
- [11] E. Norman, "NACE Glossary of Corrosion Terms," *Materials Protection*, 4 (1965) 79.

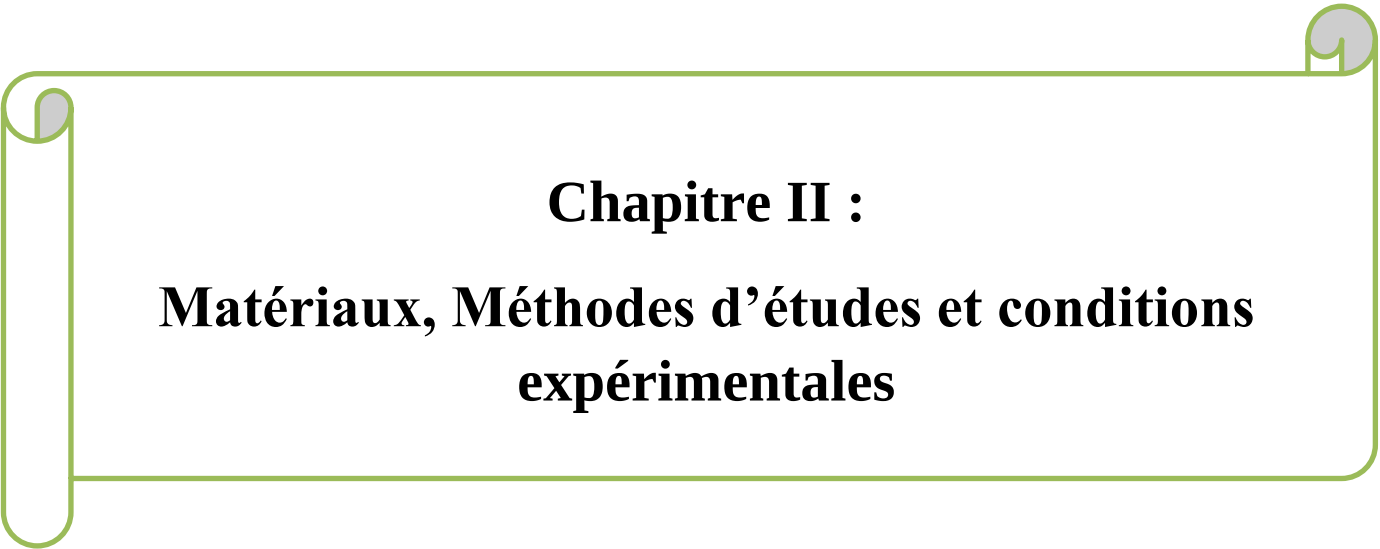
- [12] A. Fiala, "Synthèses et caractérisations de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leurs effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition. Application à la protection du cuivre en milieux acides, Thèse de Doctorat (2007).
- [13] A. Khadraoui, "Extraction et pouvoir bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-a-vis de la corrosion acide de l'acier," Thèse de Doctorat (2014) 131.
- [14] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, and E. E. Ebenso, "Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review," *J.Mol.Liq*, vol. 256, (2018) 565-573.
- [15] M. Rbaa, N. Errahmany, Y. El Kacimi, M. Galai, M. El Faydy, Y. Lakhrissi, and B. Lakhrissi, "Chemical and electrochemical studies of novel quinazolinone derivatives based on 8-hydroxyquinoline as corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M HCl solution," *Anal. Bioanal .Electrochem*, 10 (2018) 1328-1354.
- [16] M. Yadav, D. Behera, S. Kumar, P. Yadav, Experimental and Quantum Chemical Studies on Corrosion Inhibition Performance of Thiazolidinedione Derivatives for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, *Chem. Eng. Commun.* 202 (2015) 303–315.
- [17] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, 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.* 90 (2015) 572–584.
- [18] L. Fragoza-Mar, O. Olivares-Xometl, M.A. Domínguez-Aguilar, E.A. Flores, P. Arellanes-Lozada, F. Jiménez-Cruz, Corrosion inhibitor activity of 1,3-diketone malonates for mild steel in aqueous hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 61 (2012) 171–184.
- [19] S.A. Umoren, M.M. Solomon, Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A Review, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 246–273.
- [20] **a)** Demberelnyamba, D. Kim, K. S. Choi, S. Park, S. Y. Lee, H. Kim, C. J. Yoo, I. D. Synthesis and antimicrobial properties of imidazolium and pyrrolidinium salts. *J. Bioorganic. Medicinal. Chemistry.* 12, 853-857, 2004. **b)** Y. Shen, J. Han, X. Sun, X. Wang, J. Chen, H. Deng, M. Shao, H. Shi, H. Zhang, W. Cao, Facile synthesis of both perfluoroalkyl and phosphonate groups substituted trans-1,5-benzodiazepine and its derivatives via a one-pot catalyst-free process, *Tetrahedron.* 71 (2015) 4053–4060.

- [21] **a)** Gupta, P. Hameed, S. Jain, R. Ring-substituted imidazoles as a new class of antituberculosis agents. *European. J. Med. Chem.* 39 (2004) 805-814,. **b)** Zhang, S.L.; Chang, J. J.; Damu, G.L.V.; Fang, B.; Zhou, X. D. ; Geng, R.X. ; Zhou. C.H. Synthesis and bioactive evaluation of novel hybrids of metronidazole and berberine as new type of antimicrobial agents and their transportation behavior by human serum albumin, *Bioorg. Med. Chem.* 23 (2013) 1008 ., **c)** Y. Özkay, Y. Tunali, H. Karaca, İ. Işıkdag, Antimicrobial activity and a SAR study of some novel benzimidazole derivatives bearing hydrazone moiety, *Eur. J. Med. Chem.* 45 (2010) 3293–3298.
- [22] **a)** Zampieri, D. Mamolo, M, G. Vio, L. Banfi, E. Scialino, G. Fermeglia, M. Ferrone .M, Pricl, S. Synthesis, antifungal and antimycobacterial activities of new bis-imidazole derivatives, and prediction of their binding to P45014DM by molecular docking and MM/PBSA method. *J. Bioorg. Med. Chem.* 15 (2007) 7444-7458,. **b)** Puratchikody, A. Doble, M. Antinociceptive and anti-inflammatory activities and QSAR studies on 2-substituted-4,5-diphenyl-1H-imidazoles. *J. Bioorg. Med. Chem.* 15 (2007) 1083-1090,. **c)** S.-G. Huang, H.-F. Mao, S.-F. Zhou, J.-P. Zou, W. Zhang, Recyclable gallium(III) triflate-catalyzed [4+3] cycloaddition for synthesis of 2,4-disubstituted-3H-benzo[b][1,4]diazepines, (2013).
- [23] **a)** Ansari, K, F. Lal, C. Synthesis and evaluation of some new benzimidazole derivatives as potential antimicrobial agents. *European. J. Medicinal. Chemistry.* 44, 2294-2299, 2009. **b)** Galal, S, A. Abdelsamie, A, S. Rodriguez, M, L. Kerwin, S, M. El Diwani, H, I. Synthesis and studying the antitumor activity of novel 5-(2-methylbenzimidazol-5 yl)1,3,4-oxadiazole-2(3H) -thiones. *European. J. Chem.* 1 (2010) 67-72.
- [24] **a)** N.S. Miller, M.S. Gold, Benzodiazepines: Advances in Alcohol & Substance Abuse. 8 (1990) 67–84. **b)** Khodarahmia, G, A. Chen, P, Y. Hakimelahand, G, H. Chern, J, W. Iranian. *J. Pharmaceutical Research.* 4, 43-56, 2005. **b)** Shalini, K.; Sharma, PK.; Kumar, N. Imidazole and its biological activities: A review, *Chem Sinica.* 1 (2010) 36-47.
- [25] I.L. Martin, The benzodiazepines and their receptors: 25 years of progress, *Neuropharmacology.* 26 (1987) 957–970.
- [26] R. Dantzer, Behavioral effects of benzodiazepines: A review, *Biobehav. Rev.* 1 (1977) 71–86.

- [27] N.S. Miller, M.S. Gold, Benzodiazepines; Adv. Alcohol Subst. Abuse. 8 (1990) 67–84.
- [28] Y. Shen, J. Han, X. Sun, X. Wang, J. Chen, H. Deng, M. Shao, H. Shi, H. Zhang, W. Cao, Facile synthesis of both perfluoroalkyl and phosphonate groups substituted trans-1,5-benzodiazepine and its derivatives via a one-pot catalyst-free process, Tetrahedron. 71 (2015) 4053–4060.
- [29] S.-G. Huang, H.-F. Mao, S.-F. Zhou, J.-P. Zou, W. Zhang, Recyclable gallium(III) triflate-catalyzed [4+3] cycloaddition for synthesis of 2,4-disubstituted-3H-benzo[b][1,4]diazepines, 2013.
- [30] A. Leyva-Pérez, J.R. Cabrero-Antonino, A. Corma, Bifunctional solid catalysts for chemoselective hydrogenation–cyclisation–amination cascade reactions of relevance for the synthesis of pharmaceuticals, Tetrahedron. 66 (2010) 8203–8209.
- [31] M. Sikine, H. Elmsellem, Y.K. Rodi, Y. Kadmi, M. Belghiti, H. Steli, Experimental , Monte Carlo simulation and quantum chemical analysis of 1 , 5-di (prop-2-ynyl) - benzodiazepine-2 , 4-dione as new corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution, 8 (2017) 116–133.
- [32] T. Laabaissi, M. Bouassiria, H. Oudda, H. Zarrok, A. Zarrouk, A. Elmidaoui, L. Lakhrissi, B. Lakhrissi, E.M. Essassi, R. Touri, Adsorption and corrosion inhibition effect of benzodiazepine derivative on carbon steel in 2.0 M H₃PO₄ medium, Env. Sci. 7 (2016) 1538–1548.
- [33] W. Niouri, B. Zerga, M. Sfaira, M. Taleb, B. Hammouti, M. Ebn Touhami, S.S. Al-Deyab, H. Benzeid, E.M. Essassi, V. Raba, –Morocco, Substitution Effect of two Oxygen Atoms by Sulphur Atoms in New Synthesized Benzodiazepine Molecules towards Mild Steel Corrosion Inhibition in Hydrochloric Acid, Int J Electrochem Sci. 7 (2012) 10190–10204.
- [34] W. Niouri, B. Zerga, M. Sfaira, M. Taleb, M. Ebn Touhami, B. Hammouti, M. Mcharfi, S.S. Al-Deyab, H. Benzeid, E.M. Essassi, Electrochemical and Chemical Studies of some Benzodiazepine Molecules as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M HCl, Int J Electrochem Sci. 9 (2014) 8283–8298.
- [35] W. Al Garadi , K. Jrajri , M. El Faydy, F. Benhiba , L. El Ghayati, N.K. Sebbar, E.M. Essassi , I. Warad , A. Guenbour , A. Bellaouchou , C. Jama , A. Alsalmé , A. Zarrouk , 4-phenyl-decahydro-1H-1,5-benzodiazepin-2-one as novel and effective

- corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution: A combined experimental and empirical studies J. Indian Chem. Soc..99 (2022) 100742
- [36] T. Sasikala, K. Parameswari, S. Chitra, A. Kiruthika, Synthesis and corrosion inhibition study of benzodiazepines on mild steel in sulphuric acid medium, Measurement. 101 (2017) 175–182.
- [37] Debus, H. Liebigs.Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal, J. Anal. Chem. 107, 199, (1858).
- [38] Manocha, P. Wakode, SR. Kaur, A. Anand, K. Kumar, H. A review: Imidazole synthesis and its biological activities. International. J. Pharm. Sci. Res.. 1, (2016) 12-16,.
- [39] K.Shalini, P.S,Kumar, N.Kum.ar. Imidazole and its biological activities: A review. Der Chemica Sinica, 1 (3) : (2010) 36-47.
- [40] Bouchouit, M. Préparation, caractérisation et application des complexes à base d'hétérocycles azotés : dérivés d'imidazole et de benzimidazole. Thèse de doctorat 3ème Cycle universités Constantine 1 (2017) 4.
- [41] Bentiss, F. Traisnel, M. Lagrenée, M. Influence of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole on corrosion inhibition of mild steel in acidic media. J. Appl Electrochem. (2001) 31-41.
- [42] H. Lgaz, R. Salghi, S. Jodeh, Corrosion inhibition potentiality of some benzimidazole derivatives for mild steel in hydrochloric acid : Electrochemical and weight loss studies, Int J Corros Scale Inhib. 5 (2016) 347–359.
- [43] M. Oubaaqa, M. Rbaa, M. Ouakki, R. Idouhli, M. Maatallah, A. Jarid, I. Warad, A.S. Abousalem, B. Lakhrissi, A. Zarrouk, M. Ebn Touhami, Novel triphenyl imidazole based on 8-hydroxyquinoline as corrosion inhibitor for mild steel in molar hydrochloric acid: experimental and theoretical investigations, J. Appl. Electrochem. 52 (2022) 413–433.
- [44] A. Zarrouk, H. Zarrok, Y. Ramli, M. Bouachrine, B. Hammouti, A. Sahibed-dine, F. Bentiss, Inhibitive properties, adsorption and theoretical study of 3,7-dimethyl-1-(prop-2-yn-1-yl)quinoxalin-2(1H)-one as efficient corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution, J. Mol. Liq. 222 (2016) 239–252.

- [45] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 61 (2012) 1–9.
- [46] A. Popova, M. Christov, A. Zwetanova, Effect of the molecular structure on the inhibitor properties of azoles on mild steel corrosion in 1M hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2131–2143.
- [47] A. Saady , Z. Rais , F. Benhiba , R. Salim , K. Ismaily Alaoui , N. Arrousse , F. Elhajjaji , M. Taleb , K. Jarmoni , Y. Kandri Rodi , I. Warad , A. Zarrouk. Chemical, electrochemical, quantum, and surface analysis evaluation on the inhibition performance of novel imidazo[4,5-b] pyridine derivatives against mild steel corrosion ,*Corros. Sci.* 189, 15 (2021) 109621



Chapitre II : Matériaux, Méthodes d'études et conditions expérimentales

Introduction

Plusieurs méthodes et techniques expérimentales utilisées pour déterminer la nature des mécanismes et la vitesse impliquée dans l'attaque des métaux. Cela est dû à la complexité de la corrosion.

Ce chapitre vise à présenter la littérature les méthodes expérimentales électrochimiques et analytiques utilisées dans les descriptions des matériaux, des électrolytes et des assemblages permettant de réparer dans un premier temps une approche qui assure de bons résultats reproductibles.

Les techniques électrochimiques sont présentées tour à tour, pour mettre en évidence leur intérêt pour l'étude des inhibiteurs. Tandis que les techniques d'analyse de surface peuvent souvent fournir des résultats subsidiaires à ceux obtenus par les techniques électrochimiques. Aussi, de décrire la description des dispositifs expérimentaux utilisés vise à établir une méthodologie assurant une bonne reproductibilité optimale des résultats. Une approche quantique a été réalisée ainsi afin d'établir un lien entre les facteurs quantiques et le taux d'inhibition de chaque molécule.

I. Matériau

Les métaux ferreux sont des matériaux couramment utilisés dans une variété de secteurs industriels, allant de la construction aux emballages alimentaires, en passant par de nombreux autres domaines [1]. La plupart des outils usinés couramment sont constitués en grande partie de métaux ferreux, ces derniers sont exposés à divers facteurs agressifs, les rendant vulnérables à la corrosion (comme l'échauffement en température, l'hydrodynamique, ...).

L'acier au carbone utilisé dans ce travail est un acier désigné par la norme européenne C35 E acier au carbone et par la spécification US: SAE 1038. La composition de ce matériau est représentée dans le tableau II.1.

Tableau II. 1: Composition chimique de matériau C35E étudié.

Elément	C	Si	Mn	S	Cr	Ti	Ni	Co	Cu	Fe
Teneur en %	0,370	0,230	0,680	0,016	0,077	0,011	0,059	0,009	0,160	Balance

Avant chaque essai, l'acier est soumis à un prétraitement consistant à polir la surface de matériau à l'aide d'un papier sablé de granulométrie de plus en plus fine pour assurer la fiabilité et la reproductibilité des résultats (Grade : 400-600-1200-1500). Le polissage

s'effectue sur un disque rotatif à l'aide d'un appareil de polissage de modèle Brot (Fig. II.1). Les échantillons polis sont nettoyés à l'eau distillée, dégraissés sous ultrasons dans l'éthanol et asséchés sous flux d'air. Ce traitement mécanique permet d'obtenir une très bonne reproductibilité des expériences.



Figure II.1: Appareil de polissage manuel vitesse en variable de 100 à 700 tours/min.

II. Milieu d'étude

II.1. Electrolyte

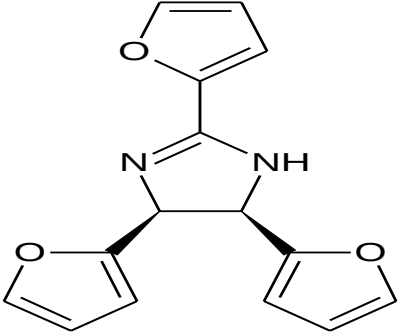
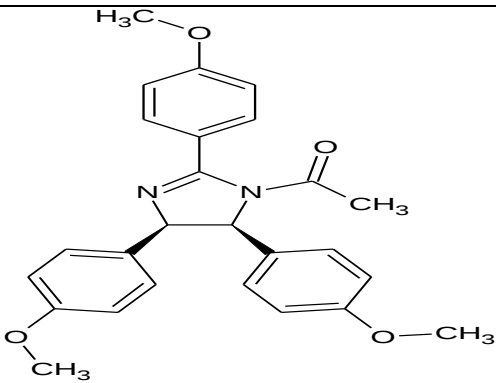
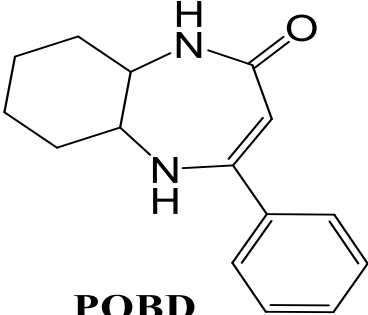
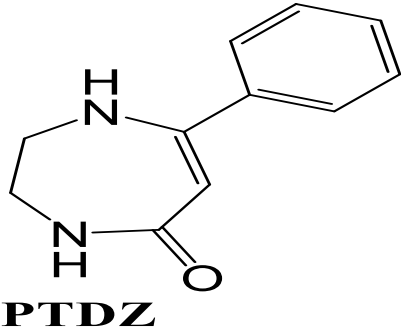
L'acide chlorhydrique est un produit chimique largement utilisé dans l'industrie. Ses principales applications comprennent le décapage chimique de l'acier, l'acidification des puits de pétrole, la production alimentaire, la production de CaCl_2 et le traitement du minerai. Pour simuler un environnement corrosif, la solution (HCl) 1 M a été préparée à partir d'une solution commerciale d'HCl (37 %) avec de l'eau bidistillée..

La gamme de concentrations des inhibiteurs étudiés s'étend de 10^{-6} M à 10^{-3} M.

II.2. Inhibiteurs de corrosion

Le but de notre étude était de tester des inhibiteurs de corrosion organiques synthétiques. L'utilisation d'inhibiteurs pour le contrôle de la corrosion et des alliages exposés à des milieux agressifs a été approuvée. Les composés organiques étudiés étaient des catégories « imidazole » qu'ont été synthétisés au Laboratoire de Chimie, Université Lomonosov Moscow, Russie et « benzodiazépine » qu'ont été synthétisés au Laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique, à la FSR, Maroc. Les structures moléculaires de ces composés ont été rassemblées dans le tab. II.2.

Tableau II.1: Noms, structures chimiques et abréviations des composés étudiés.

Série	Abréviations	Structures moléculaires	Noms
I. Dérivés imidazole	TFMI		(4S,5R)-2,4,5-tri(furan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazole
	TOIE		1-((4R,5S)-2,4,5-tris(4-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)ethan-1-one
II. Dérivés benzodiazépines	POBD		4-phényl-1,5,5a,6,7,8,9,9a-octahydro-2H-benzo[b][1,4]diazépine-2-one
	PTDZ		7-phényl-1,2,3,4-tétrahydro-5H-1,4-diazépine-5-one

III. Techniques expérimentales

III.1. Techniques d'étude électrochimiques

Les tests électrochimiques fournissent des informations intéressantes sur la vitesse du processus de corrosion et le mécanisme d'action des inhibiteurs lors de la mesure. Vous pouvez également accéder aux valeurs des paramètres physiques, tels que le courant de corrosion, le taux de suppression, la capacité à double couche et la résistance de transfert de charge qui représentent l'état du système. Ces méthodes, largement décrites dans la référence [2,3], divisées en deux catégories différentes : les méthodes non stationnaires et stationnaires instationnaires.

III.1.1 Technique électrochimique stationnaire : Courbes de polarisation

Cette technique implique l'application d'une variation linéaire de potentiel E entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, tout en enregistrant la variation de la densité de courant I circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode : $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ fournit des informations pour fournir la théorie globale de la vitesse de réaction de l'électrode à l'interface électrochimique (Transfert de charge, Transfert de masse et l'adsorption des germes sur l'électrode, etc.).

Après qu'un certain temps se soit écoulé pour atteindre d'équilibre, l'électrode de travail atteint un potentiel pour la solution appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Une courbe de polarisation pour le mode de potentiel dynamique peut être obtenue en appliquant différents potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode de référence à l'aide d'un potentiostat et en mesurant le courant produit dans le circuit entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Les paramètres électrochimiques du métal en contact avec l'électrolyte peuvent être extraits en enregistrant la courbe de polarisation (potentiel et courant de corrosion, courant de passivation, gradient de passivation, etc.) et fournit des informations sur la dissolution du métal ainsi que sur son processus de passivation, notamment la présence d'oxydes et la piqûration.

En fonction de la cinétique de la réaction, on peut observer trois types de courbes de polarisation:

- Transfert de charge pure ou cinétique d'activation.
- Transport de matière ou cinétique de diffusion pure.
- Cinétique mixte (diffusion + activation).

Méthode de Tafel

Pour les mesures électrochimiques nous avons utilisé la technique potentiodynamique, et la cellule utilisée est équipée de trois électrodes en verre pyrex classique avec une feuille de platine comme contre-électrode et une électrode standard au calomel (ECS) comme référence. L'électrode de travail est une électrode d'acier au carbone, qui a été coupé à partir de feuilles d'acier au carbone ayant une dimension (1 cm × 1cm × 0,1cm). Cette électrode a été soudée d'un côté à un fil de cuivre utilisé pour la connexion électrique. Les courbes intensités potentielles sont obtenues selon les techniques potentiodynamiques avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. a été utilisée, permettant ainsi de travailler dans des conditions quasi stationnaires et d'avoir une bonne reproductibilité des résultats. Avant le tracé des courbes, après un laps de temps suffisamment long, l'électrode de travail atteint un potentiel appelé potentiel libre ou au circuit ouvert. (E_{PCO}) [4, 5].

Les paramètres électrochimiques peuvent être obtenus expérimentalement en utilisant la méthode de Tafel, qui est partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer. La relation entre le courant de corrosion et la surtension d'une électrode η ($\eta = E - E_{corr}$) peut être établie à l'aide de cette méthode. L'équation fondamentale simplifiée de Butler-Volmer exprime cette relation. [4] :

$$i = i_a - i_c = i_{corr} \left(\exp \left(\frac{2,303}{b_a} \eta \right) - \exp \left(\frac{-2,303}{b_c} \eta \right) \right) \quad (II.1)$$

Où i_a et i_c représentent les densités de courant anodique, cathodique, i_{corr} le courant de corrosion, b_a et b_c sont les pentes de Tafel des réactions anodiques, cathodiques respectivement:

$$b_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha n F} \quad (II.2)$$

$$\text{et} \quad b_c = \frac{2,303 \times RT}{(1-\alpha) n F} \quad (II.3)$$

Le coefficient de transfert de charge est α , le nombre d'électrons qui ont été transférés dans la réaction électrochimique est n , la constante de Faraday est F , la constante des gaz parfaits est R , la température est T et la surtension de l'électrode est η .

Aux grandes surtensions anodiques (η_a) ou cathodiques (η_c) (en valeur absolue supérieure à 100 mV), l'un des courants anodiques et cathodiques de la relation de Butler-Volmer deviendra insignifiant. Le courant mesuré correspondra alors aux courants partiels d'anode ou de cathode. La Figure II.2 présente cette situation et montre la courbe de polarisation globale qui est produite en combinant les deux courbes de polarisation fondamentales (l'anode et la cathode non accessibles expérimentalement).

La relation entre la surtension d'électrode (η) et le logarithme de la densité de courant ($\log(i)$) mesurée est obtenue en simplifiant la relation de Butler-Volmer :

Cas d'une branche anodique : $\log i = a + \frac{\eta_a}{b_a}$ (II.4)

Cas d'une branche cathodique : $\log i = a + \frac{\eta_c}{b_c}$ (II.5)

Où "a" est une constante. L'application de la loi de Tafel au potentiel de corrosion permet d'obtenir les pentes des droites de Tafel, fournissant ainsi le courant de corrosion i_{corr} (Figure II. 3)

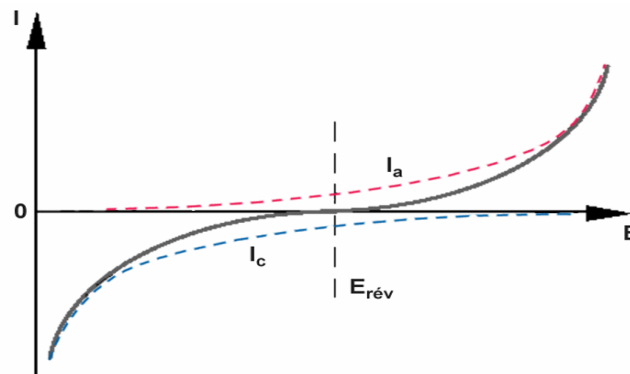


Figure II. 2 : Courbe Intensité-potentiel linéaire ; les courbes de polarisation partielles anodique et cathodique sont représentées en pointillés.

Au potentiel de corrosion $\eta = 0$, le courant $i = i_{\text{corr}}$ et la vitesse de corrosion :

$$v_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}}}{nFA} \quad (\text{II.6})$$

A : étant la surface de l'échantillon.

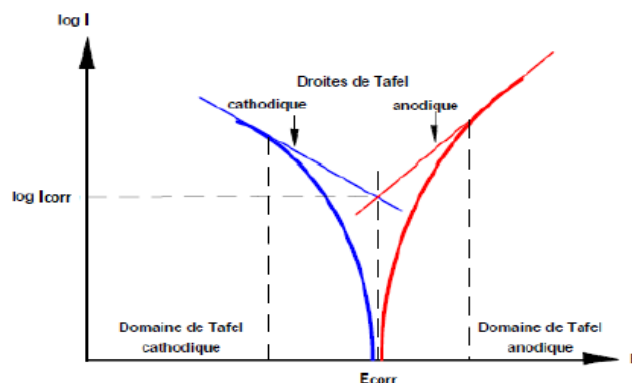


Figure II. 3 : Détermination de E_{corr} et I_{corr} par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel.

III.1.2. Méthode transitoire : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Cette technique non-stationnaire dite aussi transitoire implique l'étude de la réponse des systèmes électrochimiques à des perturbations, généralement un signal alternatif de faible amplitude. La réponse du courant est sinusoïdale, se superposant à un courant stationnaire, mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel. De manière inverse, un courant peut être appliqué et d'enregistrer un potentiel [6-8].

L'intérêt de cette technique est sa capacité à distinguer les phénomènes de réaction partielle se produisant à l'interface électrode/électrolyte. Des processus électrochimiques à grande vitesse (transfert de charges) sont nécessaires dans le domaine des hautes fréquences, et des processus à basse vitesse (transport de masse ou diffusion ou adsorption en solution) sont observés aux basses fréquences.

La SIE permet de mesurer avec précision le taux de corrosion même lorsque le métal est recouvert d'une couche protectrice, ainsi que le taux de suppression qui caractérise divers phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, corrosion par piqûres, etc.) et l'étude du mécanisme réactionnel à l'interface électrochimique.

La représentation en coordonnées cartésiennes des diagrammes d'impédance électrochimique $Z(\omega)$ existe sous formes de deux modes.

L'impédance inclinée à la fréquence de l'impulsion ω ou du plan complexe est trouvée dans le plan complexe de Nyquist. Contrairement aux électrochimistes, les corrosionnistes ont l'inverse de la partie imaginaire de l'impédance, $-Z_{\text{Im}}(\omega)$, en fonction de la partie réelle de l'impédance, $Z_{\text{Re}}(\omega)$. La figure II.4 montre comment obtenir le diagramme de Bode (module et phase) en traçant $\log Z(\omega)$ ou phase en fonction de $\log(\omega)$ ou $\log(f)$. Bien que ces deux techniques de représentation de l'impédance soient différentes, elles sont complémentaires.

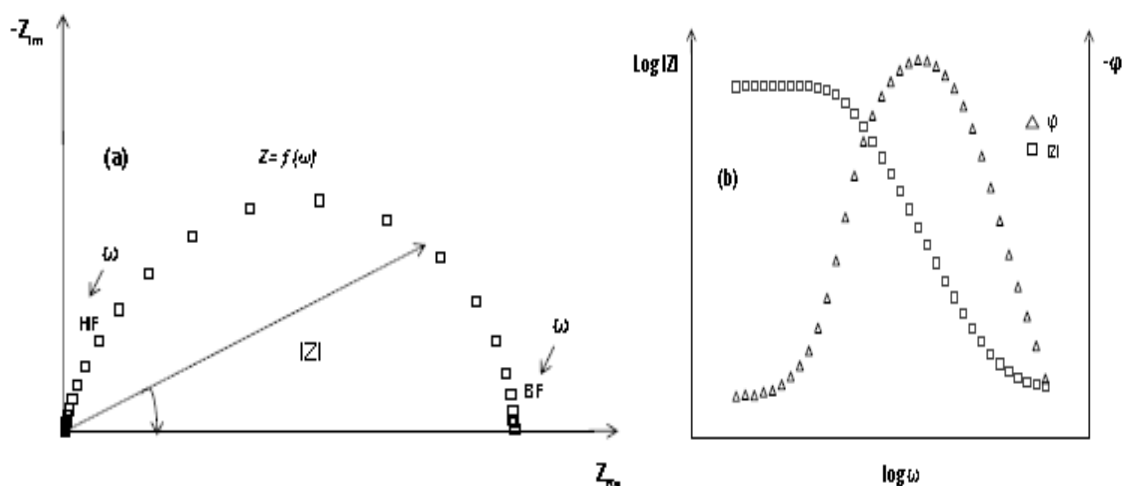


Figure II. 4 : Diagrammes de l'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist (a) et de Bode et Phase (b).

III.2. Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

La SIE est utilisée pour analyser le caractère d'un produit dans le contexte de la recherche sur les inhibiteurs de corrosion. Cependant, les phénomènes d'adsorption et de transfert de masse ne pas tenir compte dans le modèle de Randles mentionné précédemment. Un circuit électrique équivalent est nécessaire pour obtenir une représentation plus réaliste. Par exemple, lorsque l'adsorption simple est effectuée sur le substrat, le spectre d'impédance du plan de Nyquist présente une boucle capacitive plus ou moins aplatie, ce qui entraîne un déphasage connu sous le nom de "n" par rapport à l'axe réel.

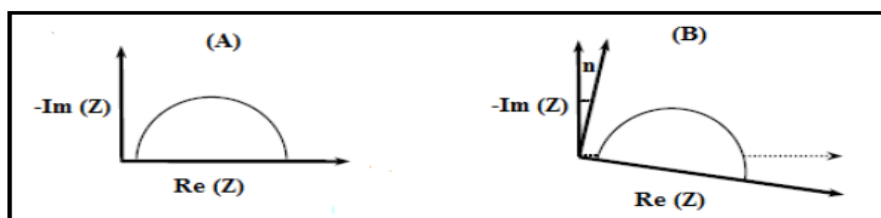


Figure II. 5: Déphasage observé au niveau du diagramme de Nyquist est le suivant :(A) le cas idéal ; (B) le spectre trouvé dans la majorité des cas pratiqués.

La plupart des études attribuent le déphasage à une dispersion de fréquence. Cette dispersion est due à la non-uniformité ou l'inhomogénéité de la surface de l'électrode (cette non-uniformité peut être causée par la formation de produits de corrosion, la rugosité de la surface, la présence d'impuretés, des altérations dans l'épaisseur ou la composition du film ou du revêtement sur la surface métallique, ou encore l'adsorption d'inhibiteurs). Induit la modification des substances de la surface active de l'électrode [9,10].

L'utilisation l'élément à phase constante CPE (Q, n), la non-uniformité de ces surfaces est prise en compte à l'aide des coefficients n (0 à 1). L'impédance de cet élément est exprimée par l'équation suivante:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q} (j\omega)^{-n} \quad (II.7)$$

La figure II.6, présente le schéma du circuit électrique équivalent qui symbolise de manière représentative le mécanisme d'adsorption.

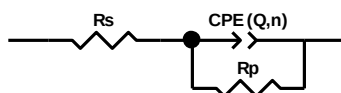


Figure II. 6: Circuit électrique équivalent proposé lors de l'adsorption d'un film inhibiteur à l'interface métal/électrolyte

Il est composé d'un élément à phase constante (CPE) qui prend en considération la non-uniformité en plus de la résistance de la solution (R_s) et de la résistance de polarisation (R_p) mentionnées précédemment.

Pour calculer la capacité de la double couche électrique en utilise la formule ci-dessous:

$$C_{dc} = (QR_p^{1-n})^{1/n} \quad (\text{II.8})$$

L'étape d'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat est signalée par une augmentation du diamètre de la boucle capacitive. En conséquence, la résistance de polarisation (R_p) augmente et la capacité de la double couche électrique (C_{dc}) diminue.

Dans le diagramme de Nyquist. La relation de Kramers-Kronig permet d'examiner expérimentalement la conformité et la qualité des mesures d'impédance résultantes. Cela permet d'associer les parties réelles et imaginaires du spectre d'impédance. Ces relations mettent en évidence de nombreux artefacts de mesure. L'utilisation de ces relations couplées à une méthode d'étude des structures d'erreurs, ces relations offrent l'opportunité d'analyser le spectre plus en détail.

III.3. Conditions expérimentales des essais électrochimiques

Le matériel expérimental utilisé était piloté par un Potentiostat (Radiomètre Analytical PGZ 100) et consistait en une cellule d'électrolyse reliée à un computer pour le stockage et l'analyse des données. Le logiciel VoltMaster 4.0 a été utilisé pour la gestion du dispositif expérimental. D'autres logiciels tels qu'Origin 6.0 et Zview 2.8 ont également été employés pour affiner les résultats expérimentaux.

Une cellule Pyrex à trois électrodes est utilisée pour mener des expériences électrochimiques. L'acier C35E d'une surface de 1 cm^2 sert d'électrode de travail (ET), le platine sert d'électrode auxiliaire et une électrode au calomel saturé ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}(\text{ECS})$) sert d'électrode de référence. La surface des électrodes doit être soigneusement traitée avant de tracer chaque courbe. Les électrodes sont maintenues 30 minutes sans corrosion, le potentiel est maintenu, la couche de passivation est stable et le potentiel de terminaison est constant.

La courbe intensité-potentiel est obtenue en mode potentiodynamique et le potentiel appliqué à l'échantillon évolue en continu à une vitesse de balayage de 0.5 mV/s. Cette vitesse a été choisie pour nous mettre dans un état semi-stationnaire. Ces courbes ont été enregistrées dans la gamme de potentiel entre -800 et 0 mV/ECS.

Le diagramme d'impédance électrochimique (SIE) a été obtenu à une fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz, en utilisant un potentiel de perturbation sinusoïdal de 10 mV. Les données expérimentales ont été soumises à un traitement et à une modélisation en utilisant le circuit équivalent proposé à l'aide du programme de ZView.

L'efficacité de l'inhibition a été calculée à l'aide de la relation suivante (II.9) :

$$\eta_{SIE} (\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (II.9)$$

Où R_p^0 et R_p sont les valeurs de résistance de polarisation sans et avec inhibiteur.

III.4. Méthodes d'analyse et de caractérisation de surface

Diverses méthodes sont appliquées pour étudier la topographie de surface et la structure cristalline des molécules. Certains d'entre eux, tels que les microscopes optiques et les microscopes électroniques à balayage figurent parmi les outils fréquemment utilisés, apportant des informations complémentaires qui peuvent contribuer à l'interprétation des résultats provenant des techniques électrochimiques.

III.4.1. Microscopie électronique à balayage

Le MEB est une méthode robuste et essentielle dans la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle offre la possibilité de visualiser des caractéristiques morphologiques avec un fort grossissement et une profondeur de champ étendue. Cette technique fonde sur l'interaction entre les électrons et le matériau, permettant l'acquisition d'images à haute résolution de la surface d'un échantillon. L'enregistrement de la surface de l'électrode et l'identification de sa composition chimique ont été réalisés à l'aide d'un microscope de module JEOL-JSM-IT-100 (Fig. II.7).

L'analyse MEB a été réalisée à la plateforme d'analyses chimiques et caractérisation, Université Mohammed V- Faculté des Sciences- Rabat".

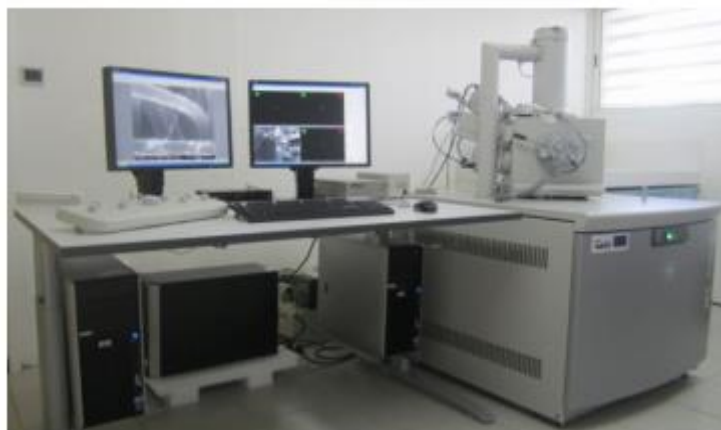


Figure II. 7: Le Microscope électronique à balayage.

Ce microscope capture des images de la surface à une résolution nanométrique, permettant de réaliser des microanalyses chimiques sur divers d'échantillons. Il a une résolution de 3 nm et un grossissement est compris entre 6x et 106x.

Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon et interagit avec le matériau (Fig. II.8). Cette interaction entre les électrons et la matière émet des particules et des radiations. L'acquisition des différents signaux émis par le détecteur approprié permet l'étude de la topographie de surface, de la structure fine et de la composition chimique.

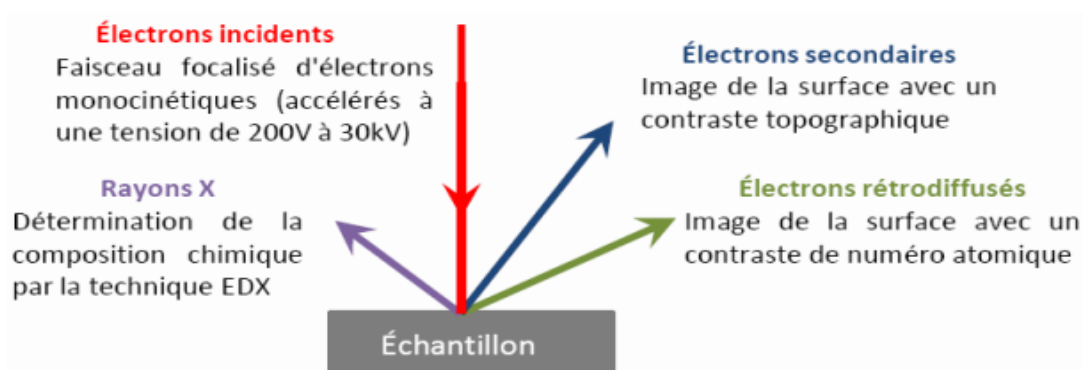


Figure II. 8: Illustration du principe physique sous-jacent de la microscopie électronique à balayage.

Des électrons secondaires sont émis depuis la surface du matériau (10 nm), et plus le relief est accentué, plus l'émission devient significative. Des images topographiquement contrastées peuvent être créées grâce à la détection d'électrons secondaires.

Les électrons rétrodiffusés, qui sont libérés lors de l'interaction électrons-matière, sont sensibles au nombre atomique des éléments de l'échantillon. Par conséquent, les éléments plus lourds seront plus lumineux, tandis que les éléments légers produiront moins d'électrons rétrodiffusés, ce qui les rend sombres sur l'image. Cette propriété permet d'obtenir des images avec un contraste de phases, facilitant la détermination du taux de couverture d'une phase par rapport à l'autre.

III.4.2. Spectroscopie UV- Visible

La spectroscopie UV-visible offre une approche qualitative pour recueillir des informations sur la nature des liaisons présentes dans un échantillon. Elle permet également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbantes dans le domaine spectral ultraviolet-visible. Cette technique, rapide et non destructive, est couramment utilisée dans les travaux pratiques de chimie, ainsi que dans l'analyse chimique ou biochimique[11]. En outre, l'UV-visible présente une large utilisation pour les analyses des solutions de corrosion [12,13].

La technique UV-visible a été étudiée sur les échantillons d'acier au carbone préparé avant et après immersion dans l'acide chlorhydrique molaire en présence de la concentration optimale de 10^{-3} M des différents inhibiteurs étudiés à 303 K pendant 3 jours. Toutes les mesures spectrales ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible (UV6300PC, spectrophotomètre à double faisceau).

Les analyses UV-visible ont été réalisées au sein de Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement (LMNE), Faculté des Sciences- Rabat.

IV. Méthodes théoriques

Les développements rapides dans la technologie informatique offrent de nombreuses opportunités pour la recherche en science des matériaux. Bien que le progrès des méthodes expérimentales ait permis d'obtenir des informations extrêmement précises sur les matériaux, il est essentiel d'étudier les détails aux niveaux atomique et électronique. Toutes les méthodes numériques sont utilisées dans la chimie computationnelle pour prédire les propriétés électroniques et structurales des matériaux à diverses échelles de temps et de taille [14,15]. La simulation par ordinateur se présente comme un outil puissant et moderne pour identifier des inhibiteurs efficaces dans les études sur l'inhibition de la corrosion. Cette approche offre l'avantage de pouvoir évaluer virtuellement de nouveaux composés sans nécessiter leur synthèse préalable. Dans cette étude, nous exposons la théorie de la fonction de la densité et

de la simulation dynamique moléculaire, ces deux techniques théoriques sont les plus utilisées pour expliquer les résultats expérimentaux de l'inhibition de la corrosion.

IV.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et Simulation Dynamique Moléculaire (SDM)

Les méthodes numériques représentent un outil essentiel dans le domaine de la recherche fondamentale et appliquée. Elles facilitent l'interprétation des données expérimentales et offrent un accès aux phénomènes difficiles à observer expérimentalement. L'interaction des inhibiteurs de corrosion avec les surfaces métalliques dépend des propriétés moléculaires de l'inhibiteur. Ces propriétés incluent la géométrie de la molécule, les propriétés électroniques telles que les charges atomiques partielles, le moment dipolaire, l'électronégativité et les orbitales moléculaires frontières ...etc. Ces propriétés moléculaires peuvent être obtenues à partir de calculs théoriques.

L'objectif principal était de donner la raison à deux questions suivantes :

- ⇒ Pourquoi certaines molécules présentent-elles une réactivité supérieure à d'autres?
- ⇒ Pourquoi certains sites au sein d'une molécule sont-ils plus réactifs que d'autres?

Afin de répondre à ces interrogations, plusieurs théories ont été proposées, parmi lesquelles on trouve la théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF)[16,17] ainsi que les concepts chimiques et indices de réactivité dérivant de la DFT[18,19].

IV.1.1. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La méthode DFT permet d'étudier des systèmes de grande taille tout en estimant de manière approximative la contribution énergétique due à la corrélation, tout en maintenant des temps de calcul similaires. Elle permet d'obtenir des résultats à plus faible coût d'une précision proche de celle expérimentalement obtenue. C'est pourquoi la DFT est très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires aujourd'hui. Un avantage réside dans le fait que le calcul de la fonction d'onde d'un corps n dépend de $3n$ variables (les coordonnées de tous les électrons du système), tandis que la densité électronique nécessite seulement trois variables spatiales, ce qui entraîne une accélération significative du temps de calcul.

IV.1.2. Théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF) et les descripteurs globaux de la réactivité

En connaissant l'orbitale moléculaire (OM) d'une molécule, nous pouvons déduire sa structure électronique et prédire sa forme. Un autre objectif important de la théorie OM est de

comprendre la réactivité chimique, la facilité avec laquelle une molécule peut interagir ou réagir avec d'autres espèces. L'énergie de l'orbite moléculaire occupée à la plus haute énergie (E_{HOMO}) et de l'orbite vide à la plus basse énergie (E_{LUMO}) sont des paramètres très populaires en chimie quantique. Ces orbitales, appelées orbitales frontières, jouent un rôle déterminant dans les interactions moléculaires avec d'autres espèces. L'HOMO reflète les propriétés de donneur d'électrons de la molécule (nucléophiles). Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus il est facile pour la molécule de donner des électrons. Les orbitales moléculaires LUMO transforment les propriétés électrophiles (électrophiles) des molécules. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus il est facile pour la molécule d'accepter des électrons. L'énergie d'HOMO (E_{HOMO}) est directement liée au potentiel d'ionisation, indique la facilité avec laquelle un électron peut être retiré de la molécule, et l'énergie de LUMO (E_{LUMO}) est directement liée à l'affinité électronique. La différence d'énergie entre HOMO et LUMO ($\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO}$) représente un paramètre essentiel pour appréhender la réactivité moléculaire. Les petites différences d'énergie impliquent une grande réactivité des molécules dans les interactions chimiques [21,22].

L'interaction entre la surface métallique et l'inhibiteur de corrosion suppose que l'inhibiteur de corrosion donne des électrons aux orbitales d vides ou partiellement remplies de la surface métallique. Ainsi, les inhibiteurs de corrosion sont considérés comme des donneurs d'électrons et les surfaces métalliques sont souvent considérés comme des accepteurs d'électrons. En conséquence, les molécules capables de céder des électrons, telles que celles comportant des hétéroatomes, des électrons π et des groupes fonctionnels aromatiques, sont préférées pour l'interaction avec les surfaces métalliques. De plus, un inhibiteur de corrosion présentant une énergie d'HOMO élevée est préférée à celui avec une énergie d'HOMO plus faible pour l'interaction avec la surface métallique. Selon le théorème de Koopmans [23], le potentiel d'ionisation I et l'affinité électronique, A peuvent être exprimés en termes de E_{HOMO} et E_{LUMO} , respectivement :

$$I = -E_{HOMO} \quad (II.10)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (II.11)$$

Lorsque les valeurs de I (potentiel d'ionisation) et A (affinité électronique) sont connues, il est possible de déterminer les valeurs d'électronégativité absolue (χ), de dureté absolue (η), et de douceur (σ , l'inverse de la dureté) en utilisant les expressions suivantes:

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (\text{II.12})$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (\text{II.13})$$

✓ **Dureté globale η et mollesse globale S**

La dureté globale (η), exprime la résistance de la molécule au transfert de charge qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte, En d'autres termes, elle mesure donc la stabilité de la molécule (équation II.14). La mollesse globale (S) est définie comme l'inverse de la dureté (équation II.15):

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (\text{II.14})$$

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (\text{II.15})$$

✓ **Potentiel chimique électronique μ et électronégativité χ**

$$\mu = -\chi = \frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad (\text{II.16})$$

✓ **Electrophilicité globale**

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{II.17})$$

✓ **Indice de nucléophilie globale**

$$N = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (\text{II.18})$$

En outre, lors de la réaction de deux systèmes présentant d'électronégativités différentes, le flux d'électrons se fera d'une molécule moins électronégative (inhibiteur organique) vers une molécule de valeur supérieure (inhibiteur organique des métaux), dans la mesure où les potentiels chimiques sont identiques. Ainsi, la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur à l'atome de métal est calculée selon l'équation suivante :

$$\Delta N = \frac{\Phi - \chi_{inh}}{\eta_{Fe} - \eta_{inh}} \quad (\text{II.19})$$

Où Φ représentent la fonction de travail ou χ_{inh} et l'électronégativité absolue de la molécule inhibitrice, et η_{Fe} et η_{inh} représentent la dureté absolue du Fe ou de la molécule inhibitrice. La valeur de ΔN est plus facilement calculée à l'aide de la fonction de travail (Φ). Par conséquent, remplacez χ_{Fe} par Φ pour mesurer la valeur de ΔN . Les valeurs obtenues à partir du calcul DFT sont 0,391 eV, 4,82 eV et 3,88 eV sur la surface Fe (100), (110) et (111),

respectivement [25,26]. Puisqu'il est plus doux qu'un atome de métal neutre, la dureté totale de Fe = 0, en supposant une masse métallique $I = A$ [24].

IV.1.3. Réactivité locale : Fonctions électroniques de Fukui

Une autre propriété importante dans la description de la réactivité chimique est la réactivité locale des sites d'une molécule. Pour ce faire, la réactivité locale des inhibiteurs organiques peut être analysée à travers une évaluation des indices de Fukui. Ce sont des mesures de

la réactivité chimique, ainsi qu'une indication des régions réactives et du comportement nucléophile et électrophile de la molécule. De plus, il est bien connu que les fonctions de Fukui sont de meilleurs descripteurs théoriques susceptibles de fournir des informations sur les interactions entre les inhibiteurs de la corrosion et les surfaces métalliques.

La forme condensée des fonctions de Fukui dans une molécule avec N électrons a été proposée par Yang et Mortier[25]:

$$\text{Attaque nucléophile : } f_k^+ = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad (\text{II.20})$$

$$\text{Attaque électrophile : } f_k^- = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad (\text{II.21})$$

Avec $q_k(N)$, $q_k(N+1)$ et $q_k(N-1)$ sont respectivement les populations électroniques de l'atome k dans le système neutre, anionique et cationique.

Concernant les méthodes de calcul des indices de Fukui, un schéma d'approximations aux différences finies basé sur les équations II.15 et II.16 est utilisé pour déterminer les indices de Fukui des sites k. Le système neutre (N électrons) est le seul à être optimisé.

Les populations électroniques des systèmes anioniques (N-1 électrons) et cationiques (N+1 électrons) sont établies à l'aide d'un calcul simple point en utilisant la même géométrie optimisée que celle du système neutre.

IV.1.4. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) dérivé de la distribution de charge permet d'identifier les régions électronégatives et électropositives élevées des molécules. Le potentiel électrostatique est représenté par des couleurs, le rouge et le jaune représentent les régions du potentiel électrostatique les plus négatives (sites électrophiles), le bleu représente les régions

du potentiel électrostatique les plus positives (sites nucléophiles) et le vert représente la région du potentiel zéro [26,27].

IV.1.5. Détails de calcul

Le programme Gaussien 9.0 [28] (révision D.01) a été utilisé pour tous les calculs de la chimie quantique effectués dans ce travail. Les optimisations de la géométrie des inhibiteurs ont été réalisées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide de la théorie du champ de réaction autocohérente (SCRF) et du modèle de continuum polarisé (souvent abrégé PCM) [29] en combinaison avec plusieurs niveaux différents, tels que HF et DFT / B3LYP avec SDD, 6-31G (d, p) et 6-311++ G (d, p) ensemble de bases des orbitales atomiques.

Tous les paramètres chimiques quantiques ont été dérivés sur la base des paramètres électroniques des structures optimisées les plus stables. L'approche DFT est indispensable pour étudier et prévoir les performances d'inhibition de la corrosion des molécules testées et pour comprendre leur mécanisme d'inhibition.

IV.2. Simulation Dynamique Moléculaire (SDM)

Les propriétés électroniques seules ne suffisent pas à prédire la performance en protection d'un composé étudié, même si elles ont connu des succès dans l'exploration du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Par conséquent, une modélisation rigoureuse de l'interaction directe de l'inhibiteur avec l'acier est essentielle. Récemment, les simulations de dynamique moléculaire (SDM) sont devenues très importantes dans les études d'inhibition de la corrosion. Cette méthode de simulation est fréquemment utilisée pour déterminer le mode et la configuration d'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal d'une part, et d'autre part pour mieux comprendre l'interaction et l'adsorption d'une molécule inhibitrice à la surface du substrat, par le calcul de l'énergie d'adsorption et d'interaction entre les inhibiteurs et le fer.

Permettant de modéliser le mouvement d'un système de particules (noyaux d'atomes, électrons, ion) au cours du temps dans un certain environnement (température, pression ...).

Le module Forcite intégré au logiciel Material Studio 8.0 [25] a été utilisé pour étudier le comportement en interaction qui se produit entre les molécules inhibitrices et la surface de Fe (110)[30]. L'option de la surface métallique sous le plan de (110) à six couches est basée sur la stabilité de ce système métallique [31]. La taille de ce modèle de système était $a = 32,270$ Å. $b = 32,270$ Å, $c = 30,134$ Å en utilisant des conditions aux limites périodiques dans les

directions x et y avec une cellule (13 × 13). La couche sous vide (40 Å) a été remplie avec 500 H₂O, 5 H₃O⁺, 5 Cl⁻ et une molécule d'inhibiteur. Les paramètres dynamiques ont été réalisés dans l'ensemble canonique NVT (les variables imposées sont le volume V, la température T et le nombre de particules N) à 303 K avec un pas de temps de 1 fs (femtoseconde) et une période de simulation totale de 400 ps (picoseconde). La température a été contrôlée à l'aide du thermostat Anderson. La simulation de la molécule dynamique MD a été réalisée en utilisant le champ de force COMPASS [32].

Les énergies d'interaction ($E_{\text{interaction}}$) et de liaison (E_{liaison}) de notre système sont calculées selon les équations suivantes [33,34]:

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - E_{\text{surface+solution}} - E_{\text{inhibiteur}} \quad (\text{II.22})$$

$$E_{\text{liaison}} = -E_{\text{interaction}} \quad (\text{II.23})$$

Où E_{totale} représente l'énergie totale de tout le système étudié (surface et inhibiteur), $E_{\text{surface+solution}}$ est l'énergie totale de la surface (110) et la solution sans inhibiteur, $E_{\text{inhibiteur}}$ représente l'énergie des inhibiteurs adsorbés à la surface.

IV.2.1. Fonction de distribution radiale (FDR)

L'outil de base utilisé pour extraire des informations structurales d'une simulation numérique est la FDR ou la fonction de corrélation de paires, $g(r)$. La FDR évalue la probabilité de trouver une paire d'atomes séparés par une distance r par rapport à la probabilité attendue d'une distribution aléatoire présentant la même densité. Les calculs de la FDR ont été effectués après les simulations DM. La fonction $g(r)$ est définie comme étant la probabilité de trouver la particule B dans la plage $r + dr$ autour de la particule A. Elle est définie par la relation suivante [35]:

$$g_{AB}(r) = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{\text{local}}} \times \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2} \quad (\text{II.24})$$

Avec $\rho_{B\text{local}}$ représente la densité moyenne de particules B sur toutes les coquilles autour de la particule A.

La FDR est généralement représentée par la distance interatomique " r ". La FDR est égale à zéro à courte distance « r », ce qui indique que les atomes sont éloignés les uns des autres. De plus en plus de pics apparaissent à des distances plus longues, ce qui suggère que les atomes sont entourés les uns par les autres. Lorsque cela se produit, des pics longs témoignent d'un agencement élevé.

L'analyse FDR calculée à partir des simulations DM fournit des données supplémentaires sur le mode d'action d'un inhibiteur organique sur la surface de Fe (110).

V. Conclusion

Dans ce chapitre on a exposé de façon non exhaustive les travaux réalisés, pour étudier le pouvoir inhibiteur de certains dérivés du Benzodiazépine et de dérivés imidazole vis-à-vis de la corrosion de l'AC en milieu HCl 1M, ont été présentées. Ainsi, un descriptif de la cellule électrochimique et de l'échantillon étudié a été exposé. Les conditions d'analyses électrochimiques ont été exposées, sachant qu'à chaque fois ces analyses ont été répétées au moins 2 fois par souci de reproductibilité, et les meilleurs résultats ont été présentés. En outre, les conditions expérimentales d'utilisation des techniques UV-visible et MEB ont été également exposées afin de pouvoir pousser l'interprétation des résultats expérimentaux de l'étude électrochimique.

Enfin, l'approche théorique adoptée a été illustrée dans le but de pouvoir analyser et corréler, à chaque fois que c'est possible, les résultats expérimentaux aux spécificités chimiques et structurales de chaque inhibiteur étudié, ainsi que pour identifier, autant que faire se peut, les sites impliqués dans l'inhibition.

Références

- [1] L.E.S. Avis, Y. Legrain, Transitions vers une industrie économe en matières premières, Avis et Rapport (2014).
- [2] C. Verma, M.A. Quraishi, A. Singh, 2-Amino-5-nitro-4,6-diarylcyclohex-1-ene-1,3,3-tricarbonitriles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Experimental and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 212 (2015) 804–812.
- [3] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study, *Corros. Sci.* 94 (2015) 21–37.
- [4] A. Tazouti, M. Galai, R. Touri, M. E. Touhami, A. Zarrouk, Y. Ramli, M. Saraçoğlu, S. Kaya, F. Kandemirli, and C. Kaya, "Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1.0 M HCl by three new quinoxalinone derivatives," *J.Mol.Liq*, 221, (2016), 815-832.
- [5] R. Touri, N. Dkhireche, M. E. Touhami, M. Sfaira, O. Senhaji, J. Robin, B. Boutevin, and M. Cherkaoui, "Study of phosphonate addition and hydrodynamic conditions on ordinary steel corrosion inhibition in simulated cooling water," *Mater. Chem. Phys.*, 122, (2010), 1-9.
- [6] I. Annergren, M. Keddam, H. Takenouti, D. Thierry, Electrochemical Impedance Spectroscopy Modelling of the passivation mechanism of Fe-Cr binary alloys from ac impedance and frequency resolved rrde—I. Behaviour of Fe-Cr alloys in 0.5M H₂SO₄, *Electrochimica Acta.* 41 (1996) 1121–1135.
- [7] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance II. Determination of the reaction model, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 266–274.
- [8] W. Lorenz, F. Mansfeld, Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods, *Corros. Sci.* 21 (1981) 647–672.
- [9] D.A. Lopez, S. Simison, S. De Sanchez, The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole, *Electrochimica Acta.* 48 (2003) 845–854.
- [10] C. Schiller, W. Strunz, The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models, *Electrochimica Acta.* 46 (2001) 3619–3625.

- [11] M. Rbaa, M. Galai, Y. El Kacimi, M. Ouakki, R. Touir, B. Lakhrici, and M. E. Touhami, "Adsorption Properties and Inhibition of Carbon Steel Corrosion in a Hydrochloric Solution by 2-(4, 5-diphenyl-4, 5-dihydro-1h-imidazol-2-yl)-5-methoxyphenol," *Portugaliae Electrochimica Acta*, 35(2017) 323-338.
- [12] B. Bavant, V. Kondić, and J.-M. Spieser, "Caricin Grad (Yougoslavie)," *Mélanges de l'école française de Rome*, 101 (1989)327-332.
- [13] I. Dugdale and J. Cotton, "An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole," *Corros.sci*, 3 (1963) 69-74,.
- [14] M.P. Allen, D.J. Tildesley, Computer simulation of liquids, Oxford university press, (1989).
- [15] H. TOULHOAT, Modélisation moléculaire Bases théoriques (partie 3), Tech. Ing. Génie Procédés. (2007).
- [16] K. Fukui, Theory of Orientation and StereoselectionSpringer, N. Y. 34 (1975).
- [17] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 722–725.
- [18] R.G. Parr, Density functional theory of atoms and molecules, in: *Horiz. Quantum Chem.*, Springer, (1980) 5–15.
- [19] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Conceptual density functional theory, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1793–1874.
- [20] I.B.Obot, D.D. Macdonalda,Z.M.Gasem, Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview, *Corros. Sci.*, 99 (2015) 1-30
- [21] S. Hammes-Schiffer, H.C. Andersen, Ab initio and semiempirical methods for molecular dynamics simulations based on general Hartree–Fock theory, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 523–532.
- [22] A. Fouda, Y. Elewady, H.A. El-Aziz, Corrosion inhibition of carbon steel by cationic surfactants in 0.5 M HCl solution, *J Chem Sci Technol.* 1 (2012) 45–53.
- [23] V. Sastri, J. Perumareddi, Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors, *Corros.* 53 (1997) 617–622.
- [24] L. Bouchama, N. Azzouz, N. Boukmouche, J. Chopart, A. Daltin, and Y. Bouznit, "Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process," *Surf. Coat. Technol.*, 235 (2013) 676-684.

- [25] K. Ramya, R. Mohan, and A. Joseph, "Adsorption and electrochemical studies on the synergistic interaction of alkyl benzimidazoles and ethylene thiourea pair on mild steel in hydrochloric acid," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 45 (2014) 3021-3032.
- [26] Y.S. Mary, F.A.M. Al-Omary, G.A.E. Mostafa, A.A. El-Emam, P.S. Manjula, B.K. Sarojini, B. Narayana, S. Armaković, S.J. Armaković, C. Van Alsenoy, Insight into the reactive properties of newly synthesized 1,2,4-triazole derivative by combined experimental (FT-IR and FRRaman) and theoretical (DFT and MD) study, *J. Mol. Struct.* 1141 (2017) 542-550.
- [26] C.Hans Andersen, "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature," *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 2384-2393
- [28] M. Rbaa, M. Ouakki, M. Galai, A. Berisha, B. Lakhrissi, C. Jama, I. Warad, and A. Zarrouk, "Simple preparation and characterization of novel 8-Hydroxyquinoline derivatives as effective acid corrosion inhibitor for mild steel: Experimental and theoretical studies," *Colloids Surf., A*, 602 (2020) 125094.
- [29] M.W. Wong, M.J. Frisch, K.B. Wiberg, Solvent effects. 1. The mediation of electrostatic effects by solvents, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4776–4782.
- [30] F. El-Hajjaji, R. Belkhmima, B. Zerga, M. Sfaira, M. Taleb, M. E. Touhami, B. Hammouti, S. Al-Deyab, and E. Ebenso, "Temperature performance of a thione quinoxaline compound as mild steel corrosion inhibitor in hydrochloric acid medium," *Int. J. Electrochem. Sci*, 9 (2014) 4721-4731.
- [31] K. Khaled and M. A. Amin, "Corrosion monitoring of mild steel in sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives–molecular dynamics, chemical and electrochemical studies," *Corros.sci*, 51 (2009) 1964-1975.
- [32] M. Rbaa, F. Benhiba, I. Obot, H. Oudda, I. Warad, B. Lakhrissi, and A. Zarrouk, "Two new 8-hydroxyquinoline derivatives as an efficient corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: synthesis, electrochemical, surface morphological, UV–visible and theoretical studies," *J. Mol.Liq*, 276 (2019) 120-133.
- [33] M. El Faydy, R. Tourir, M. E. Touhami, A. Zarrouk, C. Jama, B. Lakhrissi, L. Olasunkanmi, E. Ebenso, and F. Bentiss, "Corrosion inhibition performance of newly synthesized 5-alkoxymethyl-8-hydroxyquinoline derivatives for carbon steel in 1 M

- HCl solution: experimental, DFT and Monte Carlo simulation studies," *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 20167-20187.
- [34] S. K. Saha, P. Ghosh, A. Hens, N. C. Murmu, and 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 (Amsterdam, Neth.)*, 66 (2015) 332-341.
- [34] R. Wu, X. Qiu, Y. Shi, M. Deng, Molecular dynamics simulation of the atomistic monolayer structures of N-acyl amino acid-based surfactants, *Mol. Simul.* 43 (2017) 491–501.

Chapitre III :
**Effet de l'addition des composés organiques de
type imidazole sur le comportement de la
corrosion d'acier au carbone en milieu HCl 1M**

I. Introduction

L'acier est utilisé dans divers secteurs industriels en raison de son coût relativement faible et de ses bonnes caractéristiques mécaniques. Mais il est rapidement endommagé lorsqu'il est exposé à des environnements corrosifs, ce qui entraîne de graves pertes financières [1,2]. Une meilleure minimisation de la corrosion devient un défi important, car elle peut compenser dans une certaine mesure les pertes financières massives et les ruptures structurelles dans les industries qui sont les résultats évidents de la corrosion. L'utilisation de revêtements protecteurs, la mise en place de la protection cathodique et l'application d'inhibiteurs de corrosion. [3-6] peuvent modifier le processus de corrosion sur les surfaces métalliques et/ou en ralentir le rythme.

En fait, Les inhibiteurs organiques et les plus courants sont des molécules constituées de deux parties distinctes : la première a été fixée sur le site d'adsorption du métal, la seconde partie, en raison de son encombrement stérique, empêche l'approche des molécules agressives. Ainsi, ces composées contenant en particulier les hétérocycles avec des liaisons doubles ou triples, ainsi que d'autres groupes fonctionnels et des atomes O, N, S et/ou les liaisons insaturées, comptent parmi les inhibiteurs de corrosion dans le milieu acide les plus puissants pour l'acier au carbone [7-14]. En outre, les inhibiteurs de corrosion à base de composés organiques N-hétérocycliques sont actuellement un sujet apprécié dans le domaine de la corrosion et de la protection en raison de leur capacité exceptionnelle à atténuer La détérioration de l'acier dans un environnement acide en raison de processus de corrosion. [15,16]. Ces inhibiteurs réduisent la vitesse de formation de la rouille sur l'acier dans des environnements acides en s'adsorbant sur la surface de l'acier pour retarder sa dissolution. En effet, un inhibiteur organique est d'autant plus efficace qu'il dispose d'électrons π conjugués et/ou de doublets électroniques libres « n » capables d'être mis en jeu dans son adsorption, ainsi que par la création d'une couche protectrice à la surface du métal [17].

Les imidazoles constituent une classe importante de substances hétérocycliques contenant de l'azote qui sont considérablement utilisées dans les médicaments, les produits pharmaceutiques et les produits agrochimiques biodégradables [18-20]. L'anneau imidazole est un composant de plusieurs produits naturels importants, notamment la purine, l'histamine, l'histidine et l'acide nucléique, qui n'ont pas de toxicité significative pour l'environnement [21, 22]. Les imidazoles ont également démontré leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de la corrosion des métaux [23-25]. L'imidazole est un choix souhaitable pour la synthèse de

nouveaux inhibiteurs de corrosion, car il existe de nombreuses méthodes utilisées pour sa synthèse et ses diverses interactions structurales offrent des grandes possibilités dans le domaine de la chimie appliquée.

Notre objectif était d'évaluer l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu HCl 1M en utilisant deux dérivés d'imidazole, à savoir 1-((4R,5S)-2,4,5-tris(4-méthoxyphényl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)éthan-1-one (TOIE) et (4S,5R)-2,4,5-tri(furan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazole (TFMI). Les structures moléculaires de ces inhibiteurs organiques sont illustrées dans le tableau III-1. Les études électrochimiques (les mesures d'impédance et les courbes de polarisation) ont été appliquées pour évaluer l'action inhibitrice des deux dérivés de l'imidazole. Les méthodes d'analyse chimique (UV-Visible) et de topographie de surface (SEM) sont aussi étudiées permettant d'apporter plus des informations pour l'interprétation des résultats obtenus. L'effet de la température sur le comportement corrosif a également fait l'objet d'une étude à l'intervalle de 303 K à 333 K. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés et interprétés.

La DFT a également été utilisée pour identifier le lien entre les structures moléculaires et les efficacités d'inhibition de ces deux composés. Une étude de simulation dynamique moléculaire a été aussi réalisée afin d'évaluer le comportement de l'interaction entre les molécules inhibitrices et la surface d'acier [69-79]. Il est important d'affirmer que la méthode B3LYP a été largement utilisée pour étudier les propriétés électroniques et pour estimer la réactivité chimique des molécules inhibitrices de corrosion et leurs effets [69,71,75,81-86]. Dans la présente étude, la chimie computationnelle sera appliquée pour confirmer les résultats expérimentaux concernant l'effet anticorrosion de la molécule inhibitrice étudiée en tant que bon inhibiteur pour protéger la surface métallique contre la corrosion.

II. Présentations des inhibiteurs testés et conditions expérimentales :

II.1. Procédure de synthèse de TOIE Et TFMI :

Le noyau imidazole des composés actifs (TOIE et TFMI) a été synthétisé selon la procédure indiquée précédemment [87].

À 10 g de 4-méthoxybenzaldéhyde (pour la TOIE) ou de furfural (pour la TFMI) dans un bécher ont été ajoutés 200 g d'ammonium aqueux (25%). L'émulsion obtenue a été agitée

pendant 24 heures à température ambiante jusqu'à ce que l'aldéhyde soit converti en diazo-2,4-pentadiène-1,3 correspondant sous forme de précipité. En suite filtré et séché à l'air pendant 24 heures. Le précipité séché a ensuite été dissous dans 100 mL de THF (distillé sur de l'hydroxyde de sodium). Le refroidissement de la solution a été faite dans un bain de glace et 3 g de tertbutoxyde de potassium ont été ajoutés sous agitation. La solution est devenue bleu foncé et après 30 secondes, la couleur est passée au jaune. La solution a ensuite été refroidie avec de l'eau (500 mL) et maintenue sous agitation dans un b cher ouvert pendant 12 heures, jusqu'à ce qu'un précipité du produit se forme. Le précipité (imidazole) a été filtré et rincé à l'eau (100 mL), séché et utilisé dans les expériences. Voir fig. III.1. Le schéma de synthèse de ces deux inhibiteurs.

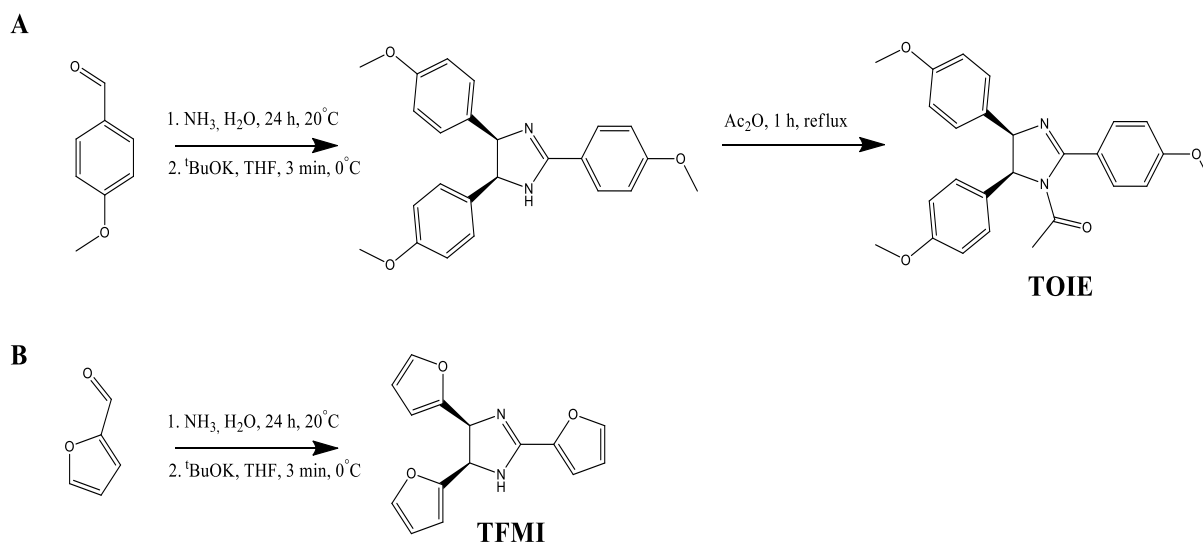


Figure III. 1: Procédé général de synthèse des inhibiteurs à base d'imidazole (TOIE, TFMI)

II.2. Identification des composés testés

Les deux inhibiteurs ciblés ont été caractérisés par spectroscopie RMN [87,88]. Leurs structures sont récapitulées dans le tableau ci-après.

Tableau III. 1 : Abréviations et identifications des dérivés d'imidazole.

Abréviations	Point de fusion °C	RMN ¹ H	Nome
TOEI	88-90	2,04 (s, 1H), 3,68 (s, 3H), 3,70 (s, 3H), 3,89 (s, 3H), 5,68 (s, 2H), 6,60 (d, J=8,6 Hz, 2H), 6. 65 (d, J=8.7 Hz, 2H), 6.84 (d, J=8.7 Hz, 2H), 6.93 (d, J=8.7 Hz, 2H), 7.01 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.81 (d, J=8.7 Hz, 2H).[88]	1-((4R,5S)-2,4,5-tris(4-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)ethan-1-one
TFMI	88-90	5,38 (s, 2H), 6,04 (d, J=3,3 Hz, 2H), 6,18 (m, 2H), 6,54 (m, 1H), 7,20 (m, 3H), 7,52 (m, 1H).	(4S,5R)-2,4,5-tri(furan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazole

II.3. Condition expérimentales

Avant chaque expérience, la surface d'acier au carbone a été émerisée mécaniquement avec différents papiers abrasifs (de 180 à 1200) jusqu'à ce que la surface totale de l'acier soit lisse et brillante, ces échantillons ont ensuite été traités avec un rinçage à l'eau purifiée, un dégraissage à l'acétone puis séchés à l'aide d'un appareil de traitement de l'air. et sa préparation de surface a suivi les normes de l'ASTM [26]. Le milieu corrosif était du HCl 1M est préparée à partir d'acide chlorhydrique, 37% AR (acheté chez Sigma-Aldrich), et de l'eau bi distillée. La concentration des inhibiteurs s'étend de 10^{-6} M à 10^{-3} M. La solubilité des inhibiteurs dans le milieu corrosif a été étudiée avant de déterminer cette gamme de concentration.

III. Méthodes et Technique

III.1. Etude électrochimique

Les techniques électrochimiques sont obligatoires pour étudier les mécanismes impliqués dans la corrosion. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation PPD, spectroscopie d'impédance électrochimique SIE) permet d'extraire des paramètres physiques décrivant l'état de l'interface métal/solution, tels que la capacité de double couche, la résistance de transfert de charge, la capacité de film, etc. Nous nous sommes concentrés sur l'étude électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'acier carbone dans cette section.

III.1.1. Courbes de polarisation stationnaire

Les mesures de polarisation ont été réalisées afin d'étudier à la fois la cinétique des réactions anodiques et cathodiques. Les courbes de PPD obtenues de l'AC dans la solution HCl 1M, en absence et en présence des différentes concentrations de 0,001 à 10^{-6} M des dérivés d'imidazoles (TOIE, TFMI) sont illustrées dans la Figure III.2.

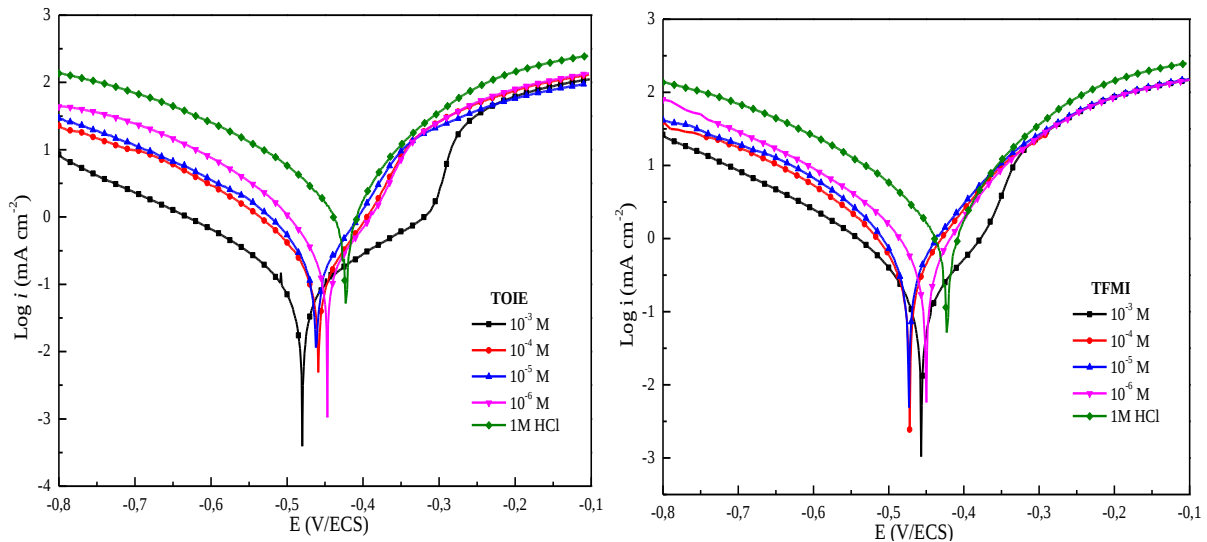


Figure III. 2 : Les courbes de polarisation de l'acier au carbone dans HCl 1 M sans et avec addition de différentes concentrations de TOIE et TFMI à 303 K.

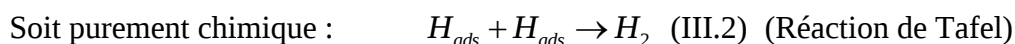
En premier lieu, nous constatons à partir de la figure III.2 que les deux réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout des dérivés de l'imidazole étudiés. En effet, le décroissement important des densités de courant partielles anodiques et cathodiques a été enregistré. Cette diminution est proportionnelle à la quantité d'inhibiteur introduite, et une valeur limite de la densité de courant de corrosion a été atteinte à cette concentration 10^{-3} M pour les deux dérivés étudiés. Nous avons noté également que le décroissement de la densité de courant dans la branche cathodique est comparable à celle de la branche anodique, ce qui indique qu'autant de sites cathodiques et anodiques sont recouverts par les inhibiteurs étudiés.

Selon la littérature, la réaction de réduction cathodique se déroule en deux étapes successives [8] :

- L'étape 1 est la réaction de décharge, appelée réaction de Volmer :

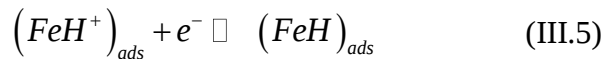


- L'étape 2 pourrait être :



Soit électrochimique : $H_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$ (III.3) (Réaction d'Heyrovski)

Ce qui permet de proposer le mécanisme suivant :



Les courbes de polarisation dans notre cas montrent une large gamme de linéarité dans le domaine cathodique, ce qui suggère que la loi de Tafel est bien vérifiée dans ce domaine. Cela suggère que l'hydrogène se réduit à la surface de l'acier par un mécanisme d'activation pure [10-13]. De plus nous constatons que les droites cathodiques de Tafel sont parallèles, ce qui amène à suggérer que l'addition des imidazoles étudiés n'a pas modifié le mécanisme de dégagement d'hydrogène à la surface de l'acier. [9].

Les valeurs liées à la densité de courant de corrosion ($\mu A\ cm^{-2}$), le potentiel de corrosion (mV /ECS), les pentes de Tafel (mV/dec), le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice (%) pour les différentes concentrations des composés TOEI et TFMI dans le milieu HCl 1M sont rassemblées dans le tab III.2. Le pouvoir inhibiteur des composés étudiés peut être calculé par la relation III.7 et le taux de recouvrement a été déterminé par la relation III.8 :

$$\eta_{PPD} (\%) = \frac{i'_{corr} - i_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \quad (III.7)$$

$$\theta = \frac{\eta_{PPD} (\%)}{100} \quad (III.8)$$

Où i'_{corr} et i_{corr} correspondant aux densités de courant de corrosion en l'absence et en présence des inhibiteurs étudiés.

Tableau III. 2: Paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu HCl 1 M sans et avec addition de différentes concentrations de TFMI, TOEI à 303 K.

Milieu	C (M)	$-E_{\text{corr}}$ (mV ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	$\eta_{\text{PPD}}(\%)$	θ
HCl 1M	00	456,3	1104,1	112,8	155,4	-----	-----
	10^{-3}	480,0	80,1	103,4	137,7	94,5	0,945
TOIE	10^{-4}	458,3	121,1	64,1	80,7	91,8	0,918
	10^{-5}	461,2	178,8	69,1	83,5	87,9	0,879
	10^{-6}	446,9	260,7	72,3	93,5	82,3	0,823
	10^{-3}	456,1	138,5	75,9	95,5	87,4	0,874
TFMI	10^{-4}	472,1	187,4	58,8	58,4	83,0	0,830
	10^{-5}	473,1	250,4	64,3	67,4	77,3	0,773
	10^{-6}	450,8	297,1	63,5	71,9	73,0	0,730

Selon la fig III.2 et les résultats du tab III.2 et à des potentiels supérieurs à -300 mV/ECS dans le domaine anodique, on observe une croissance rapide des courants partiels anodiques dans la région des surtensions élevées. Ceci indique que les inhibiteurs n'ont pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la désorption des molécules d'inhibiteurs adsorbés de la surface du métal [18,19].

Les paramètres électrochimiques regroupés dans le tableau III.2 montrent qu'au fur et à mesure que la concentration des inhibiteurs augmente, l'addition des inhibiteurs de corrosion dans des milieux corrosifs entraîne une diminution des densités de courant de corrosion (i_{corr}), ce qui entraîne une croissement de l'adsorption des molécules d'imidazole à la surface de l'AC, cette diminution affecte les deux réactions anodiques et cathodiques ont diminué en présence des inhibiteurs, ce qui indique que la dissolution anodique de l'acier au carbone et la réduction cathodique des ions hydrogène ont été bien inhibées, et par conséquent la vitesse de la réaction électrochimique a été réduite en raison de la formation d'une couche protectrice à la surface de l'acier au carbone [29]. En outre, la densité de courant de corrosion passe de $1104.1 \mu\text{A/cm}^2$ (blanc) à 138.5 et $80.1 \mu\text{A/cm}^2$ respectivement pour TFMI, TOEI à une concentration optimale (10^{-3} M). Les valeurs E_{corr} n'ont pas vraiment tendance à se déplacer, mais en présence des dérivés de l'imidazole, elles se déplacent de manière anodique et cathodique. Il a été mentionné que si les déplacements des valeurs E_{corr} avec et sans

inhibiteurs sont inférieurs à 85 mV, les inhibiteurs sont de type mixte, et s'ils sont supérieurs à 85 mV, l'inhibiteur est de type anodique ou cathodique [30].

Le caractère mixte du comportement des dérivés des imidazoles étudiés décrit précédemment est confirmé par le léger déplacement du potentiel de corrosion qui varie cathodiquement et anodiquement respectivement dans la gamme de E_{corr} (1,9 – 23,67 mV/ECS) pour TOEI ; E_{corr} (0,25 – 16,8 mV/ECS) pour TFMI par rapport au blanc. En outre, nous remarquons que les pentes β_a et β_c de Tafel des dérivés d'imidazoles restent pratiquement inchangées, ce qui indique que la présence de ces composés dans la solution ne modifie pas le mécanisme du processus de dissolution du métal [31].

D'autre part, l'efficacité inhibitrice croît avec l'élévation de concentration en composés étudiés et atteint une valeur maximale de 94,5% pour TOEI, 87,4% pour TFMI à la concentration de 10^{-3} M, ce qui montre que ces deux composés agissent en tant qu'inhibiteurs efficaces sur la corrosion de l'acier dans la solution HCl 1M. On peut dire que l'augmentation de la concentration en inhibiteur assure un bon recouvrement de la surface et par conséquent les inhibiteurs étudiés seront plus adsorbés. L'inhibiteur TOEI présente une activité inhibitrice la plus élevée par rapport à l'inhibiteur TFMI. Ces résultats sont cohérents avec la structure moléculaire des dérivés d'imidazoles, en raison de la présence de plusieurs sites actifs qui s'adsorbent ainsi à la surface du métal, et l'efficacité inhibitrice est due à la substitution de l'anneau imidazole par un furan-2-yl dans TFMI au lieu d'un 4-méthoxyphényle dans TOIE ce qui explique la performance élevée de la TOIE par rapport à la TFMI, on observe que l'efficacité de l'inhibition est plus élevée lorsque la partie imidazole est acylée par le groupe acétyle qui rendent la complexation avec le métal facile.

Les techniques électrochimiques stationnaires ne sont pas suffisantes pour identifier des mécanismes complexes qui impliquent plusieurs étapes réactionnelles et des cinétiques distinctes (comme lors des processus d'inhibition de la corrosion). Les techniques transitoires deviennent alors nécessaires.

III.1.2. Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La SIE est une technique très utile pour déterminer le mode d'action des inhibiteurs, évaluer les caractéristiques électrochimiques du film formé et expliciter les processus chimiques ou électrochimiques qui se produisent à l'interface métal/électrolyte. Dans cette section, nous exposons les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier au carbone en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations variantes entre

10^{-6} et 10^{-3} M des dérivés imidazoles à 303 K pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition. Les diagrammes d'impédance dans la représentation de Nyquist de l'acier au carbone immergé dans les solutions acides sans et avec addition de TFMI et TOEI sont présentés sur la figure III.3. Ces diagrammes ont été créés après 30 minutes d'immersion dans un circuit ouvert. Le tableau III.3 réunit les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice η_{SIE} (%) obtenus par SIE.

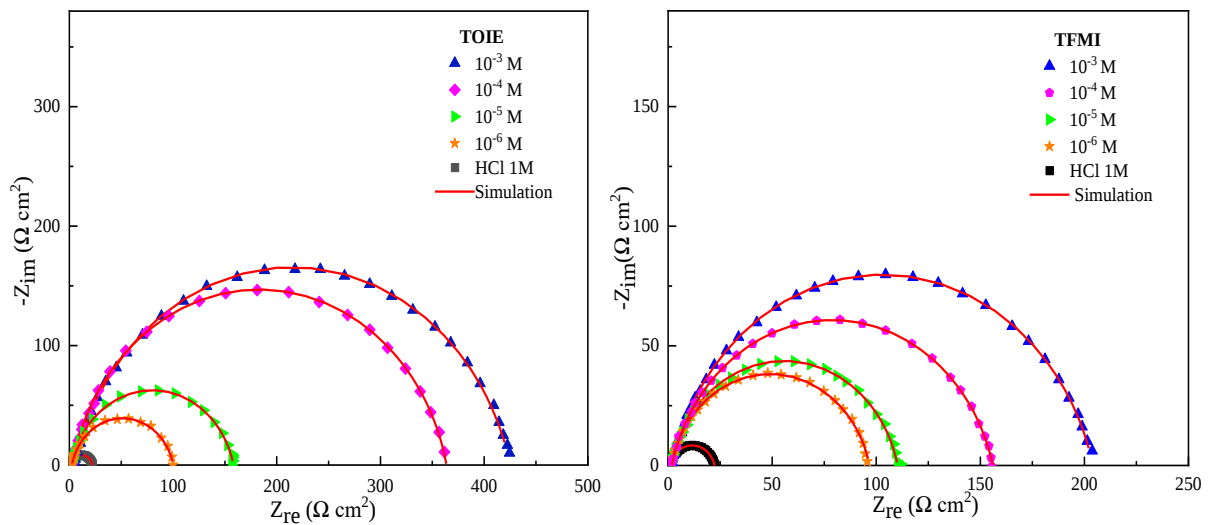


Figure III. 3 : Diagrammes d'impédance de l'acier au carbone dans HCl 1 M sans et avec addition de différentes concentrations d'imidazole TFMI et TOEI à 303 K.

Les diagrammes de Nyquist obtenus sans et avec des inhibiteurs ne sont pas des demi-cercles parfaits. Cela est dû à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (acier). La rugosité, les impuretés, les dislocations, l'adsorption de l'inhibiteur et la formation de couches poreuses peuvent contribuer à cette hétérogénéité. En utilisant un élément à phase constante (CPE) dans le circuit électrique équivalent (CEE) plutôt qu'une capacité de double couche, le coefficient n permet de rendre compte des inhomogénéités de surface. L'équation suivante décrit un tel élément [35] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (III.9)$$

Où Q est un coefficient de proportionnalité, ω est la fréquence angulaire (en rad s^{-1}) et $i^2 = -1$ est un nombre imaginaire et n est le coefficient de déphasage.

En outre, la capacité de la double couche C_{dc} a été déterminée en appliquant la formule suivante [35] :

$$C_{dc} = (Q \times R_p^{1-n})^{1/n} \quad (III.10)$$

$$\eta_{SIE} (\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (III.11)$$

Où R_p^0 et R_p sont les valeurs de résistance de polarisation en l'absence et en présence d'inhibiteur.

La présence d'une seule boucle capacitive, comme indiqué dans la Figure III.4, indique que la corrosion de l'acier est contrôlée par un seul processus de transfert de charge [32], et que la présence des inhibiteurs n'altère pas le mécanisme de dissolution de l'acier dans HCl 1M. Cependant, l'introduction progressive des inhibiteurs étudiés dans la solution agressive a entraîné l'augmentation de la taille des boucles capacitives et le déplacement de l'impédance vers des valeurs de fréquence de plus en plus basses. Ceci nous amène à déduire une résistance de polarisation qui caractérise le blocage de la réaction de transfert de charge par la présence d'une couche de protection. [33]. Le diamètre de la boucle capacitive dans les solutions inhibées est plus grand que celle dans la solution non inhibée, ce qui indique que la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M est retardée par la présence des inhibiteurs. De plus, le diamètre de la boucle augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. Ceci est attribué à l'augmentation de la couverture superficielle des molécules inhibitrices sur la surface d'acier au carbone avec la concentration des inhibiteurs [67,68]. Dans ce cas, le circuit électrique équivalent proposé est simple et il est montré sur la Figure III.4. Ce circuit inclut une résistance de solution (R_s), un élément à phase constant (CPE) et une résistance de polarisation (R_p). Un excellent ajustement avec ce modèle a été obtenu pour l'ensemble des données expérimentales. Ainsi, nous observons que les données ajustées et expérimentales sont en bon accord. Les chi-carrés (χ^2) étaient tous inférieurs à 10^{-3} (Tableau III.3), ce qui montre que l'incertitude entre les valeurs ajustées et expérimentales est minime.

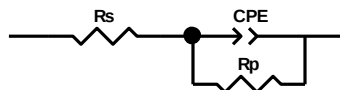


Figure III.4: Modèle du circuit électrique équivalent utilisé pour l'interface acier/ HCl 1 M et l'interface acier/ HCl 1 M +dérives d'imidazole.

Afin de visualiser tous les phénomènes qui se produisent dans toute la gamme de fréquences, il serait très pratique de dessiner les diagrammes de Bode, deux représentations

ont été illustrées : le module d'impédance ($\text{Log } |Z|$) en fonction de $\text{Log } (f)$ et la phase (ϕ) en fonction de $\text{Log } (f)$. Nous représentons les diagrammes de Bode et Phase de l'acier sans et avec addition de dérivés étudiés à différentes concentrations dans la figure III.5

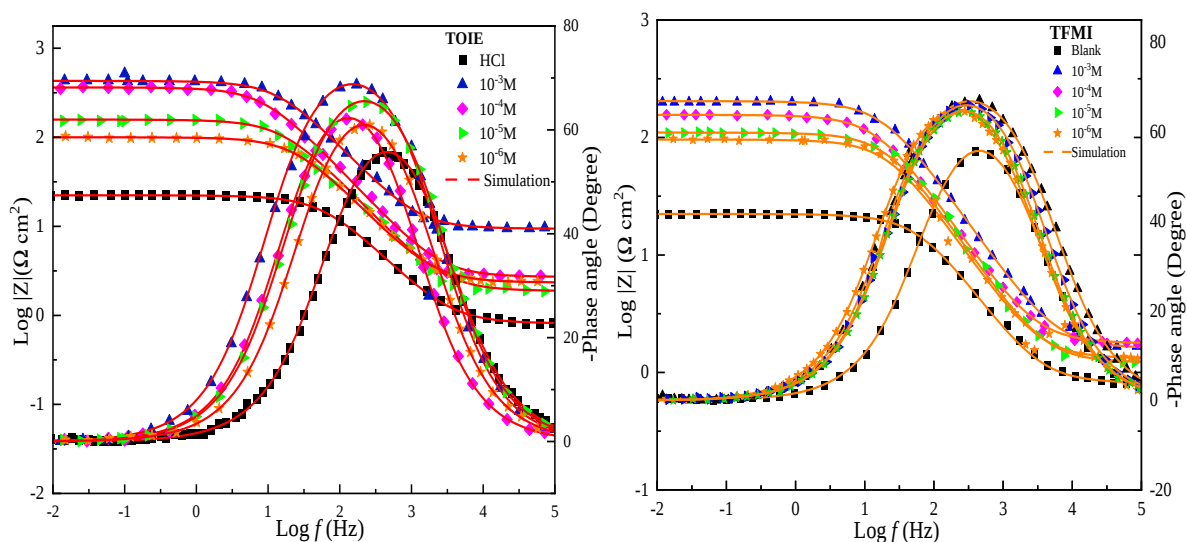


Figure III.5 : Diagrammes Bode et Phase pour l'électrode échantillon en acier au carbone dans HCl 1 M sans et avec addition de différentes concentrations de l'imidazole TFMI et TOEI à 303 K.

Les diagrammes de Bode illustrés dans la Figure III.5 montrent un seul pic aux fréquences intermédiaires. Une région résistive aux hautes fréquences décrit le comportement de la couche superficielle inhomogène formée à l'interface métal-solution, ainsi qu'une seule constante de temps est constatée, ce qui justifie le choix du circuit simple (circuit de Randles modifié) qui se caractérise par une seule constante de temps, ce qui prouve que la corrosion dans une solution de HCl 1M pour l'acier au carbone était principalement contrôlée par un processus de transfert de charges ($R_p \approx R_{tc}$), ce qui signifie que les imidazoles s'adsorbent efficacement sur la surface de l'acier au carbone [34].

En outre, on peut observer dans ces diagrammes que l'impédance absolue aux basses fréquences augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs TOEI et TFMI ce qui est dû à la capacité d'adsorption accrue de nos inhibiteurs sur la surface de l'acier et par conséquent un bon comportement de protection. Aussi, on peut remarquer que l'angle de phase après l'ajout de ces composés augmente avec l'augmentation de la concentration de ces derniers, ceci peut être dû à l'augmentation des molécules adsorbées qui rendent la surface d'acier plus homogène. En outre, on peut constater qu'il existe une relation linéaire entre $\text{Log } |Z|$ vs $\text{Log } (f)$ dans la région de fréquence d'interruption de Bode dont la valeur de pente

proche de -1 et l'angle de phase inférieur à -90° (condensateur idéal) ce qui confirme la dispersion de fréquence de l'impédance interfacial et le circuit équivalent obtenu pour nos résultats.

L'ensemble des valeurs des paramètres électrochimiques issus de l'ajustement paramétrique des diagrammes d'impédance relatifs aux inhibiteurs TOEI et TFMI ainsi que les efficacités correspondantes à différentes concentrations sont réunies dans le Tableau III.3.

Tableau III.3: Paramètres électrochimiques SIE et efficacité inhibitrice pour acier au carbone dans HCl 1M seulement et avec diverses concentrations de TOEI et TFMI.

Milieu	C (M)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	$10^6 \times Q$ ($\Omega \text{ s}^{n-1} \text{ cm}^{-2}$)	n	C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	χ^2	η_{SIE} (%)
HCl 1M	00	0,83	21,57	293,9	0.845	116,20	0,002	---
TOIE	10^{-3}	2,39	423,0	49,3	0.878	27,62	0,009	94,9
	10^{-4}	2,23	361,0	83,0	0.870	49,18	0,008	94,0
	10^{-5}	1,79	163,9	124,1	0.865	65,82	0,007	86,8
	10^{-6}	2,32	98,1	134,6	0.860	66,54	0,005	78,0
TFMI	10^{-3}	1,70	200,5	78,5	0,880	39,93	0,009	89,2
	10^{-4}	1,89	150,8	107,0	0,870	60,95	0,009	85,6
	10^{-5}	1,21	109,5	135,0	0,862	67,98	0,009	80,3
	10^{-6}	1,32	94,8	150,0	0,860	81,14	0,008	77,6

Les résultats, regroupés dans le tableau III.3, indiquent que l'addition des inhibiteurs d'imidazole étudiés augmente les valeurs de la résistance de polarisation (R_p). La formation d'une couche protectrice, qui résulte du recouvrement important de la surface métallique par des liaisons fortes des molécules inhibitrices, est la raison de cette augmentation [36]. En revanche, les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dc}) en présence d'inhibiteurs sont inférieures à celles de la solution sans inhibiteur, ce qui peut être attribué à une diminution de la constante diélectrique en raison du déplacement des molécules d'eau présentes dans l'électrolyte vers les molécules inhibitrices qui sont adsorbées à la surface métallique, formant ainsi une couche protectrice qui réduit le nombre de sites actifs [36,37].

À partir du tableau III.3 nous constatons qu'après l'ajout des inhibiteurs d'imidazole, la valeur **n** a augmenté par rapport au blanc, ce qui suggère que la surface de l'électrode a subi une diminution de l'hétérogénéité [38]. En outre, la valeur de l'efficacité inhibitrice η_{SIE} (%)

croît avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur, celle-ci atteignant 94,9% et 89,2% à 10^{-3} M pour TOEI, TFMI respectivement, l'efficacité augmente dans l'ordre suivant : TOIE > TFMI. Cela peut être dû à la présence du groupe 4-méthoxyphényle dans l'inhibiteur TOEI, tandis que le furan-2-yl est présent dans le TFMI.

Ces résultats confirment de nouveau que, grâce aux interactions accepteur-donneur entre les doublets libres des hétéroatomes (N, O), les électrons des cycles aromatiques et les orbitales vacants du fer, les composés testés sont efficaces pour lutter contre la corrosion de l'acier dans la solution d'acide.

III.3. Isothermes et paramètres thermodynamiques d'adsorption

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un seul mode d'action. En présence d'un système de corrosion (métal + solution), un même composé aura souvent un mécanisme d'action différent. Il existe généralement deux modes d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique. La présence d'une surface métallique électriquement chargée et d'espèces chargées dans la solution est nécessaire pour le processus d'adsorption physique. Cependant, la chimisorption entraîne un transfert de charges entre les inhibiteurs et la surface métallique. Il est envisageable que la surface métallique soit soumise à des charges positives ou négatives. La présence d'hétéroatomes avec des électrons non liés et d'orbitales vacantes avec un inhibiteur avec des électrons π facilite cette adsorption.

L'établissement d'une isotherme décrivant le type d'adsorption d'un inhibiteur de corrosion est d'une importance capitale, car elle peut donner des indices importants sur la nature de l'interaction métal-inhibiteur et donc le type d'adsorption (physique et/ou chimique). Pour identifier l'isotherme qui décrit au mieux l'adsorption du TOEI et TFMI étudiée à la surface du métal, la connaissance préalable du taux de recouvrement (θ) est indispensable. Ce taux de recouvrement a été calculé, dans notre cas, à partir des résultats des courbes de polarisation stationnaire (voir tableau III.2).

Pour identifier l'isotherme qui décrit au mieux l'adsorption des dérivés imidazoles étudiés à la surface du métal, nous avons exploité la forme linéaire des équations relatives aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, Frumkin et Flory-Huggins. Le meilleur ajustement est obtenu avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir (Figure III.6), qu'est donnée par la relation suivante [39] :

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

Où K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption, C_{inh} est la concentration d'inhibiteur et θ le taux de recouvrement.

Cependant, le meilleur ajustement est obtenu par le modèle d'adsorption de Langmuir pour les trois inhibiteurs, où R^2 atteint sa valeur maximale ($R^2 = 1$) et une pente de l'équation correspondante proche à l'unité pour les deux inhibiteurs. Selon ce modèle, les inhibiteurs s'adsorbent à la surface métallique en formant un film monocouche qui contribue à protéger l'acier contre la corrosion. De plus, ledit modèle suppose que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables.

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

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55,5 \times K_{ads}) \quad (III.13)$$

Avec R est la constante universelle du gaz parfait, T est la température absolue de la solution et la valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol L^{-1}).

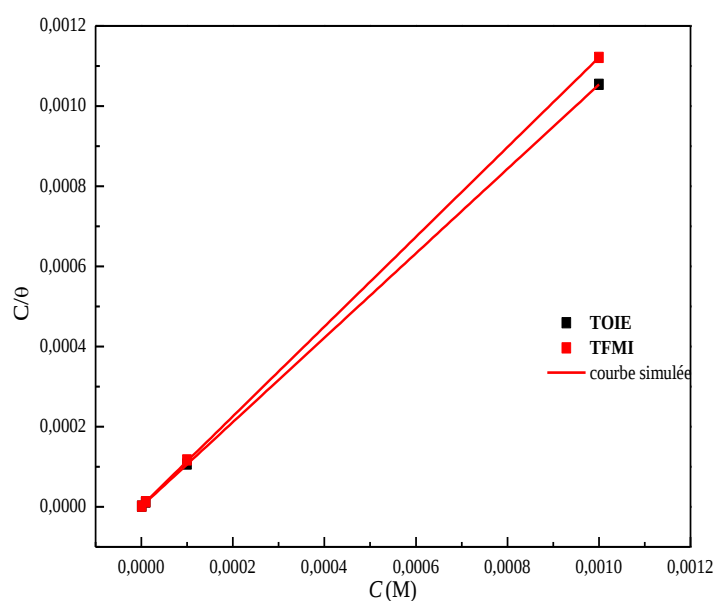


Figure III.6 : Courbe d'isotherme d'adsorption de Langmuir d'acier au carbone dans HCl 1 M à différentes concentrations des inhibiteurs d'imidazole TFMI et TOEI à 303 K.

Les valeurs de la constante K_{ads} et l'énergie d'adsorption ΔG_{ads} calculées à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir sont rassemblées dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Paramètres Thermodynamique d'adsorption de l'imidazole TFMI et TOEI sur l'échantillon acier au carbone à 303 K.

Imidazoles	K_{ads} (L mol ⁻¹)	Pente	ΔG_{ads} (kJ mol ⁻¹)	R^2
TOIE	1,3231×10 ⁶	1,10	-45,60	1
TFMI	4,6948×10 ⁵	1,05	-42,99	1

Les constantes d'équilibre adsorption-désorption, notées K_{ads} , présentent des valeurs dépassant 10⁵ M⁻¹. Ces valeurs élevées de K_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption des molécules de TOIE et de TFMI, soulignant que l'adsorption est plus favorable que la désorption. En général, des valeurs ΔG_{ads} d'énergie de -20 kJ mol⁻¹ ou moins négatives sont associées à une interaction électrostatique entre une surface métallique chargée et des molécules chargées (physisorption). En revanche, des valeurs proches de -40 kJ mol⁻¹ ou plus négatives suggèrent le partage des charges ou le transfert des molécules inhibitrices à la surface métallique, formant ainsi une liaison covalente (chimisorption) [40]. Les valeurs calculées ΔG_{ads} sont inférieures à -40 kJ mol⁻¹, indiquant que le mécanisme d'adsorption des dérivés d'imidazole sur l'acier au carbone en HCl 1M est de type chimisorption (Tableau III.4) [41]. En effet, la valeur négative ΔG_{ads} la plus élevée obtenue dans le cas de TOEI indique que cet inhibiteur est fortement adsorbé sur la surface métallique et donc l'inhibiteur le plus efficace.

III.4. Effet de la température et paramètres cinétiques d'activation

Pour obtenir des informations sur l'impact de la température sur les interactions métal-inhibiteur, les courbes de polarisation ont été réalisées avec et sans TOIE et de TFMI à différentes températures (allant de 303 à 333 K) et à une concentration optimale et les graphes correspondants sont illustrés à la figure III.7. Également, les données extraites à partir de ces courbes de polarisation sont présentées dans le Tableau III.5. Les résultats détaillés dans ce tableau indiquent que les valeurs de la densité de courant de corrosion augmentent avec la température dans tout le domaine de température étudié, et par conséquent l'efficacité inhibitrice $\eta(\%)$ décroît légèrement avec l'augmentation la température. Ceci peut être expliqué par la contribution positive au phénomène de la corrosion. Aussi, la diminution de

l'efficacité de l'inhibition est attribuée à la désorption de l'inhibiteur au niveau de la surface de l'acier. Par conséquent, une légère diminution des valeurs d'efficacité inhibitrice a été observée avec l'augmentation de température de 303 K à 333 K. Par conséquent, on peut suggérer que ces inhibiteurs agissent par adsorption chimique [89], sauf à une température de 303 K, le comportement protecteur de ces inhibiteurs diminue, ce qui peut s'expliquer par la modification d'interaction du métal /inhibiteur dans le milieu corrosif [90], ce comportement peut être décrit par la faible désorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier au carbone. Popova et Coll [91], ont démontré que le déplacement de l'équilibre d'adsorption/désorption est lié à la diminution du pouvoir protecteur avec la température. Malgré cette évolution, ils ajoutent qu'un pouvoir protecteur suffisant peut être atteint à des températures élevées (333 K) si la concentration en inhibiteur était suffisante pour maintenir une couche inhibitrice adsorbée.

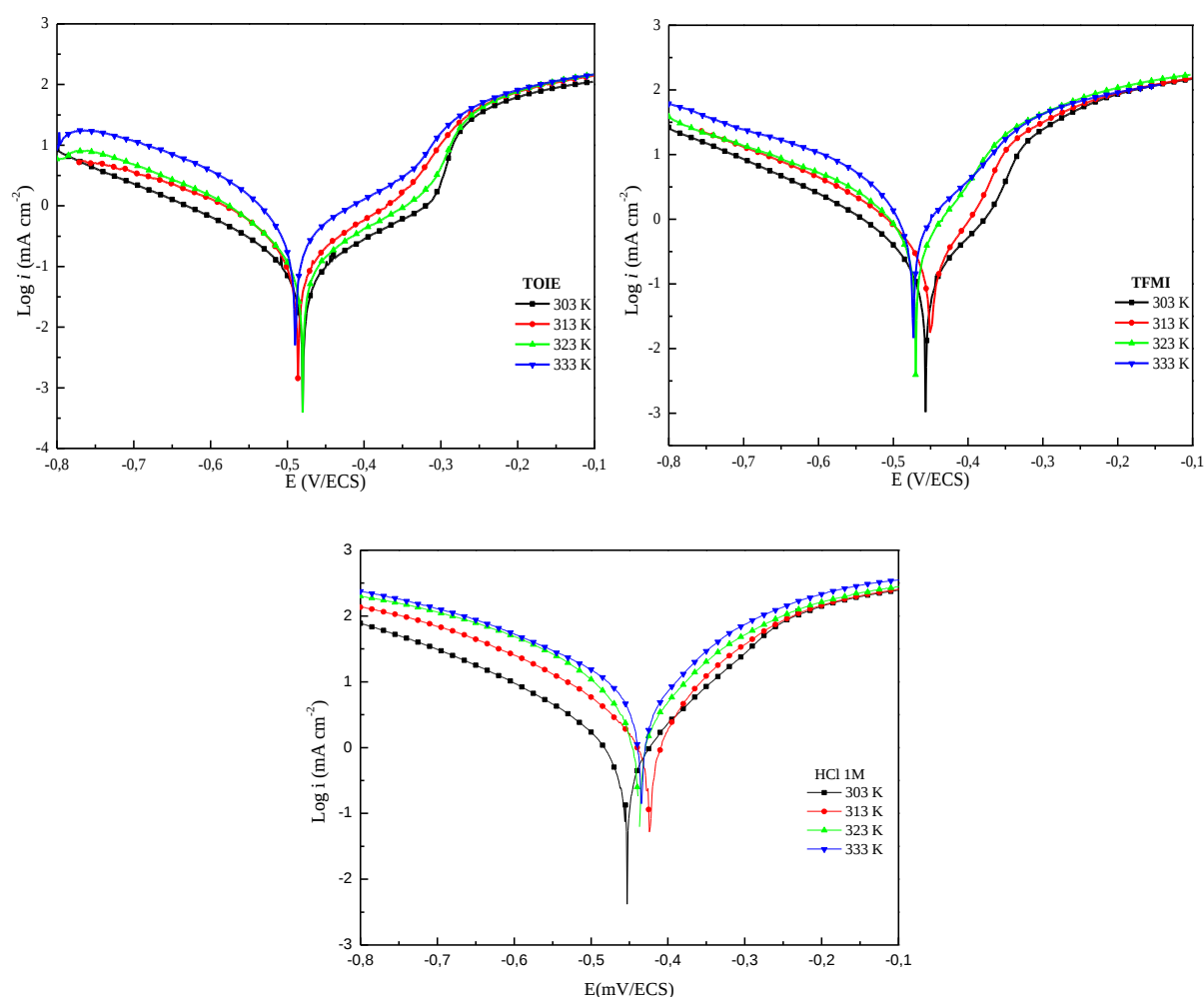


Figure III. 7 : Coubes de polarisation PPD obtenus pour l'acier au carbone en milieu HCl 1M en absence et en présence de 10^{-3} M de TFMI et TOEI à différentes températures.

Tableau III. 5 : Influence de la température sur les valeurs des efficacités inhibitrices ($\eta_{PPD}\%$) et les paramètres électrochimiques PPD pour l'acier au carbone en milieu HCl 1M en absence et en présence de 10^{-3} M de TFMI et TOEI à différentes températures.

Milieu	T (K)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	$\eta_{PPD}(\%)$
HCl 1M	303	456,30	1104,1	112,8	155,4	-----
	313	423,50	1477,4	91,3	131,3	-----
	323	436,30	2254,0	91,4	117,8	-----
	333	433,30	3944,9	103,9	134,6	-----
TOIE	303	479,97	80,08	103,4	137,7	94,5
	313	485,24	103,2	103,0	122,8	93,0
	323	479,94	199,7	112,5	139,1	91,1
	333	489,08	385,6	136,7	89,2	90,2
TFMI	303	456,05	138,5	75,9	95,5	87,4
	313	449,51	224,5	61,1	95,4	84,8
	323	469,52	420,4	73,5	104,2	81,3
	333	472,80	811,6	94,1	84,3	79,4

Les températures différentes, en présence et en absence d'inhibiteur, ont été utilisées pour calculer les paramètres d'activation du processus de corrosion. En utilisant l'équation d'Arrhenius et de transition d'Arrhenius, les paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation apparente (E_a), l'enthalpie d'activation (ΔH_a) et l'entropie d'activation (ΔS_a) sont déterminés selon les relations suivantes [42] :

$$i_{corr} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (III.14)$$

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (III.15)$$

Où A est le facteur préexponentiel d'Arrhenius, R est la constante universelle des gaz parfaits, T est la température absolue en kelvin, h est la constante de Planck (6.6261×10^{-34} J

s), N est le nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et i_{corr} est la vitesse de corrosion de l'acier.

Les Figures III.8 et III.9 illustrent respectivement la variation de $\ln(i_{corr})$ et $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température ($1000/T$) en milieu HCl 1M sans et avec addition de TOEI et TFMI à concentration optimale. Les valeurs de l'énergie d'activation E_a ont été calculées selon l'équation (III.14) à partir des pentes des lignes droites ($-E_a/R$). Les valeurs de ΔS_a et ΔH_a sont calculés à partir de la pente $-\Delta H_a/R$ et l'interception $\ln(R/Nh) + \Delta S_a/R$ obtenus par le tracé $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de $1000/T$.

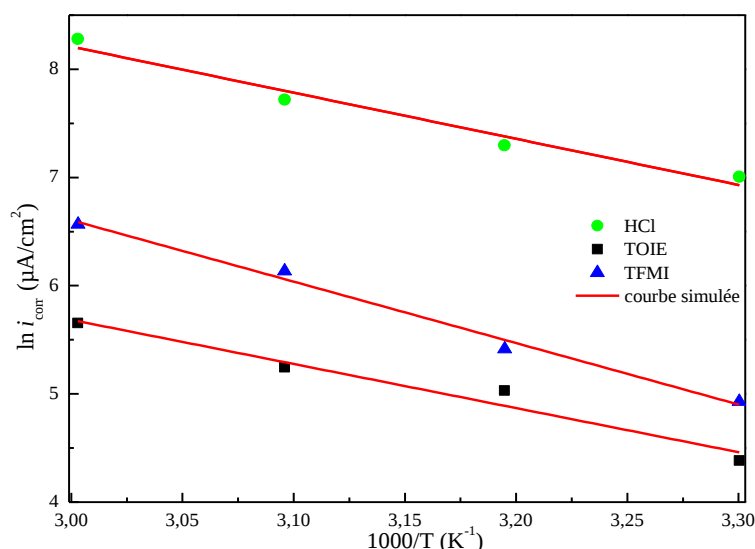


Figure III. 8: Courbes d'Arrhenius de $\ln(i_{corr})$ en fonction de (T^{-1}) pour l'oxydation de l'acier au carbone en milieu HCl 1M sans et avec addition des imidazoles testées à 10^{-3} M.

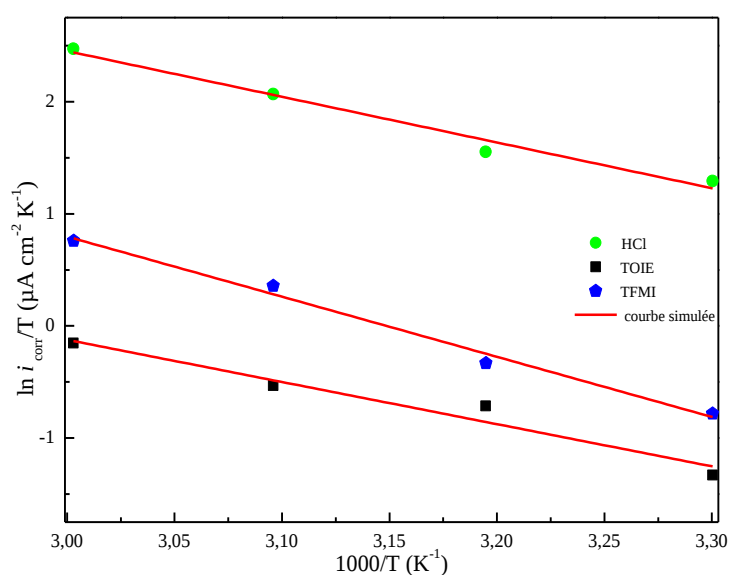


Figure III. 9 : Courbes de l'état de transition de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de (T^{-1}) pour l'oxydation de l'acier au carbone en milieu HCl 1M sans et avec addition des imidazoles testées à 10^{-3} M.

Tableau III. 6 : Paramètres thermodynamiques d'activation de dissolution de l'acier au carbone dans une solution molaire de HCl 1M en absence et en présence de TFMI et TOEI en solution à 10^{-3} M.

Milieu	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (J/mol K)
HCl 1M	35,40	32,76	-79,19
TOIE	33,88	31,24	104,73
TFMI	47,20	44,56	57,17

Nos résultats regroupés dans le tableau III.5, révèle que la valeur de l'énergie d'activation E_a en présence de l'inhibiteur TFMI est plus élevée à celle en absence de cet inhibiteur, cela signifie que les molécules de l'inhibiteur testé bloquent la majorité des sites actifs. Par contre l'examen des résultats dans le tableau III.5, montre que l'énergie d'activation diminue avec l'ajout de l'inhibiteur, cette diminution peut être attribuée à la chimisorption des molécules d'inhibiteur (TOIE) sur la surface du métal [43].

Les valeurs de ΔH_a sont positif révèlent un processus endothermique de dissolution de l'acier au carbone. Il a également été démontré qu'il s'agit d'un signe de dissolution lente du métal dans le milieu contenant l'imidazole [44]. Les valeurs de l'enthalpie sont respectivement de l'ordre 31.24 et 44.56 kJ mol⁻¹ pour les deux composés TOIE et TFMI. Ces résultats indiquent que le composé TFMI s'adsorbe mieux que le composé TOIE sur la surface du métal.

En ce qui concerne l'entropie d'activation (ΔS_a), les valeurs obtenues sont positives en présence des deux inhibiteurs testés, alors qu'une valeur négative est observée dans la solution non inhibée. Lorsque les réactifs sont convertis en complexes activés, l'augmentation de ΔS_a est généralement interprétée comme une augmentation du désordre [45]. Le processus de remplacement des molécules d'eau lors de l'adsorption de TOIE et TFMI sur la surface de l'acier peut également expliquer ce comportement.

III.3. Spectroscopie UV-visible

Afin de renforcer les résultats électrochimiques obtenus, nous avons utilisé également une autre méthode d'analyse, c'est la spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible. Dans le présent travail l'utilisation de cette méthode a pour but de chercher les transitions intramoléculaires au niveau des composés organiques employés, aussi que, d'identifier les complexes et les interactions possibles entre ces derniers et la surface métallique, en utilisant un rayonnement électromagnétique (les photons). Les mesures spectrales obtenues ont été effectuées sur des échantillons d'acier au carbone préparés après et avant immersion dans la solution HCl 1M en présence de la concentration optimale en inhibiteur à 303 K pendant 3 jours. Les mesures obtenues sont présentées sur la Figure III.10. Selon des études antérieures, la formation d'un complexe entre l'acier et les molécules inhibitrices est illustrée par un déplacement de la longueur d'onde et/ou un changement d'absorbance [46]. Pour l'inhibiteur TFMI et d'après la figure, on remarque un très faible déplacement de la longueur d'onde avec une augmentation de l'absorbance, ceci indique généralement une interaction entre les composants de la solution. Plus précisément, cela suggère que les molécules d'inhibiteur en solution subissent un changement de leur structure électronique par la formation de complexes avec les ions Fe^{2+} . Ces résultats prouvent que les molécules TFMI agissent par adsorption sur la surface métallique. Pour le composé TOIE, nous notons la longueur d'onde maximale (λ_{max}) a subi un déplacement remarquable dans le cas d'immersion de 72 h d'acier dans une solution (HCl, Acier, inhibiteur) par rapport à la solution témoin (HCl, inhibiteur). Ainsi, un déplacement de 273 nm à 336 nm a été remarqué pour ce composé. Ce changement de valeur de longueur d'onde indique que ce composé est capable de créer des liaisons avec des ions de fer présents dans la solution corrosive. Ces constatations expérimentales prouvent la possibilité de la formation d'un complexe entre le cation de molécules inhibitrices et l'ion de fer.

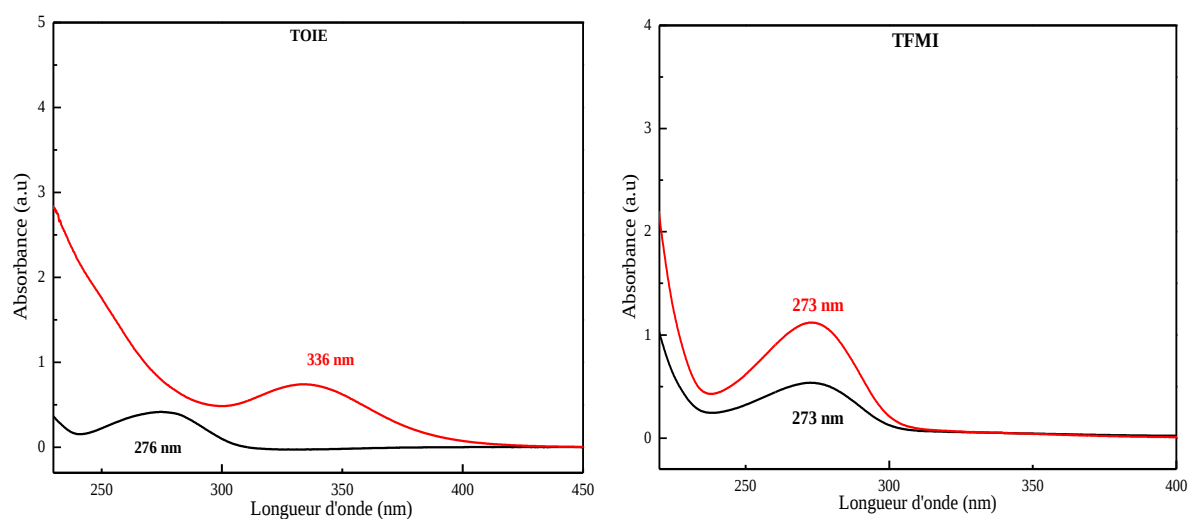
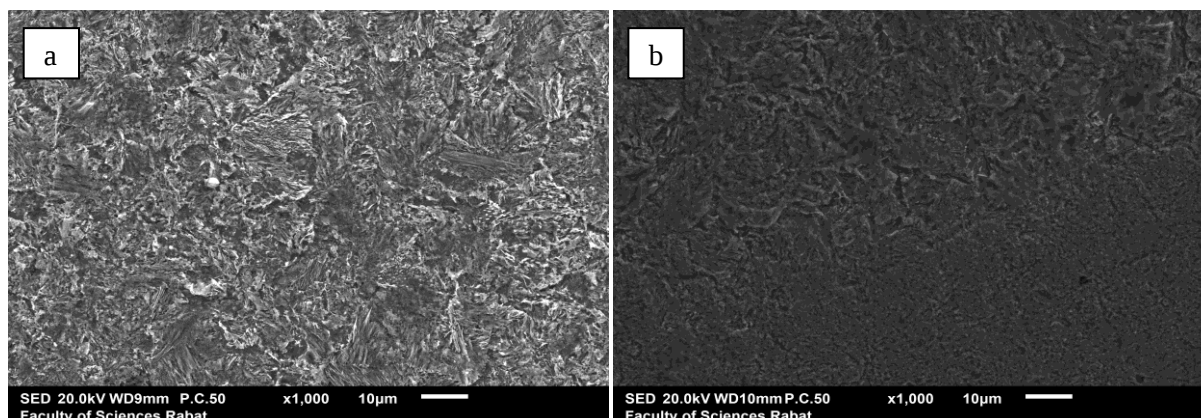


Figure III. 10 : Spectres UV-visible pour les analogues d'imidazole en milieu acide avant (couleur noire) et après (couleur rouge) 72 h de trempage de l'acier au carbone.

III.4. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage

L'état de surface de l'acier avant et après l'immersion dans une solution corrosive (sans et avec ajout d'inhibiteur) a été déterminé à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). Le micrographe de la surface immergée à la solution agressive (Figure III.11a), montre la présence d'une couche hétérogène de produits de corrosion. Par contre, en présence de TFMI et TOEI à 10^{-3} M (Figure III.11b et c), nous observons que la surface est recouverte avec la présence des traces encombrées qui forme une barrière entre l'électrolyte et la surface, indiquant la présence des produits organiques. Cette remarque a montré que la protection contre la corrosion est due à la formation d'un film de molécules inhibitrices sur la surface de l'acier au carbone.



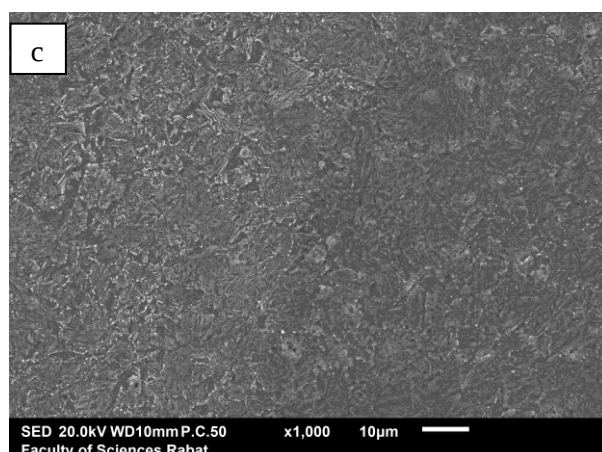


Figure III. 11 : Micrographies SEM d'échantillons d'acier au carbone (a) après immersion dans 1 M HCl seulement (b) avec 10^{-3} M de TOIE, and (c) avec 10^{-3} M de TFMI.

III.5. Étude de la réactivité chimique par des approches théoriques

Poursuivant nos travaux de recherche sur les propriétés anticorrosives des inhibiteurs à base d'imidazole tels que TOEI (94,90 %) et TFMI (89,20 %), une étude actuelle qui a appliqué des modèles électrochimiques, de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la simulation de dynamique moléculaire (DM), ces deux approches ont permis de donner une vision approximative sur le mécanisme d'adsorption de ces deux nouveaux inhibiteurs [31]. Dans cette partie, nous allons expliquer et corrélérer avec la DFT et l'analyse des indices de Fukui. En outre, des calculs de liaison étroite basés sur la fonctionnelle de la densité ont été effectués pour visualiser les interactions des inhibiteurs avec les atomes de la surface métallique qui favorisent leur adsorption. La simulation de DM a été employée pour envisager les interactions des inhibiteurs synthétisés avec les atomes de la surface du métal (Fer) ainsi qu'avec les espèces corrosives, comme cela se produit dans un environnement corrosif réel. En outre, l'analyse de la fonction de distribution radiale (FDR) a été utilisée pour élucider le comportement d'adsorption des molécules étudiées prévu par l'expérience.

III.5.1. Étude des propriétés électroniques par la DFT

III.5.1.1. Réactivité globale de TOEI et de TFMI

Pour bien corrélérer la capacité d'adsorption des inhibiteurs sur les atomes de la surface métallique, les orbitales moléculaires frontières (OMF) ainsi que les propriétés électroniques des inhibiteurs de la corrosion dans les solutions aqueuses acides ont été étudiées en utilisant la méthode DFT. Les OMF et les paramètres chimiques quantiques ont été calculés à l'aide du

programme Guassian 09. La géométrie des deux molécules neutres et protonées a été optimisée à l'aide de la fonction B3LYP en utilisant l'ensemble de bases de qualité 6-311G+(d,p).

Tous ces calculs théoriques ont été réalisés à l'état aqueux dans tous les calculs DFT. La visualisation des OMF obtenues pour les inhibiteurs actuels a été réalisée avec le logiciel GaussView05.

Les deux molécules testées portent dans la structure des hétéroatomes tels que N et O qui peuvent être protonés en milieu acide. Pour cette raison, le logiciel Marvin sketch a été utilisé pour définir le(s) ou les site(s) disponible(s) pour la protonation.

La Figure III.12 montre la variation du pourcentage de protonation en fonction du pH pour les formes neutre (1) et protonée (2). Comme constaté dans cette figure que la protonation a été effectuée au niveau de l'atome d'azote N₆ hybridé sp² du motif d'imidazol pour les deux molécules. Ceci résulte que ce site est plus favorable à la protonation de molécules étudiées en solution acide puisqu'il obtenues des pourcentages de distribution les plus élevés à pH proche de 0.

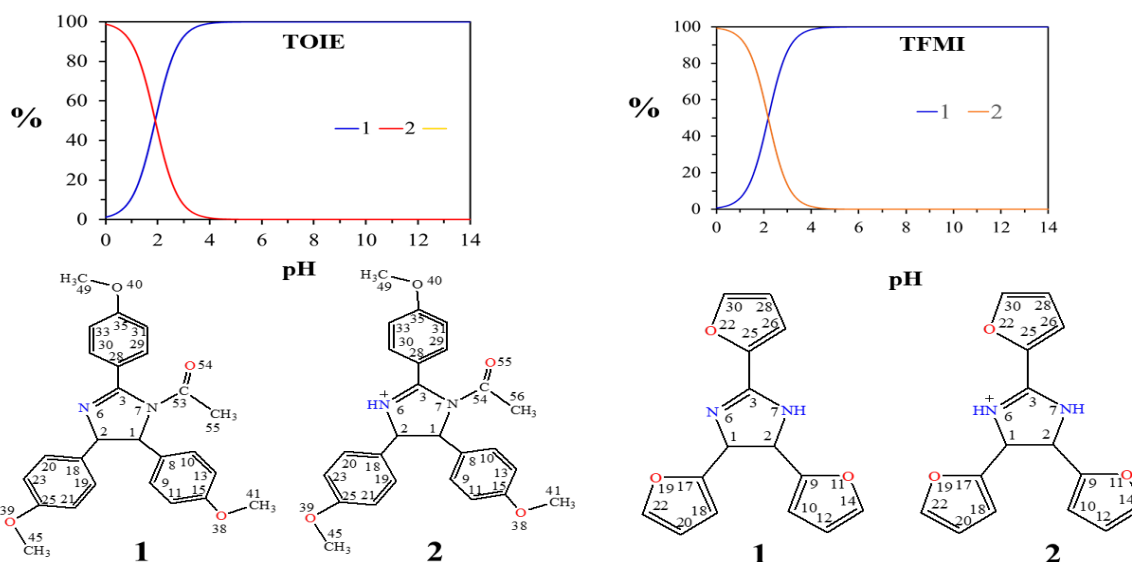


Figure III. 12 : Site probable à la protonation des molécules TOIE et TFMI en milieu acide.

Les géométries optimisées, les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO à l'état fondamental des molécules étudiées, ainsi que les diagrammes de gap énergétique de la forme neutre et protonée des espèces étudiées sont respectivement représentées dans les

Figures III.13 et III.14. Les structures géométriques présentées dans ces deux figures ne figurent aucune fréquence négative, ce qui montre une stabilité maximale.

L'analyse des résultats obtenus dans la Figure III.12 révèle que la répartition de la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO pour la molécule TFMI (1) est totale sur la structure de cette molécule, ce qui indique qu'il y a plusieurs sites donneurs et attracteurs des électrons, résultant une adsorption parallèle avec la surface métallique d'étude afin de la protéger contre la corrosion causée par des espèces présentes dans la solution acide.

Pour la molécule TOIE (1), la répartition électronique des orbitales LUMO est presque totale, tandis que la distribution dans le cas HOMO occupe la structure de base (imidazole) et deux groupements de méthoxyphényle, par conséquent, la combinaison entre ces deux orbitales conduits une adsorption totale sur la surface métallique.

Concernant les deux formes protonées, l'orbitale HOMO de TOIE (2) est concentrée sur la partie acyl-imidazole et les deux groupements méthoxyphényle attachés à C1 et C2, ce qui indique que ces régions sont responsables du don des électrons au cours du processus d'adsorption. Alors que la répartition LUMO est principalement localisée sur la partie acyl-imidazole et le méthoxyphényle attaché à C3, illustrant que les centres déficients en électrons dans ces parties sont les centres qui peuvent accepter des électrons pendant le processus d'adsorption.

Pour l'inhibiteur TFMI (2), la distribution électronique des orbitales HOMO est principalement répartie sur l'anneau imidazole et les deux groupements furaniques attachés à C1 et C2, ce qui confirme que les N, O et π -électrons de ces parties peuvent donner des électrons, tandis que l'orbital LUMO est principalement localisé sur l'anneau furanique attaché à C3 et l'anneau imidazole, ce qui indique que ces parties contiennent des centres capables d'accepter des électrons.

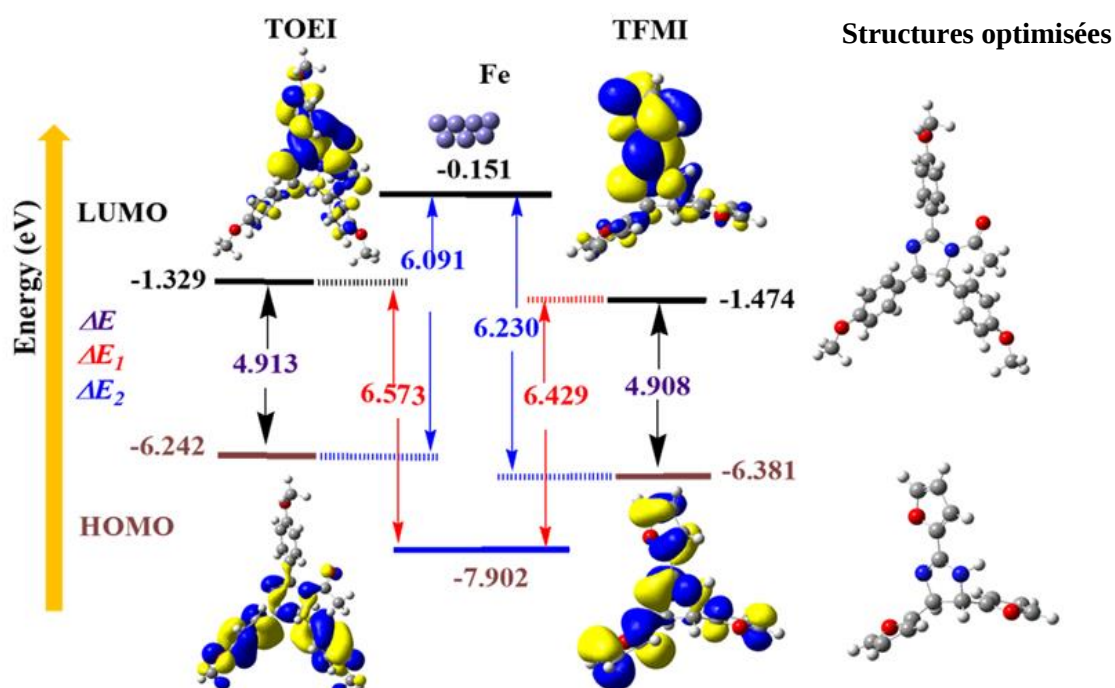


Figure III. 13: Structure optimisée, Diagrammes d'orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) des formes protonées des molécules inhibitrices étudiées. Les diagrammes des niveaux d'énergie des formes protonées envisagées et les gaps d'énergie des inhibiteurs de Fe sont représentés.

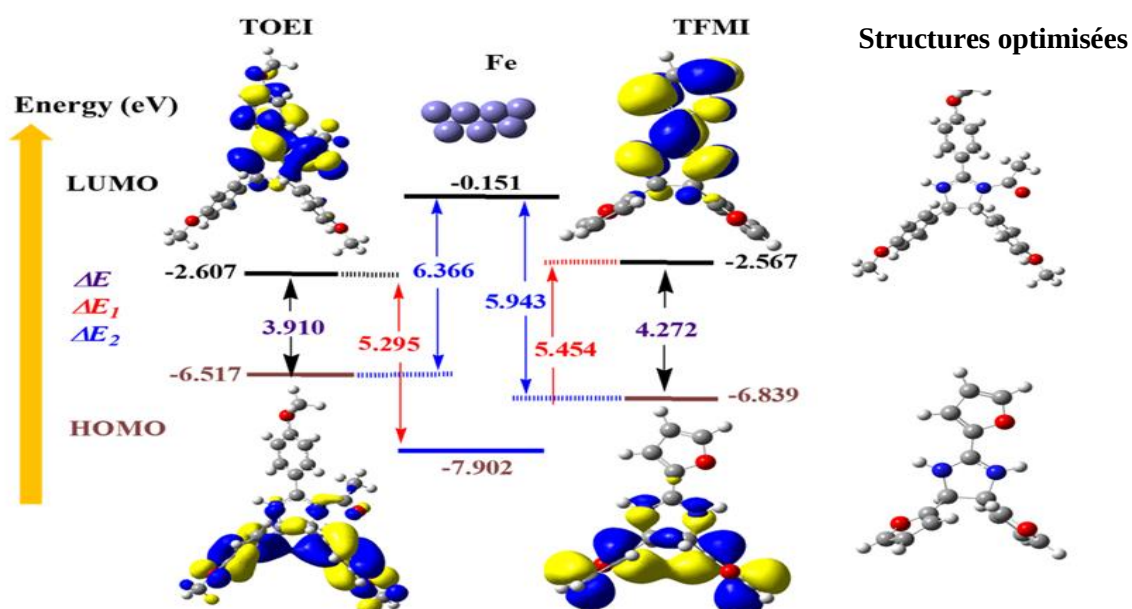


Figure III. 14: Structure optimisée, Diagrammes d'orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) des formes protonées des molécules inhibitrices étudiées. Les diagrammes des niveaux d'énergie des formes protonées envisagées et les gaps d'énergie des inhibiteurs de Fe sont représentés.

La littérature rapporte de nombreuses investigations sur la corrélation entre les descripteurs globaux de la réactivité et les efficacités inhibitrices des molécules organiques [47,48,51]. L'aptitude d'une molécule à donner des électrons est souvent associée à l' E_{HOMO} (orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie). Une forte réactivité chimique, c'est-à-dire une forte tendance à donner des électrons à un accepteur approprié qui possède des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas, est liée à une grande valeur de l'énergie HOMO. Au contraire, l'énergie LUMO (l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO})) indique l'aptitude d'une molécule à recevoir des électrons. Une molécule qui a une faible valeur d' E_{LUMO} accepte des électrons.

L'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron dans une molécule appelée aussi l'énergie de gap (ΔE) est la différence entre les deux niveaux énergétiques E_{LUMO} et E_{HOMO} ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) [52-56]. En effet, selon la théorie des orbitales moléculaires frontières, une molécule ayant d' E_{HOMO} plus élevée, d' E_{LUMO} plus basse et le gap énergétique le plus faible est généralement plus réactive. Les paramètres quantiques calculés pour les formes neutres et protonées des molécules étudiées sont rassemblés dans le Tableau III.7.

Les résultats obtenus montrent que le ΔE de la forme protonée de l'inhibiteur TOIE est inférieur à celui de la molécule TFMI, ce qui indique que la TOIE est plus réactive que la molécule TFMI. Ces résultats sont en bon concordance avec celle retenus expérimentalement.

Les écarts (gaps) énergétiques entre les énergies HOMO et LUMO de l'inhibiteur et ceux de la surface du Fe ($\Delta E_1 = E_{\text{LUMO}}(\text{inhibiteur}) - E_{\text{HOMO}}(\text{Fe})$ et $\Delta E_2 = E_{\text{LUMO}}(\text{Fe}) - E_{\text{HOMO}}(\text{inhibiteur})$) peuvent être utilisés pour estimer les interactions possibles entre le métal et l'inhibiteur. En considérant les formes neutres, les données regroupés dans le Tableau III.7 montrent, pour les deux inhibiteurs, que $\Delta E_1 < \Delta E_2$, ce qui signifie que les interactions entre E_{HOMO} de l'inhibiteur et E_{LUMO} du métal sont plus fortes et énergétiquement plus favorisées que celles entre E_{HOMO} du métal et E_{LUMO} des inhibiteurs. En ce sens, le métal peut agir comme accepteur d'électrons (acide de Lewis), tandis que les inhibiteurs agissent comme donneurs d'électrons (base de Lewis). Par conséquent, le flux d'électrons des inhibiteurs vers la surface du métal est énergétiquement plus favorable que le processus inverse. En revanche, la conclusion inverse peut être tirée pour les formes protonées. Cette contradiction dans les résultats peut être attribuée au processus de protonation qui affecte les électrons disponibles pour les interactions entre l'inhibiteur et le métal. En général, les résultats révèlent que les interactions entre le TOEI

neutre/protoné et le métal Fe ($\Delta E_2 = 6,091/6,688$ eV) devraient être plus fortes que celles entre l'inhibiteur TFMI neutre/protoné et le métal Fe ($\Delta E_2 = 6,230/6,366$ eV).

Un autre indice global de la réactivité est le moment dipolaire (μ). La valeur élevée de μ des inhibiteurs étudiés (TOEI (7,1 Debye) et TFMI (6,7 Debye), comme indiqué dans le Tableau 7, indique clairement que les inhibiteurs étudiés sont des composés polaires et que leur polarité est plus élevée que celle de l'eau (1,84 Debye) et qu'ils peuvent facilement expulser l'eau de la surface du métal. De même, la valeur plus élevée de μ suggère que les deux inhibiteurs peuvent certainement donner des électrons pour former une forte liaison $d\pi-p\pi$ [57]. En outre, nos valeurs de moment dipolaire de calcul révèlent que l'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur TOEI est supérieure à celle de l'inhibiteur TFMI, ce qui concorde avec les résultats expérimentaux. L'examen du tableau III. 7 indique que la forme protonée de la TOEI ($\sigma = 0,511$ eV⁻¹) a une valeur plus élevée de douceur que celle de la TFMI ($\sigma = 0,468$ eV⁻¹), ce qui suggère, conformément aux résultats expérimentaux, que l'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur TOEI est plus élevée que celle de la TFMI. De la même manière, la même conclusion peut être obtenue lorsque les autres descripteurs de réactivité chimique quantique tels que la dureté (η), l'électronégativité (χ) et l'électrophilie (ω) sont pris en compte.

L'étude de Lukovits montre que si $\Delta N < 3.6$; l'efficacité inhibitrice augmente avec l'aptitude à donner des électrons à la surface du métal. Les valeurs ΔN_{110} des espèces étudiées sont positives, ce qui indique que les électrons sont transférés de l'inhibiteur au métal et vice versa. Les résultats montrent que ΔN_{110} est positif et $< 3,6$, ce qui indique que les électrons passent de l'HOMO des inhibiteurs à la surface du métal, ce qui concorde avec les résultats des écarts énergétiques [49]. En outre, le site ΔN_{110} indique que l'ordre de l'efficacité d'inhibition des inhibiteurs étudiés est le suivant : TOFI (0,077) > TFMI (0,027).

En résumé, nous pouvons conclure que le calcul chimique quantique est très utile et soutient grandement les résultats expérimentaux et confirme que l'efficacité d'inhibition du TOFI est supérieure à celle du TFMI.

Tableau III. 7. Paramètres de chimie quantique pour les formes neutres et protonées des inhibiteurs TOEI et TFMI.

Paramètres de réactivité	Neutre		Protoné H ⁺	
	TOEI	TFMI	TOEI	TFMI
E _{HOMO} (eV)	-6,242	-6,381	-6,517	-6,839
E _{LUMO} (eV)	-1,329	-1,474	-2,607	-2,567
ΔE (eV)	4,913	4,908	3,910	4,272
ΔE ₁ (eV)	6,573	6,429	5,295	5,335
ΔE ₂ (eV)	6,091	6,230	6,366	6,688
X (eV)	3,804	3,933	4,566	4,704
H (eV)	2,310	2,307	1,832	2,023
σ (eV ⁻¹)	0,433	0,434	0,546	0,494
ω (eV)	3,131	3,353	5,689	5,468
ΔN ₁₁₀	0,220	0,192	0,069	0,029
μ (Debye)	7,800	4,900	7,100	6,700

III.5.1.2. Réactivité locale

Les inhibiteurs interagissent avec les centres métalliques selon une interaction de type donneur-accepteur qui est associée à la présence de centres localement actifs dans les inhibiteurs [37]. Il est nécessaire d'examiner la distribution des charges sur les différents sites donneurs ou accepteurs présents dans les molécules d'inhibiteurs. Par conséquent, l'analyse des indices de Fukui (IF) et le potentiel électrostatique moléculaire (PESM) sont les outils les plus authentiques pour analyser la nucléophilie et l'électrophile des molécules inhibitrices [38].

❖ Potentiel électrostatique moléculaire

Le PESH est lié directement à la densité électronique totale (DET). Il permet de décrire la distribution de la charge globale de la molécule ainsi que d'anticiper les sites d'addition électrophile [38]. Les représentations des potentiels électrostatiques moléculaires c'est-à-dire la densité électronique totale mappée avec le potentiel électrostatique des inhibiteurs étudiés ont été évaluées en utilisant la méthode DFT(B3LYP) /6-311G+(d,p)[33].

En général, les couleurs rouges et jaunes indiquent les régions négatives (donneurs des électrons) relatives à la réactivité électrophile, tandis que la couleur bleue indique les régions positives (accepteurs des électrons) liées à la réactivité nucléophile. Il est important de mentionner que la couleur bleue qui couvre la cartographique du PESM est attribuée à la protonation de l'atome N6. Les cartographiques du PESM des systèmes non protonés sont présentées dans la Figure III.15.

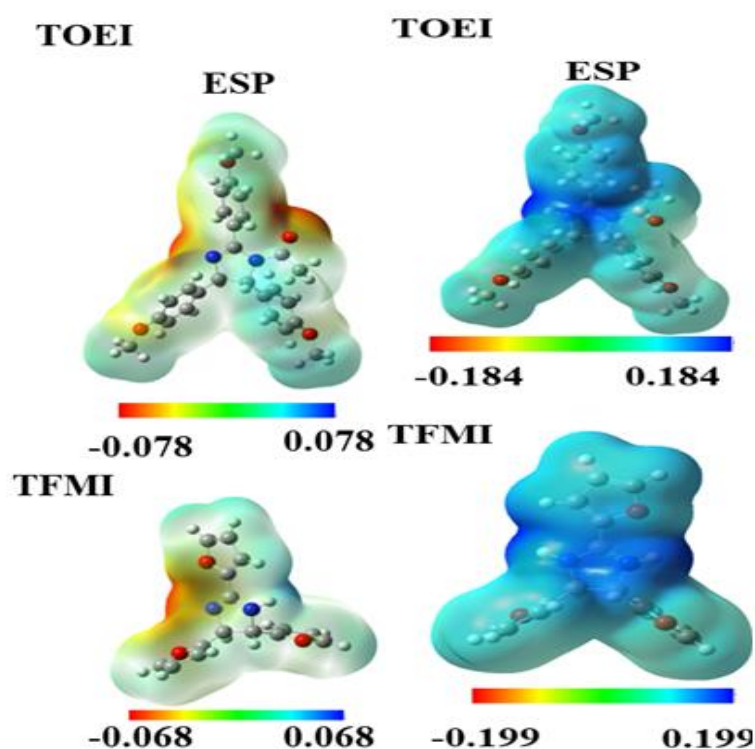


Figure III.15. Distribution de densité totale d'ESP pour les formes neutres et protonées des inhibiteurs OEI et TFMI : Région rouge : le site est riche en électrons, Région bleue : le site est déficient en électrons, Région jaune : le site est pauvre en électrons, Région verte : neutre.

❖ Fonctions de Fukui

Pour identifier les sites favorables aux attaques nucléophiles et/ou électrophiles des inhibiteurs étudiés, un calcul des descripteurs de la sélectivité en utilisant l'analyse de populations naturelles (NPA) a été effectué. Les sites atomiques pour électrophiles seront ceux portant une charge positive (f_k^+) et ayant tendance à accepter un électron, tandis que ceux destinés aux nucléophiles portent une charge négative (f_k^-) et ayant tendance à donner un électron [77]. Plus la valeur de f_k^+ et de f_k^- d'un atome donné est grande, plus sa réactivité

locale est élevée [78,79]. Les valeurs des indices de Fukui les plus pertinentes, ainsi les fonctions de Fukui de seconds ordres des molécules TOEI et TFMI à l'état neutre et protonée (uniquement pour les atomes d'azote, d'oxygène et quelques atomes de carbone) sont présentés sont rapportés dans le Tableau III.8.

Tableau III. 8 : Les indices de Fukui les plus pertinents pour les TOEI et TFMI neutres et protonées.

Atome	f_k^-	f_k^+	f_k^2	Atome	f_k^-	f_k^+	f_k^2
Neutra				Protoné H ⁺			
TOEI							
O39	0,060	0,004	-0,056	O38	0,071	0,005	-0,066
C18	0,051	0,002	-0,049	C8	0,055	-0,004	-0,058
O38	0,051	0,005	-0,046	O39	0,055	0,004	-0,051
C25	0,050	0,008	-0,042	C15	0,054	0,008	-0,046
C53	0,007	0,071	0,064	N6	0,007	0,073	0,067
C3	0,012	0,085	0,073	O54	0,012	0,090	0,078
N6	0,023	0,103	0,080	C3	0,006	0,118	0,112
TFMI							
C22	0,089	0,016	-0,073	C22	0,100	0,012	-0,089
C17	0,061	0,006	-0,056	C14	0,099	0,011	-0,088
C18	0,063	0,016	-0,047	C17	0,075	-0,001	-0,076
N6	0,093	0,101	0,008	C9	0,074	-0,001	-0,075
C3	0,036	0,091	0,055	C30	0,009	0,107	0,097
C30	0,048	0,105	0,057	C26	0,009	0,116	0,107
C26	0,036	0,107	0,071	C3	0,010	0,121	0,111

Les isosurfaces des fonctions de Fukui pour les attaques nucléophiles et électrophiles, ainsi que les fonctions de Fukui doubles (fonctions de Fukui de second ordre) pour les deux inhibiteurs sous leurs formes neutres et protonées sont respectivement représentées dans les deux Figures III.16 et 17.

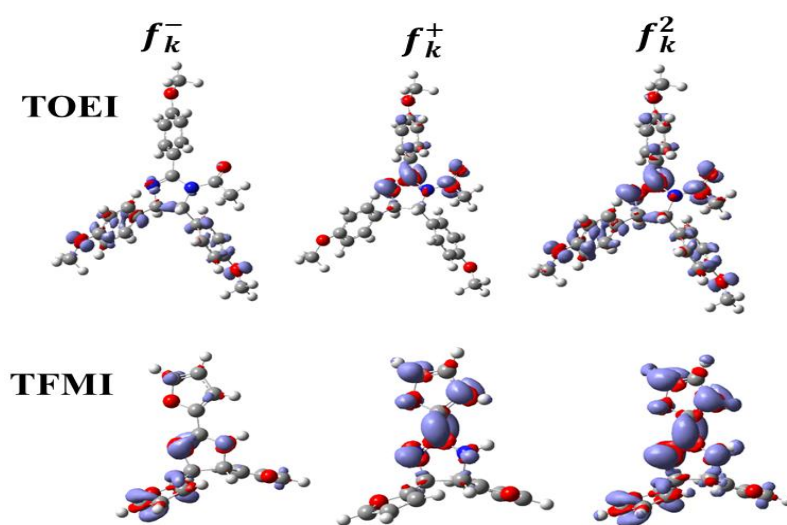


Figure III.16: Isosurfaces 3D des fonctions de Fukui (densité d'isosurface = 0,003 u.a.) pour les inhibiteurs neutres (couleur violette pour les valeurs positives et couleur rouge pour les valeurs négatives).

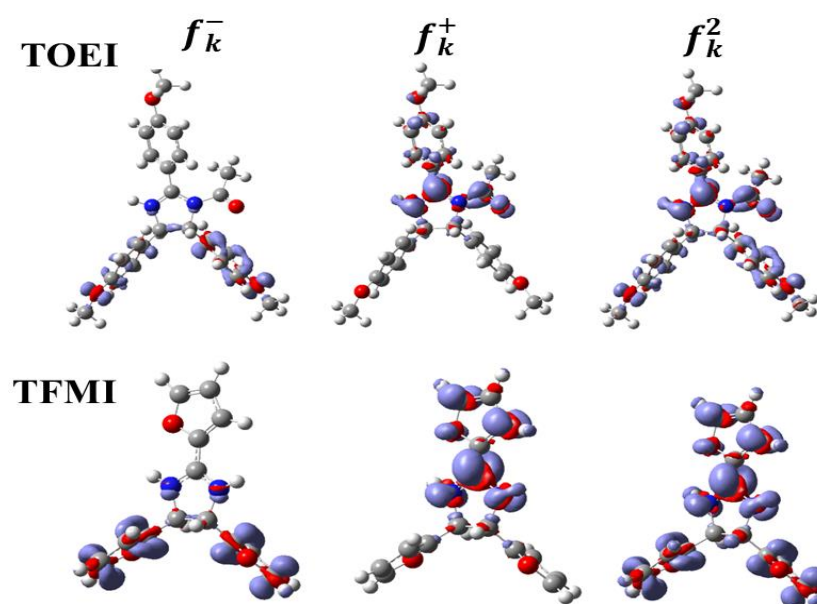


Figure III. 17. Isosurfaces 3D des fonctions de Fukui (densité d'isosurface = 0,003 u.a.) pour les inhibiteurs protonés (couleur violette pour les valeurs positives et couleur rouge pour les valeurs négatives).

Des informations quantitatives sur les centres les plus réactifs pour les attaques nucléophiles et électrophiles peuvent être obtenues en visualisant les isosurfaces 3D des fonctions de Fukui nucléophiles et électrophiles, ainsi que leur double fonction (Figures III.16 et III.17). Ces isosurfaces confirment ce que nous avons précédemment discuté pour les

orbitales HOMO et LUMO. D'autre part, des informations quantitatives sur les sites réactifs peuvent être obtenues en calculant les valeurs numériques des fonctions de Fukui, appelées fonctions de Fukui condensées (Tableau III.8).

➤ **Pour les formes neutres de TOEI et TFMI :**

Les valeurs élevées de f_k^- les plus favorables aux attaques électrophiles sont portées par les atomes O39, C18, O38 et C25 pour TOEI et par les atomes C22 et N6 pour TFMI. Ces atomes peuvent établir des liaisons de coordination avec les atomes de Fe grâce à leur pouvoir donneur d'électrons. Cependant, les trois valeurs les plus importants f_k^+ sont portées par les atomes N6, C3 et O34 pour TOEI qui sont favorables aux attaques nucléophiles et les atomes C26 et C30 pour TFMI. Ces atomes sont également susceptibles d'établir des interactions chimiques par effet de rétrodonation d'électrons depuis la surface du métal, contribuant, ainsi, au renforcement de l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de Fe.

Pour les fonctions de Fukui de second ordre et dans le cas de l'inhibiteur TOEI neutre, les atomes O39 et C18 sont les valeurs les plus négatives, qui sont favorisées par les réactifs nucléophiles. N6 et C3 sont les valeurs les plus positives et sont donc favorisées par les réactifs électrophiles. Ces résultats indiquent que les centres N6 et C3 du cycle d'imidazole agissent comme des bases de Lewis qui sont capables de donner des électrons à la surface du métal. En revanche, les centres O39 et C18 ont tendance à accepter les électrons du métal Fe qui agissent comme des acides de Lewis.

Pour les fonctions de Fukui de second ordre et dans le cas de l'inhibiteur TFMI neutre. Les atomes C26 et C30 ont les valeurs les plus positives, ce qui sont favorables aux réactifs électrophiles. Tandis que C22 et C17 sont les valeurs les plus négatives qui sont donc favorisées par les réactifs électrophiles. Ces résultats indiquent que les centres N6 et C22 de du cycle d'imidazole se comportent comme des bases de Lewis et que les centres C26 et C30 agissent comme des acides de Lewis.

➤ **Pour les formes protonées des inhibiteurs TOEI et TFMI :**

Les valeurs élevées de f_k^- les plus réactives pour les attaques électrophiles sont portées par les atomes O38 et O39 pour TOEI protonée et par les atomes C22 et C14 pour TFMI protonée. Ces atomes agissent comme des sites donneurs d'électrons établissant des interactions avec les atomes de Fe.

Cependant, des valeurs plus appréciées de f_k^+ sont responsables aux attaques nucléophiles sont portées par les atomes C3 et C54 pour TOEI protonée et par les atomes C3

et C26 pour TFMI protonée. Ces sites sont très favorables à l'établissement d'interactions électrostatiques avec les charges négatives portées par les ions de chlorures adsorbés sur la surface du métal en milieu HCl. Ces interactions contribuent à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier afin de le protéger contre le phénomène de corrosion.

Pour les fonctions de Fukui de second ordre de la molécule TOEI protonée, les valeurs les plus positives se produisent en C3, C54 et N6, ce qui suggère que ces sites sont les plus favorables aux attaques électrophiles, les atomes O38 et C8 ont les valeurs les plus négatives et qui sont donc favorisées par les réactifs électrophiles. Dans le cas de la TFMI protonée, C22 et C17 ont les valeurs les plus négatives et qui sont donc favorisées par les réactifs électrophiles, en revanche C3 et 26 ont les valeurs les plus positives et qui sont donc favorisés par les réactifs nucléophiles.

III.5.2. Étude de la simulation de dynamique moléculaire

La simulation de dynamique moléculaire (DM) est considérée comme une méthode très efficace et plus courante pour expliquer le mécanisme d'adsorption d'une molécule sur un métal [39]. L'objectif de ce travail est d'évaluer et de prédire la configuration la plus favorable des formes neutres et protonées des molécules TFMI et TOEI adsorbées sur la surface de fer (Fe (110)). En outre, les Figures III.18 et III.19 reproduisent la meilleure configuration d'adsorption des deux formes sur la surface de Fe(110). Comme indiqué par les vues latérale et supérieure, les configurations optimisées des molécules neutres occupent une partie substantielle du Fe (110). Cela prouve que les molécules simulées portent plusieurs sites réactifs localisés dans la partie rempliée par les orbitales HOMO et LUMO avec les atomes de fer, et ont une grande possibilité d'adsorption sur le métal par la présence des liaisons de coordination inhibiteur-Fe. Cependant, les formes protonées portent quelque motifs et atomes qui n'interagissent pas avec la première couche de fer(110). L'effet de protonation suggère que ces formes sont moins réactives que celle protonée et sortante la molécule TFMI dont le motif du furane s'oriente vers le haute, ce qui influe négativement sur son activité chimique (efficacité inhibitrice).

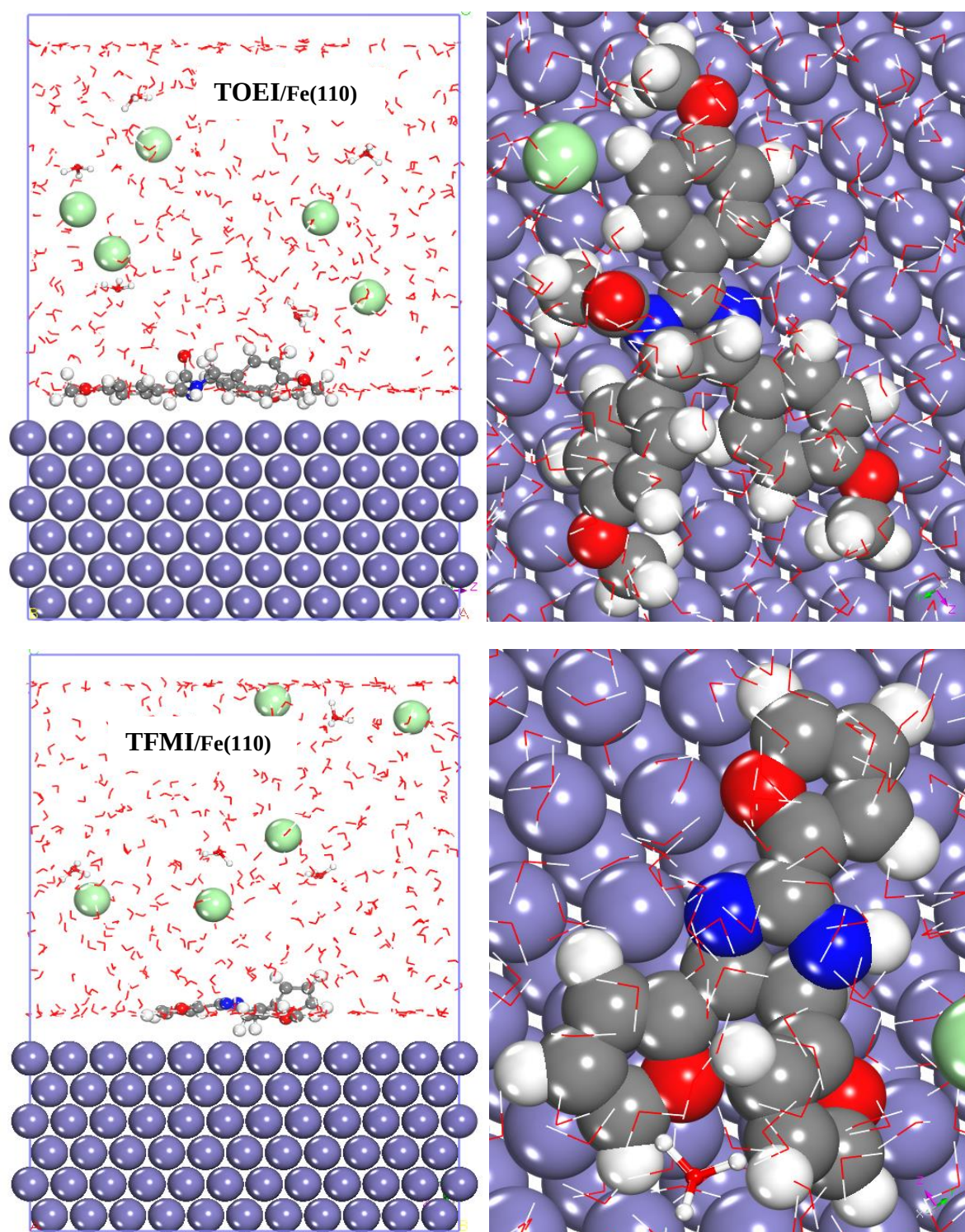


Figure III. 18 : Mode d'adsorption des formes neutres (Vues latérales (à gauche) et supérieures (à droite) sur Fe(110) à 303 K.

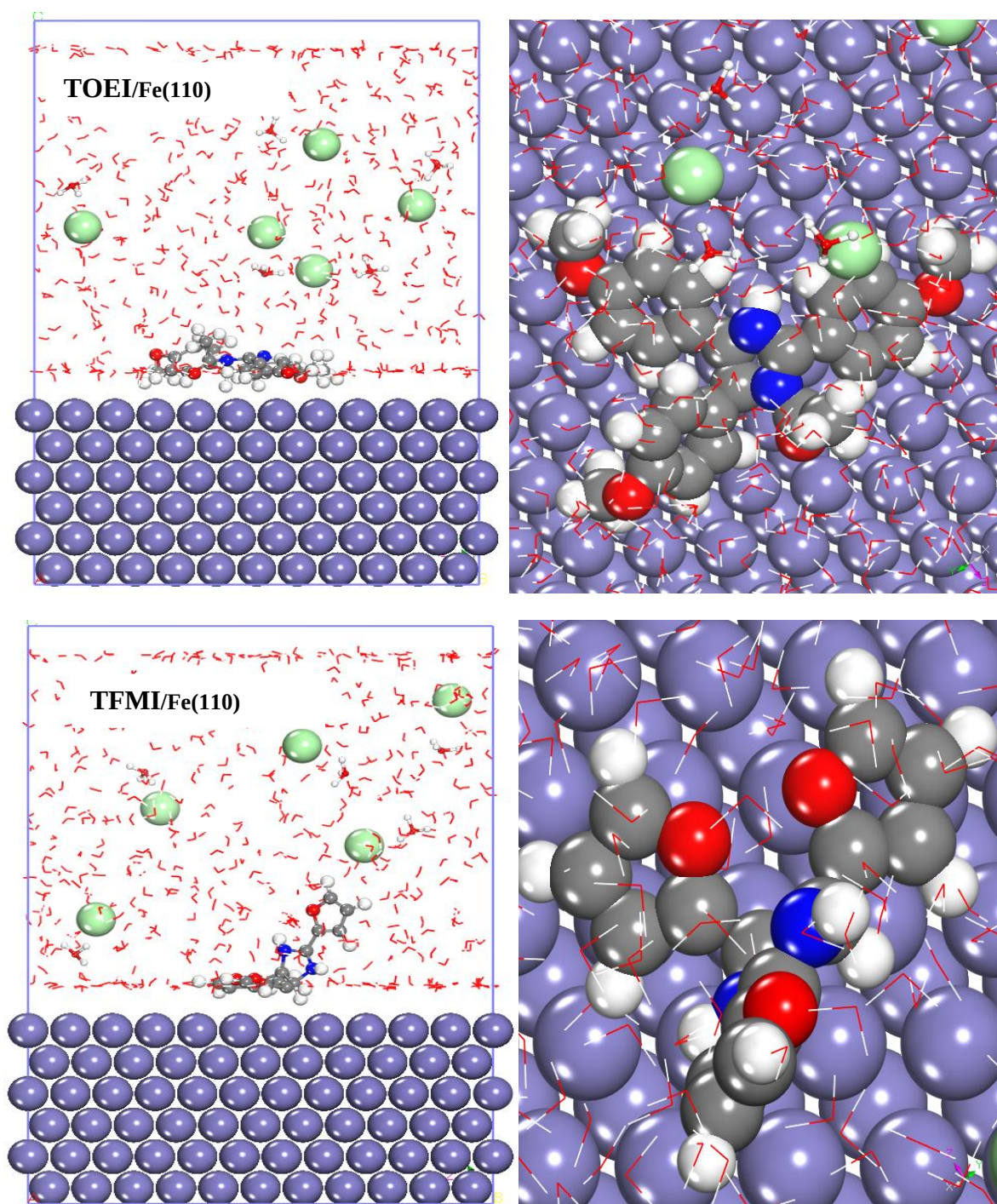


Figure III. 19 : Mode d'adsorption des formes protonées (Vues latérales (à gauche) et supérieures (à droite) sur Fe(110) à 303 K.

L'énergie d'interaction $E_{\text{interaction}}$ permet d'évaluer la capacité d'adsorption des composés étudiés sur la surface de Fe(110). Généralement, les valeurs négatives élevées des énergies d'interaction indiquent une forte interaction des inhibiteurs avec les atomes de fer de la première couche.

L' $E_{interaction}$ est déterminée selon l'équation suivante [58]:

$$E_{interaction} = - E_{(surface+ solution)} - E_{inhibiteur} + E_{totale} \quad (1)$$

E_{totale} est l'énergie totale de l'ensemble du système et $E_{inhibiteur}$ est l'énergie totale de l'inhibiteur.

La valeur faible d' $E_{interaction}$ atteste des interactions de toutes les formes avec les atomes de fer [59]. Les valeurs de ce descripteur pour tous les systèmes sont calculées et regroupées dans le Tableau III.9, il ressort de l'étude comparative que la valeur la plus négative de TOEI (neutre)/Fe(110) ($-1090,659 \text{ kJ mol}^{-1}$) indique une interaction plus important. Par conséquent, les analyses énergétiques et géométriques des interactions interfaciales inhibiteur/métal révèlent la grande tendance des dérivés d'imidazole à recouvrir la surface du Fe (110) en formant un couche protectrice limitante la dissolution du métal. La force d'adhérence de cette couche suit l'ordre suivant : TOEI/Fe(110) > TFMI/Fe(110) ; TOEIprot/Fe(110) > TFMIprot/Fe(110), ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux et ceux de la chimie quantique obtenu précédemment

Tableau III. 9 : $E_{interaction}$ pour les systèmes TOEI/Fe(110), TFMI/Fe(110), TOEI protonée /Fe(110), et TFMI protonée/Fe(110).

Formes	Forme neutre		Forme protonée	
Systèmes	TOEI/Fe(110)	TFMI/Fe(110)	TOEI/Fe(110)	TFMI/Fe(110)
$E_{interaction} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-1090,659	-1066,427	-1085,547	-1055,618

III.6. Analyse de fonction de distribution de la densité radiale (FDR)

L'analyse de la fonction de distribution de la densité radiale (FDR) a été utilisée pour déterminer la distance de liaison entre deux espèces qui interagissent, c'est-à-dire la molécule d'inhibiteur et les atomes de la surface du fer. La littérature révèle que si le premier pic dû à l'interaction de l'espèce A avec l'espèce B présentée dans la représentation graphique de $g_{AB}(r)$ se situe entre 1 et 3,5 Å le long de l'axe de distance, la nature de leur interaction est supposée être la chimisorption, tandis que si les pics apparaissent à des positions supérieures à 3,5 Å, il s'agit d'une physisorption [60]. Dans la présente étude, les résultats de la FDR sont apparus à la Figure III.19. Il est clair que l'analyse de longueur des liaisons obtenues dans la Figure III.20, nous peuvent constater que la longueur de liaison pour TOEI-Fe(110) sont inférieurs à

3,5Å, cela suggère donc que cet inhibiteur interagissent avec les atomes de la surface du Fe(110), donnant lieu à la formation d'une liaison chimique (c'est-à-dire la chimisorption) entre eux. Cette chimisorption des inhibiteurs sur la surface du Fe(110) facilite la formation de couche protectrice sur la surface du métal qui, d'autre part, agit comme une barrière et protège les métaux de l'attaque corrosive de la solution acide.

Inversement les longueurs de liaison TFMI-Fe(110), TOEIprot-Fe(110), et TFMIprot-Fe(110) indiquent des interactions électrostatiques entre les atomes d'azotes sélectionnés et les atomes de fer.

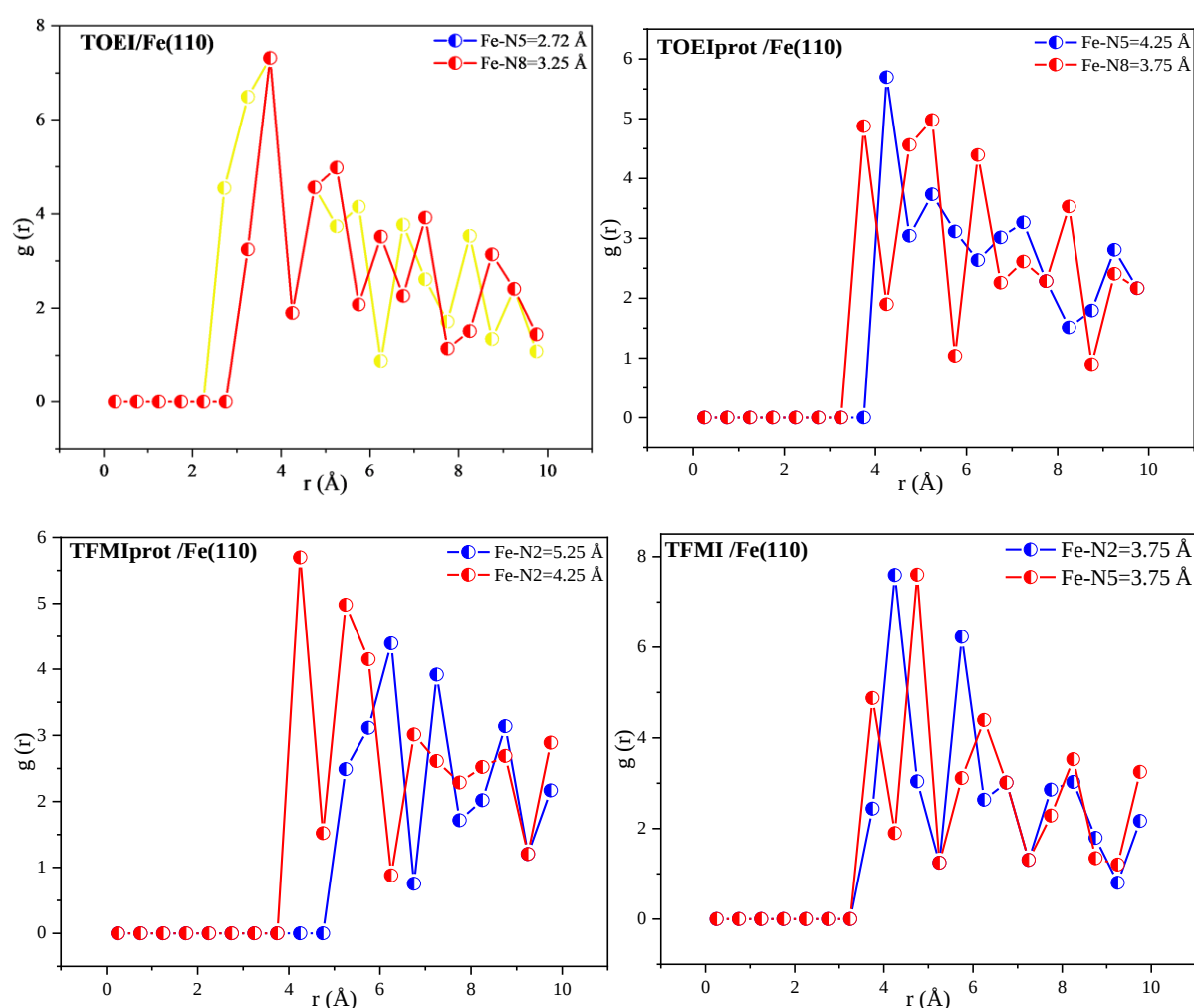


Figure III. 20 : FDR des longueurs de liaisons d'inhibiteur-Fe(110) à 303 K.

IV. Conclusion

L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M par des composés organiques dérivés d'imidazole à savoir TOEI : 1-((4R,5S)-2,4,5-tris(4-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)ethan-1-one, TFMI : (4S,5R)-2,4,5-tri(furan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazole, en utilisant différentes techniques électrochimiques couplées aux études théorique par la méthode de DFT et la (SDM). Les résultats obtenus permettent de tirer certaines conclusions :

- Les molécules étudiées de l'imidazole présentent une bonne inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl, et Leurs efficacités inhibitrices augmentent avec la concentration pour atteindre une efficacité optimale à une concentration de 10^{-3} M TOIE > TFMI. La substitution du furan-2-yl (TFMI) par le 4-méthoxyphényle au TOIE améliore les performances d'inhibition.
- Une légère réduction de l'efficacité inhibitrice a été observée fur et à mesure que la température augmente.
- Les études PPD révèlent que les dérivés de l'imidazole fonctionnent comme des inhibiteurs de type mixte puisque le déplacement maximal de $E_{\text{corr}}(\text{inhibiteur})$ par rapport au $E_{\text{corr}}(\text{HCl})$ ne dépasse pas 80 mV.
- Les résultats de l'SIE montrent que la présence des dérivés d'imidazole augmente le R_p tout en diminuant le C_{dl} , ce qui prouve la capacité de ces inhibiteurs d'imidazole à empêcher la dissolution de l'acier au carbone.
- L'isotherme d'adsorption de Langmuir indique que les molécules d'imidazole s'adsorbent chimiquement sur l'acier au carbone.
- L'analyse de la surface de l'acier au carbone par MEB a montré que les quantités de produits de rouille diminuaient de manière significative en présence des composés étudiés.
- L'analyse de la solution par spectrométrie UV-visible a démontré que ces composés testés forment un complexe avec les ions de fer.
- Les calculs de chimie quantique ont été effectués à l'aide de la DFT et la simulation de la dynamique moléculaire reflète l'ordre obtenu par l'étude expérimentale que l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'inhibiteur TOEI et supérieure à celle de l'inhibiteur TFMI.

- L'étude des descripteurs théoriques de réactivité (indices de Fukui) justifie la réactivité des inhibiteurs étudiés ont montré de nombreux sites actifs pour les interactions de liaison et de non-liaison avec la surface de métal et que ces composés interagissent avec la surface du substrat métallique grâce aux groupements contenant des hétéroatomes, notamment les doublets libres de N et O, ainsi que les cycles aromatiques.
- L'analyse par la simulation de DM permet globalement de conclure que les inhibiteurs interagissent fortement par adsorption à la surface de l'acier, assurant, ainsi sa protection contre la corrosion.

Références

- [1] L. Wittocx, M. Buyle, A. Audenaert, O. Seuntjens, N. Renne, B. Craeye, Revamping corrosion damaged reinforced concrete balconies: Life cycle assessment and life cycle cost of life-extending repair methods. *J. Build. Eng.* 52 (2022) 104436.
- [2] A. N. Conejo, J. P. Birat, A. Dutta, A review of the current environmental challenges of the steel industry and its value chain, *J. Environ. Manage.* 259 (2020)109782.
- [3] T. S. Hamidon, M. H. Hussin, Susceptibility of hybrid sol-gel (TEOS-APTES) doped with caffeine as potent corrosion protective coatings for mild steel in 3.5 wt.% NaCl. *Prog. Org. Coat.* 140 (2020) 105478.
- [4] F. Xie, J. Li, T. Zou, D. Wang, M. Wu, X. Sun, Stress corrosion cracking behavior induced by Sulfate-reducing bacteria and cathodic protection on X80 pipeline steel. *Constr. Build. Mater.* 308 (2021)125093.
- [5] A. Goyal, H. S. Pouya, E. Ganjian, A. O. Olubanwo, M. Khorami, Predicting the corrosion rate of steel in cathodically protected concrete using potential shift. *Constr. Build. Mater.* 194 (2019) 344-349.
- [6] M. El Faydy, B. Lakhriissi, A. Guenbour, S. Kaya, F. Bentiss, I. Warad, A. Zarrouk. In situ synthesis, electrochemical, surface morphological, UV-visible, DFT and Monte Carlo simulations of novel 5-substituted-8-hydroxyquinoline for corrosion protection of carbon steel in a hydrochloric acid solution, *J. Mol. Liq.* 280 (2019) 341-359
- [7] Y. Morozov, L.M. Calado, R.A. Shakoar, R. Raj, R. Kahraman, M.G. Taryba, M.F. Montemor, Epoxy coatings modified with a new cerium phosphate inhibitor for smart corrosion protection of steel. *Corros. Sci.* 159 (2019) 108128.
- [8] O. A. Omotosho, J. O. Okeniyi, O. O. Ajayi, Performance evaluation of potassium dichromate and potassium chromate inhibitors on concrete steel rebar corrosion. *J. Fail. Anal. Prev.* 10 (2010) 408-415.
- [9] E. A. Noor, The inhibition of mild steel corrosion in phosphoric acid solutions by some N-heterocyclic compounds in the salt form, *Corros. Sci.* 47 (2005) 33-55.
- [10] J.Saranya, M.Sowmiya, P.Sounthari, K. Parameswari, S.Chitra, K.Senthilkumar, N-heterocycles as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium, *J. Mol. Liq.* 216(2016) 42-52.

- [11] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corros. Sci.* 79 (2014) 50-58.
- [12] B. Shehnazdeep, A study on effectiveness of inorganic and organic corrosion inhibitors on rebar corrosion in concrete: A review, *Mater. Today*. 65(2)(2022) 1360-1366
- [13] A. Nazari, B. Ramezanzadeh, L. Guo, A. Dehghani, Application of green active biomolecules from the aquatic extract of Mint leaves for steel corrosion control in hydrochloric acid (1M) solution: Surface, electrochemical, and theoretical explorations. *Colloids Surf., A* 656(2023) 130540.
- [14] M. A. Bedair, H. M. Elaryian, A. H. Bedair, R. M. Aboushahba, A. S. El-Aziz Fouda, Novel coumarin-buta-1,3-diene conjugated donor-acceptor systems as corrosion inhibitors for mild steel in 1.0 M HCl: Synthesis, electrochemical, computational and SRB biological resistivity. *Inorg. Chem. Commun.* 148(2023)110304.
- [15] Z.M. Alamshany, A. A. Ganash, Synthesis, characterization, and anti-corrosion properties of an 8-hydroxyquinoline derivative, *Heliyon* 5 (11) (2019) e 02895.
- [16] Sheetal, R. Batra, A. K. Singh, M. Singh, S. Thakur, B. Pani, S. Kaya, Advancement of corrosion inhibitor system through N-heterocyclic compounds: a review. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 58 (2023)73-101.
- [17] G.A. Zhang, X.M. Hou, B.S. Hou, H.F. Liu, Benzimidazole derivatives as novel inhibitors for the corrosion of mild steel in acidic solution: Experimental and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 278 (2019) 413-427
- [18] S. Rulhania, S. Kumar, B. Nehra, GD Gupta, V. Monga, An insight into the medicinal perspective of synthetic analogs of imidazole. *Journal of molecular structure*, 1232 (2021) 129982.
- [19] L. Chen, B. Zhao, Z. Fan, X. Liu, Q. Wu, H. Li, H. Wang, Synthesis of Novel 3,4-Chloroisthiazole-Based Imidazoles as Fungicides and Evaluation of Their Mode of Action, *J. Agric. Food Chem.* 66 (2018) 7319-7327.
- [20] A.K. Gopalakrishnan, S A. Angamaly, M. P. Velayudhan, An Insight into the Biological Properties of Imidazole-Based Schiff Bases: A Review. *ChemistrySelect*, 6(40) (2021) 10918-10947.

- [21] R. Gujjarappa, A.K. Kabi, S. Sravani, A. Garg, N. Vodnala, U. Tyagi, D. Kaldhi, R. Velayutham, V. Singh, S.Gupta, C. C. Malakar, Overview on Biological Activities of Imidazole Derivatives, In Nanostructured Biomaterials: Basic Structures and Applications. Book (2022) 135-227.
- [22] K. Shalini, P. K. Sharma, N. Kumar, Imidazole and its biological activities: A review. Der Chemica Sinica, 1 (2010)36-47.
- [23] A. El Asri, A. Jmiai, M. M. Rguiti, R. Oukhrib, K. Abbiche, H. Zejli, M. Hilali, H. Bourzi, L. Bazzi, S. El Issami, computational and experimental studies of the inhibitory effect of imidazole derivatives for the corrosion of copper in an acid medium. J. Mol. Liq. 345 (2022)117813.
- [24] D. Kumar, V. Jain, B. Rai, Imidazole derivatives as corrosion inhibitors for copper: A DFT and reactive force field study. Corros. Sci. 171(2020) 108724.
- [25] H. M. Abd El-Lateef, K. Shalabi, A. A. Abdelhamid, One-pot synthesis of novel triphenyl hexyl imidazole derivatives catalyzed by ionic liquid for acid corrosion inhibition of C1018 steel: Experimental and computational perspectives. J. Mol. Liq. 334(2021)116081.
- [26] A. Standard, G1-03," Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens vol. 3, Annual Book of ASTM Standards, (2003) 17-25
- [27] AHMED, Nahed K. Pharmaceutical composition comprising daunorubicin potentiated with 2, 4, 5-tri (4-methoxyphenyl)-4, 5-dihydroimidazole. U.S. Patent No 5,182,268, 26 janv. 1993.
- [28]W. Al Garadi, K. Jrajri, M. El Faydy, F. Benhiba, L. El Ghayati, N.K. Sebbar, E.M. Essassi, I. Warad, A. Guenbour, A. Bellaouchou, C. Jama, A. Alsalmé, A. Zarrouk, 4-phenyl-decahydro-1H-1,5-benzodiazepin-2-one as novel and effective corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution: A combined experimental and empirical studies, J. Indian Chem. Soc. 99 (2022) 100742.
- [29] M. El Faydy, H. About, F. Benhiba, B. Lakhrissi, A. Guenbour, F. Bentiss, I. Warad, E.E. Ebenso, A. Zarrouk, The inhibitory effect of two 5-alkylthio-8-hydroxyquinoline

- salts on steel C22E in a molar electrolyte of hydrochloric acid: Experimental and theoretical studies, *Surf. Interfaces* 20 (2020)100575.
- [30] P. Kannan, J. Karthikeyan, P. Murugan, T.S. Rao, N. Rajendran, Corrosion inhibition effect of novel methyl benzimidazolium ionic liquid for carbon steel in HCl medium, *J. Mol. Liq.* 221 (2016) 368- 380.
- [31] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y. Chen, Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 78 (2014) 260-268
- [32] Y. Kharbach, F.Z. Qachchachi, A. Haoudi, M. Tourabi, A. Zarrouk, C. Jama, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, F. Bentiss, Anticorrosion performance of three newly synthesized isatin derivatives on carbon steel in hydrochloric acid pickling environment: Electrochemical, surface and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 246 (2017) 302-316.
- [33] M. Yadav, L. Gope, N. Kumari, P. Yadav, Corrosion inhibition performance of pyranopyrazole derivatives for mild steel in HCl solution: Gravimetric, electrochemical and DFT studies. *J. Mol. Liq.* 216(2016)78-86.
- [34] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, Integrated modeling and electrochemical study of Myrobalan extract for mild steel corrosion retardation in acidizing media, *J. Mol. Liq.* 298 (2020) 112046.
- [35] V. Saraswat, M. Yadav, Computational and electrochemical analysis on quinoxalines as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *J. Mol. Liq.* 297 (2020) 111883.
- [36] L. Gao, S. Peng, X. Huang, Z. Gong, A combined experimental and theoretical study of papain as a biological eco-friendly inhibitor for copper corrosion in H₂SO₄ medium. *Appl. Surf. Sci.* 511(2020)145446.
- [37] W. Zhang, R. Ma, H. Liu, Y. Liu, S. Li, L. Niu, Electrochemical and surface analysis studies of 2-(quinolin-2-yl) quinazolin-4 (3H)-one as corrosion inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid. *J. Mol. Liq.* 222 (2016)671-679.

- [38] L. O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, Experimental and computational studies on propanone derivatives of quinoxalin-6-yl-4,5-dihydropyrazole as inhibitors of mild steel corrosion in hydrochloric acid, *J. Colloid Interface Sci.* 561 (2020) 104-116.
- [39] G. Laadam, M. El Faydy, F. Benhiba, A. Titi, H. Amegroud, A. S. Al-Gorair, H. Hawsawi, R. Touzani, I. Warad, A. Bellaouchou, A. Guenbour, M. Abdallah, A. Zarrouk, Outstanding anti-corrosion performance of two pyrazole derivatives on carbon steel in acidic medium: Experimental and quantum-chemical examinations. *J. Mol. Liq.* (2023)121268.
- [40] L. Guo, S.H. Zhu, S.T. Zhang, Experimental and theoretical studies of benzalkonium chloride as an inhibitor for carbon steel corrosion in sulfuric acid, *J. Ind. Eng. Chem.* 24 (2015) 174-180.
- [41] M. Bouassiria, T. Laabaissi, F. Benhiba, M. El Faydy, H. Fakhry, H. Oudda, M. Assouag, R. Tourir, A. Guenbour, B. Lakhrissi, I. Warad, A. Zarrouk, Corrosion inhibition effect of 5-(4-methylpiperazine)-methylquinoline-8-ol on carbon steel in molar acid medium, *Inorg. Chem. Commun.* 123 (2021)108366.
- [42] P. Singh, V. Srivastava, M. A. Quraishi, Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies. *J.Mol. Liq.* 216 (2016) 164-173.
- [43] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenee, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2915–2931.
- [44] D.M. Gurudatt, K.N. Mohana, Synthesis of new pyridine based 1,3,4-oxadiazole derivatives and their corrosion inhibition performance on mild steel in 0.5 M hydrochloric acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2092–2105.
- [45] M. Muralisankar, R. Sreedharan, S. Sujith, N.S.P. Bhuvanesh, A. Sreekanth, N(1)- pentyl isatin-N(4)-methyl-N(4)-phenyl thiosemicarbazone (PITSc) as a corrosion inhibitor on mild steel in HCl, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 171-182.

- [46] M. El Faydy, F. Benhiba, A. Berisha, Y. Kerroum, C. Jama, B. Lakhri, A. Guenbour, I. Warad, A. Zarrouk. An experimental-coupled empirical investigation on the corrosion inhibitory action of 7-alkyl-8-Hydroxyquinolines on C35E steel in HCl electrolyte, *J. Mol. Liq.* 317(2020) 113973.
- [47] Ş. Erdoğan, Z. S. Safi, S. Kaya, D. Ö. Işın, L. Guo, and C. Kaya, "A computational study on corrosion inhibition performances of novel quinoline derivatives against the corrosion of iron," *J. Mol. Struct.* 1134, (2017) 751-761,.
- [48] L. Guo *et al.*, "Anticorrosive effects of some thiophene derivatives against the corrosion of iron: a computational study," *Front. Chem. (Cleveland)*, (2018) 155.
- [49] I. Lukovits, E. Kalman, and F. Zucchi, "Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency," *Corros*, 57 (2001) 3-8.
- [50] B. Cherinka *et al.*, "Marvin: A tool kit for streamlined access and visualization of the SDSS-IV MaNGA data set," *The Astronomical Journal*, 158 (2019) 74.
- [51] B. El Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, and M. Lagrenee, "Synthesis and comparative study of the inhibitive effect of some new triazole derivatives towards corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution," *Mater.Chem.Phys.*, 77 (2003) 489-496.
- [52] G. Klopman, "Chemical reactivity and the concept of charge-and frontier-controlled reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 223-234,.
- [53] K. Fukui, "Role of frontier orbitals in chemical reactions," *sci*, 218 (1982) 747-754.
- [54] L. Kadiri *et al.*, "Adsorption properties of coriander seeds: Spectroscopic kinetic thermodynamic and computational approaches," *J.Mol.Liq*, (2021) 116971.
- [55] O. Dagdag *et al.*, "Cyclotriphosphazene based dendrimeric epoxy resin as an anti-corrosive material for copper in 3% NaCl: Experimental and computational demonstrations," *J.Mol.Liq*, 308 (2020) 113020,

- [56] H. Erramli *et al.*, "Trifunctional epoxy resin as anticorrosive material for carbon steel in 1 M HCl: Experimental and computational studies," *Surf. Interfaces*, 21 (2020) 100707.
- [57] I. Obot and N. Obi-Egbedi, "Indeno-1-one [2, 3-b] quinoxaline as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution," *Mater. Chem. Phys.*, 122 (2010) 325-328.
- [58] Alibakhshi, E., et al., Glycyrrhiza glabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study. *J.Mol. Liq.* (2018). 255: 185-198.
- [59] El Faydy, M., et al., Bisquinoline analogs as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic electrolyte: Experimental, DFT, and molecular dynamics simulation approaches. *J. Mol. Struct.*, (2022) 133389.
- [60] M.Abouchane, N.Dkhireche, M.Rbaa, F.Benhiba, M.Ouakki, M.Galai, B.Lakhrissi, A.Zarrouk, M.Ebn Touhami, Insight into the corrosion inhibition performance of two quinoline-3-carboxylate derivatives as highly efficient inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental and theoretical evaluations, *J. Mol. Liq.*, 360(2022) 119470
- [61] A.Berrissoul, A. Ouarhach, F. Benhiba, A.Romane, A.Guenbour, H.Outada, A.Dafali, A.Zarrouk, Exploitation of a new green inhibitor against mild steel corrosion in HCl: Experimental, DFT and MD simulation approach, *J. Mol. Liq.*, 349 (2022)118102.
- [62] M. Motamedi, A.R. Tehrani-Bagha, M. Mahdavian, Effect of aging time on corrosion inhibition of cationic surfactant on mild steel in sulfamic acid cleaning solution, *Corros. Sci.* 70 (2013) 46–54.
- [63] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836–1843.
- [64] R. Álvarez-Bustamante, G. Negrón-Silva, M. Abreu-Quijano, H. Herrera-Hernández, M. Romero-Romo, A. Cuán, M. Palomar-Pardavé, Electrochemical study of 2-

- mercaptoimidazole as a novel corrosion inhibitor for steels, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 5393–5399.
- [65] Z. Salarvand, M. Amirnasr, M. Talebian, K. Raeissi, S. Meghdadi, Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M HCl solution by trace amount of 2-phenyl-benzothiazole derivatives: Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies, *Corros. Sci.* 114 (2017) 133–145.
- [66] F. Zhang, Y. Tang, Z. Cao, W. Jing, Z. Wu, Y. Chen, Performance and theoretical study on corrosion inhibition of 2-(4-pyridyl)-benzimidazole for mild steel in hydrochloric acid, *Corros. Sci.* 61 (2012) 1–9.
- [67] R. Solmaz, G. Kardaş, M. Çulha, B. Yazıcı, M. Erbil, Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 5941–5952.
- [68] N.A. Negm, N.G. Kandile, E.A. Badr, M.A. Mohammed, Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl, *Corros. Sci.* 65 (2012) 94–103.
- [69] D. Prasad, O. Dagdag, Z. Safi, N. Wazzan, L. Guo, Cinnamoum tamala leaves extract highly efficient corrosion bio-inhibitor for low carbon steel: Applying computational and experimental studies, *J. Mol. Liq.* 347 (2022) 118218.
- [70] A.J. Shehdeh Jodeh, Ghadir Hanbali, Younes Massad, Zaki S. Safi, Smaail Radi, Valbonë Mehmeti, Avni Berisha, Said Tighadouini, O. Dagdag, Experimental and theoretical study for removal of trimethoprim from wastewater using organically modified silica with pyrazole-3-carbaldehyde bridged to copper ions, *BMC Chem.* (2022).
- [71] D. Prasad, R. Singh, Z. Safi, N. Wazzan, L. Guo, De-scaling, experimental, DFT, and MD-simulation studies of unwanted growing plant as natural corrosion inhibitor for SS-410 in acid medium, *Colloids Surf., A* (2022) 129333.
- [72] R. Hsissou, S. Abbout, F. Benhiba, R. Seghiri, Z. Safi, S. Kaya, S. Briche, G. Serdaroğlu, H. Erramli, A. Elbachiri, Insight into the corrosion inhibition of novel macromolecular epoxy resin as highly efficient inhibitor for carbon steel in acidic mediums: Synthesis,

- characterization, electrochemical techniques, AFM/UV-Visible and computational investigations, *J. Mol. Liq.* 337 (2021) 116492.
- [73] U.P. Kumar, R.H. Albrakaty, N. Wazzan, I. Obot, Z.S. Safi, S. Shanmugan, T. Liang, Insight into the nature of the ionic interactions between some aldehydes and Ni-W alloy: A theoretical study, *Mater. Today Commun.* 22 (2020) 100693.
- [74] I. Obot, S. Kaya, C. Kaya, B. Tüzün, Theoretical evaluation of triazine derivatives as steel corrosion inhibitors: DFT and Monte Carlo simulation approaches, *Res. Chem. Intermed.* 42 (2016) 4963-4983.
- [75] I. Obot, D. Macdonald, Z. Gasem, Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview, *Corros. Sci.* 99 (2015) 1-30.
- [76] N. Obi-Egbedi, I. Obot, M. El-Khaiary, S. Umoren, E. Ebenso, Computational simulation and statistical analysis on the relationship between corrosion inhibition efficiency and molecular structure of some phenanthroline derivatives on mild steel surface, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) e5675.
- [77] S. Abbout, R. Hsissou, D. Chebabe, H. Erramli, Z. Safi, N. Wazzan, A. Berisha, A. Reka, N. Hajjaji, Investigation of Two Corrosion Inhibitors in Acidic Medium Using Weight Loss, Electrochemical Study, Surface Analysis, and Computational Calculation. *J. Bio-Tribo-Corros.* 8 (2022) 1-23.
- [78] R. Hsissou, F. Benhiba, M. El Aboubi, S. Abbout, Z. Benzekri, Z. Safi, M. Rafik, H. Bahaj, M. Kaba, M. Galai, Synthesis and performance of two ecofriendly epoxy resins as a highly efficient corrosion inhibition for carbon steel in 1M HCl solution: DFT, RDF, FFV and MD approaches, *Chem. Phys. Lett.* (2022) 139995.
- [79] R. Hsissou, S. Abbout, Z. Safi, F. Benhiba, N. Wazzan, L. Guo, K. Nouneh, S. Briche, H. Erramli, M.E. Touhami, Synthesis and anticorrosive properties of epoxy polymer for CS in [1 M] HCl solution: Electrochemical, AFM, DFT and MD simulations, *Constr. Build. Mater.* 270 (2021) 121454.
- [80] D.C. Young, A practical guide for applying techniques to real-world problems, *Computational Chemistry*, New York, 9 (2001) 390.
- [81] D.K. Verma, Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing corrosion inhibitors in aqueous phase, *Advanced Engineering Testing*, Book (2018) 87-96.

- [82] O. DAGDAG, Z. Safi, L. Guo, H. Erramli, M. El Gouri, Assessment of the anticorrosive efficiency of zinc phosphate (ZP) and epoxy resin (DGEBA-DAA) based composite (DGEBA-DAA-ZP) for electrolytic cadmium pre-treated 15CDV6 steel in 3wt% NaCl medium: experimental and computational studies, in Proceedings of the 1st Corrosion and Materials Degradation Web Conference, 17–19 May 2021, MDPI: Basel, Switzerland, CMDWC2021-09984.
- [83] L. Guo, Z.S. Safi, S. Kaya, W. Shi, B. Tüzün, N. Altunay, C. Kaya, Anticorrosive effects of some thiophene derivatives against the corrosion of iron: a computational study, *Front. Chem.* 6 (2018) 155.
- [84] Ş. Erdoğan, Z.S. Safi, S. Kaya, D.Ö. Işın, L. Guo, C. Kaya, A computational study on corrosion inhibition performances of novel quinoline derivatives against the corrosion of iron, *J. Mol. Struct.* 1134 (2017) 751-761.
- [85] O. Dagdag, A. El Harfi, Z. Safi, L. Guo, S. Kaya, C. Verma, E. Ebenso, N. Wazzan, M. Quraishi, A. El Bachiri, Cyclotriphosphazene based dendrimeric epoxy resin as an anti-corrosive material for copper in 3% NaCl: Experimental and computational demonstrations, *J. Mol. Liq.* 308 (2020) 113020.
- [86] O. Dagdag, A. El Harfi, L. El Gana, Z. S Safi, L. Guo, A. Berisha, C. Verma, E.E. Ebenso, N. Wazzan, M. El Gouri, Designing of phosphorous based highly functional dendrimeric macromolecular resin as an effective coating material for carbon steel in NaCl: Computational and experimental studies, *J. Appl. Polym. Sci.* (2020) 49673.
- [87] Bazanov, D.R. ; Pervushin, N.V. ; Savitskaya, V.Y. Anikina, L.V. ; Proskurnina, M.V. ; Lozinskaya, N.A. ; Kopeina, G.S. 2,4,5-Tris(Alkoxyaryl)Imidazoline Derivatives as Potent Scaffold for Novel P53-MDM2 Interaction Inhibitors : Design, Synthesis, and Biological Evaluation. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 29 (2019) 2364-2368,
- [88] Bazanov, D.R. ; Pervushin, N.V. ; Savin, E.V. ; Tsymliakov, M.D. ; Maksutova, A.I. ; Savitskaya, V.Y. ; Sosonyuk, S.E. Synthetic Design and Biological Evaluation of New P53-MDM2 Interaction Inhibitors Based on Imidazoline Core. *Pharmaceuticals* 2022, 15, 444.
- [89] Jozef Corthout, L. A. Pieters, M. Claeys, D. A. Vanden, Berghe, A. J. Vlietinck. Antiviral ellagitannins from *Spondias mombin*. *Phytochemistry*; 30 (1991)1129-1130,
- [90] Katia F. Rodrigues and Gary J. Samuels, Fungal endophytes of *Spondias mombin* leaves in Brazil. *J. Basic Microbiol.* 39 (1999) 131–135.

- [91] A. Popova Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles, Corros. Sci, 49 (2007) 2144-2158

Chapitre IV :

Etude de l'effet protecteur des composés organiques de type benzodiazépine sur le comportement de la corrosion d'acier au carbone en milieu HCl 1 M

I. Introduction

La corrosion est en effet un problème majeur dans de nombreux secteurs industriels [1,2] peut prendre différentes formes, de la simple corrosion uniforme à des formes plus complexes, rencontrées dans des environnements industriels difficiles. Les méthodes de protection varient, dont le choix reste toujours le résultat d'un problème technique et souvent d'un compromis économique. L'une de ces méthodes est l'utilisation d'inhibiteurs [3-5]. L'avantage majeur des inhibiteurs est qu'ils représentent le moyen le plus économique et efficace de limiter les attaques corrosives sur les métaux.

Les composés organiques sont les inhibiteurs de corrosion les plus fréquemment utilisés en raison de leur capacité d'adsorption bénéfique. [6-8]. Ces composés organiques protègent la surface d'acier par la création d'un film de revêtement protecteur, qui prévient le contact direct du métal avec le milieu corrosif ou réduit les vitesses de réaction anodique et cathodique [9,10]. La nature du processus d'inhibition dépend de certaines caractéristiques telles que la structure électronique de l'inhibiteur, l'aromaticité, type d'interaction inhibiteurs/métaux, la nature de l'électrolyte, etc. [11-13]. Une adsorption plus efficace des inhibiteurs de corrosion nécessite la présence d'hétéroatomes contenant N, S, O ou P, de liaisons multiples et d'électrons π conjugués et/ou de doublets électroniques libres [14-16].

Plusieurs inhibiteurs de corrosion organiques ont des effets protecteurs considérables sur les matériaux métalliques, ils ont aussi leurs propres inconvénients. De nombreux composés organiques peuvent causer des dommages irréversibles à l'environnement. Par conséquent, les chercheurs en prévention de la corrosion ont exploré au fil des ans de nouveaux inhibiteurs efficaces et respectueux de l'environnement et des êtres vivants [17,18].

La benzodiazépine est un type d'hétérocycle formé par la fusion d'un cycle benzénique et d'un cycle diazépine dans sa structure chimique fondamentale qui contient des atomes N, O et des électrons π - délocalisés. Les benzodiazépines ont attiré l'attention en tant que composés importants dans le domaine des médicinales et pharmaceutiques [19,20]. Ces hétérocycles sont largement utilisés comme antidépresseurs, anticonvulsivants, anxiolytiques et analgésiques [21], et ils ont une faible toxicité environnementale [22]. Ils sont également simples à préparer et peu coûteux [23].

Quelques études sur les dérivés de la benzodiazépine en tant qu'inhibiteurs de corrosion ont été citées ces dernières années. Kumar et coll. [24] ont déclaré que la 2,4-bis (phényl)-1H-benzodiazépine et la 2, 4-bis (méthoxyphényl)-1H-benzodiazépine étaient deux

inhibiteurs de corrosion se sont révélés efficaces pour protéger l'acier N80 dans du HCl à 15%. Benzbiria et coll. [25] ont conclu la performance de l'inhibition de corrosion de la 4-méthyl-1,2-dihydro-3H-benzo[b][1,4]diazépine-3-one sur une solution de cuivre à 3,5% de NaCl et la meilleure activité d'inhibition était de 96% à 10^{-3} M. Laabaissi et coll. [26] ont appliqué avec succès deux analogues de la benzodiazépine en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone et ont montré que l'introduction de substituants donneurs d'électrons améliore l'efficacité de la protection.

En considérant les caractéristiques de l'inhibition de corrosion des dérivés de benzodiazépine, nous avons testé deux dérivés de diazépine-2-one, à savoir le 4-phényl-1,5,5a,6,7,8,9,9a-octahydro-2H-benzo[b][1,4]diazépine-2-one (POBD), 7-phényl-1,2,3,4-tétrahydro-5H-1,4-diazépine-5-one (PTDZ), qui ont présenté une meilleure efficacité d'inhibition de la corrosion relativement à ces analogues de la diazépine-2-one. Dans le présent travail, les effets inhibiteurs de POBD et PTDZ sur la corrosion de l'acier au carbone dans 1 M HCl ont été examinés en utilisant PPD, SIE, UV-visible et SEM. La relation entre les structures chimiques et les effets inhibiteurs de ces deux dérivés de diazépin-2-one a été démontrée par des calculs de chimie quantique.

II. Présentations des inhibiteurs testés et conditions expérimentales

II.1. Procédure de synthèse du POBD et PTDZ

Ces deux composés ont été synthétisés avec des rendements de 52 % et 67 %, respectivement. Ces deux inhibiteurs présentent plusieurs centres d'absorption, sont peu toxiques et faciles à préparer. Ils sont complètement solubles dans le diméthyl sulfoxyde (DMSO) et le N,N-diméthyl formamide (DMF). Ces biomolécules sont généralement considérées comme des "inhibiteurs de corrosion verts", car leurs structures sont similaires à celles des médicaments utilisés pour traiter une série de maladies.

➤ POBD

Une solution de 0,1 mol de 1,2-diaminocyclohexane (11,4 g) dans 65 mL de p-xylène a été additionnée goutte à goutte de 0,12 mol d'acétate d'éthyle benzoyle (23,06 g) dans 12 mL de p-xylène et refluxée pendant 2 h. Le mélange a été filtré et le solide précipité a été recueilli, puis recristallisé à l'aide d'éthanol sec pour produire des produits incolores.

➤ PTDZ

Pendant 40 min, une addition goutte à goutte d'acétate d'éthyle benzoyle (0,1 mol), 10 mL de xylène a été ajoutée à une solution à reflux d'éthylène diamine (0,1 mol) et 100 ml de xylène. A ce stade, la séparation d'une couche huileuse a eu lieu. L'huile s'est refroidie et a durci en une masse. La couche de xylène a été décantée et jetée. Le mélange a été filtré et le solide a été suspendu dans environ 100 mL de chloroforme. La substance a été recristallisée à partir d'éthanol pour produire des cristaux de molécules incolores.

Le procédé général de synthèse des inhibiteurs testés est illustré sur la Figure IV. 1.

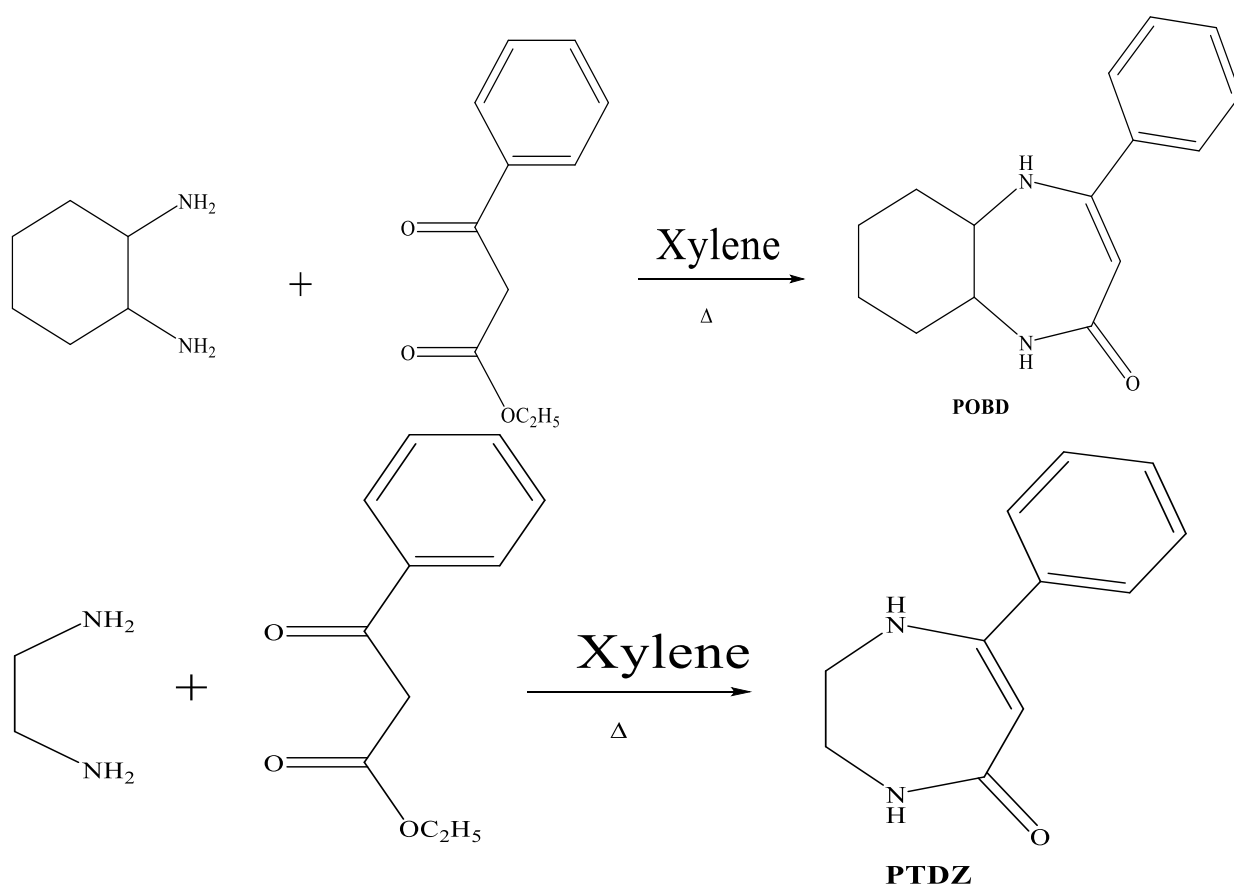


Figure IV. 1 : Schéma général de synthèse des deux inhibiteurs à base du diazépine-2-one.

II.2. Caractéristiques des inhibiteurs

Les deux inhibiteurs ciblés ont été caractérisés par spectroscopie RMN. Leurs structures sont récapitulées dans le tableau 1 ci-après.

Tableau IV. 1: Noms, abréviations, rendement, points de fusion et identifications des dérivés de diazépine-2-one.

Abréviations	Rendement (%)	Points de fusion (°C)	¹ H RMN	¹³ C RMN
POBD	52	228-230	1.02-2.14 (m, 8CH ₂ , cyclohexane), 3.1 (m, 2 H, CH) ; 4.4 (t, 1 H -C- -H) ; 6.4(s, 1 H, NH) ; 6.7(s, 1 H, NH) ; 7.4-7.5 (m, 5 H, CHar).	23.3; 23.4; 31.5; 31.6 (CH ₂); 54.2 (CH); 59.7 (CH); 90.9 (=CH); 127.3-129.2 (CHar); 168.9 (C=O).
PTDZ	67	212	3.1–3.2 (m, 2 H), 3.3–3.4 (m, 2 H), 4.5 (t, 1 H, CH), 7.0 (s, 1 H, NH), 7.1 (s, 1 H, NH), 7.3–7.4 (m, 5 H, CHar).	42.9(CH ₂), 48.2(CH ₂), 92.2 (=CH), 127.5–129.7 (C _{arom}), 170.5 (C=O).

II.3. Conditions expérimentales

Pour les tests électrochimiques, Avant chaque essai, l'électrode de travail subit un prétraitement, qui demande un polissage de la surface de l'électrode avec un papier sablé de granulométrie de plus en plus fine SiC(180-1200), nettoyée à l'acétone, et l'éthanol a été utilisé pour la dégraisser, afin recueillir des résultats fiables et reproductibles. La norme ASTM a été suivie pour la préparation de la surface de l'acier au carbone [27]. La solution corrosive de 1 M HCl a été synthétisée en diluant 37% HCl avec de l'eau distillée.

Le choix du POBD et du PTDZ a été fondé sur plusieurs considérations, telles que la structure moléculaire, la faible toxicité, le faible coût et la facilité de préparation.

Les valeurs de concentrations pour les deux inhibiteurs étudiés varient entre 10^{-6} M à 10^{-3} M.

III. Étude électrochimiques

Les techniques électrochimiques permettent d'évaluer l'efficacité inhibitrice car elles étudient le processus électrochimique qui est à l'origine de la corrosion. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de PPD à vitesse de balayage modérée, SIE...) permet d'obtenir des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité de film...). Nous avons utilisé deux types de techniques électrochimiques dans notre travail : les techniques stationnaires (courbes de PPD) et les techniques non stationnaires, également appelées transitoires, telles que la SIE.

III.1. Courbe de polarisation potentiodynamique PPD

Le comportement électrochimique de l'acier au carbone a été étudié dans une solution HCl 1M, les courbes de polarisation $\text{Log}(|i|) = f(E)$ obtenues, en présence et en absence des deux inhibiteurs aux concentrations choisies (10^{-3} à 10^{-6} M), après 30 min d'immersion à une température de 303 K sont représentées sur la Figure IV.2. Le balayage de potentiel a été effectué de -0.8 à -0.1 V à une vitesse de 0,5 mV/s.

Les droites de Tafel cathodiques et anodiques ont été extrapolées au potentiel de corrosion pour déterminer les paramètres électrochimiques tels que les densités de courant de corrosion (i_{corr}) et les potentiels de corrosion (E_{corr}).

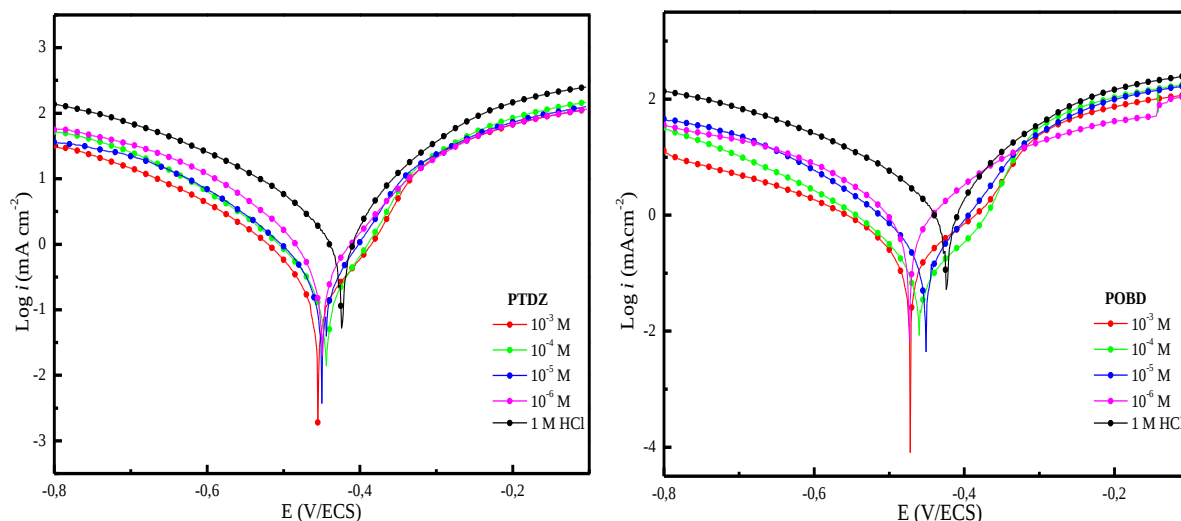


Figure IV. 2: Courbes PPD pour l'acier au carbone dans HCl 1M sans et avec POBD et PTDZ à différentes concentrations.

L'analyse des courbes de polarisation de la figure IV.2, montre clairement que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'addition du POBD et PTDZ au milieu corrosif. En effet, l'augmentation de la concentration en inhibiteurs **diazépine-2-one** engendre une baisse générale du courant de corrosion anodique et cathodique avec une augmentation de l'efficacité inhibitrice. L'effet inhibiteur de POBD et PTDZ peut être lié à son adsorption et la formation d'un film barrière sur la surface de l'électrode, qui retarde la corrosion de l'acier au carbone dans le milieu corrosif [35]. Cependant, les courbes de polarisation cathodiques se présentent sous forme de droites quasi parallèles traduisant le constat que la loi de Tafel est bien vérifiée, ce qui indique que l'addition des dérivés de la diazépine-2-one ne modifie pas le mécanisme de la réaction de dégagement d'hydrogène et

que la diminution des ions H^+ à la surface de l'acier au carbone se fait principalement par un mécanisme de transfert de charge [36].

Pour extraire les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes de Tafel nous avons utilisé le logiciel ZView, à savoir la densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes anodique et cathodique de Tafel (β_a / β_c), et l'effet d'inhibition ($\eta_{ppd}(\%)$) sont exposés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV. 2: Efficacité et caractéristiques électrochimiques d'A C dans HCl 1 M seul et avec des dérivés de diazépine-2-one.

	C	$-E_{corr}$	i_{corr}	β_a	$-\beta_c$	$\eta_{ppd}(\%)$
Milieu	(M)	(mV _{ECS})	($\mu A\ cm^{-2}$)	(mV dec ⁻¹)	(mV dec ⁻¹)	
HCl 1M	00	456,3	1104,1	112,8	155,4	-----
	10^{-3}	472,9	75,6	56,7	70,0	93,1
POBD	10^{-4}	459,2	112,0	91,7	77,2	89,8
	10^{-5}	451,9	187,6	93,5	70,3	83,1
	10^{-6}	474,8	290,0	55,3	52,2	73,7
	10^{-3}	453,8	115,7	68,8	66,9	89,5
PTDZ	10^{-4}	443,5	154,6	79,1	60,6	85,5
	10^{-5}	449,2	216,4	88,7	64,9	80,4
	10^{-6}	448,5	265,9	64,6	67,4	75,9

Les valeurs de E_{corr} se déplacent clairement vers la zone cathodique et anodique comme indiquer le tableau IV.2. Cependant, la valeur maximale de la différence entre $E_{corr}(\text{POBD/PTDZ})$ et $E_{corr}(\text{HCl 1M})$ était de 18,5 mV_{ECS}, qui est inférieure de 85 mV, implique que les dérivés de la diazépine-2-one agissent comme inhibiteurs de corrosion de type mixte [37]. Nous notons également que les valeurs de i_{corr} diminuent en même temps et proportionnellement que la concentration en inhibiteur croît. Ceci peut être attribué à la formation d'un film protecteur par les molécules absorbantes sur la surface d'acier au carbone. Le film protecteur forme une barrière entre l'acier et l'interface de corrosion de l'électrolyte, diminuant ainsi les taux de corrosion de l'AC [38].

Le tableau IV.2 montre qu'en présence d'inhibiteurs, les valeurs de β_a et β_c pour les deux inhibiteurs changent par rapport aux valeurs en l'absence d'inhibiteurs. Par conséquent,

l'ajout d'inhibiteurs à la solution HCl 1M a influencé les processus anodique (dissolution de l'acier au carbone) et cathodique (évolution de l'hydrogène) [39].

L'efficacité inhibitrice, $\eta_{\text{PPD}}(\%)$, accroît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, atteignant un maximum de 93,1 % pour le POBD et 89,5 % pour le PTDZ à une concentration de 0,001 M. l'efficacité inhibitrice de POBD plus élevée par rapport au PTDZ pourrait être attribuée à la présence de cyclohexane supplémentaire dans leur structure moléculaire. Cependant, cette excellente efficacité est attribuable à la présence de doublets et de cycles aromatiques exempts d'azote et d'oxygène, et d'électrons π qui favorisent le processus d'adsorption sur l'acier au carbone.

Les techniques électrochimiques stationnaires ne sont pas suffisantes pour identifier des mécanismes complexes qui impliquent plusieurs étapes réactionnelles et des cinétiques distinctes (comme lors des processus d'inhibition de la corrosion). Les techniques transitoires deviennent alors nécessaires.

III.2. Mesure de Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Nous avons obtenu des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion pour différentes concentrations afin de compléter notre compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier au carbone en milieu HCl 1M.

III.2.1. Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist

La Fig. IV.3 reporte les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist pour l'acier au carbone, et en présence de dérivés de diazépine dans le milieu d'acide chlorhydrique molaire après 30 min d'immersion.

L'ajustement des digrammes d'impédances par des circuits électriques équivalent, nous permettant de déterminer les paramètres électrochimiques à l'interface métal/solution, ainsi que les résistances (R_s , R_{tc}) et aussi les valeurs de (Q et n), ces dernières sont extraites directement à partir des diagrammes d'impédance ajustés, alors que les valeurs des pseudos capacités (C_{dc}) sont déterminées par les équations citées dans le chapitre III.

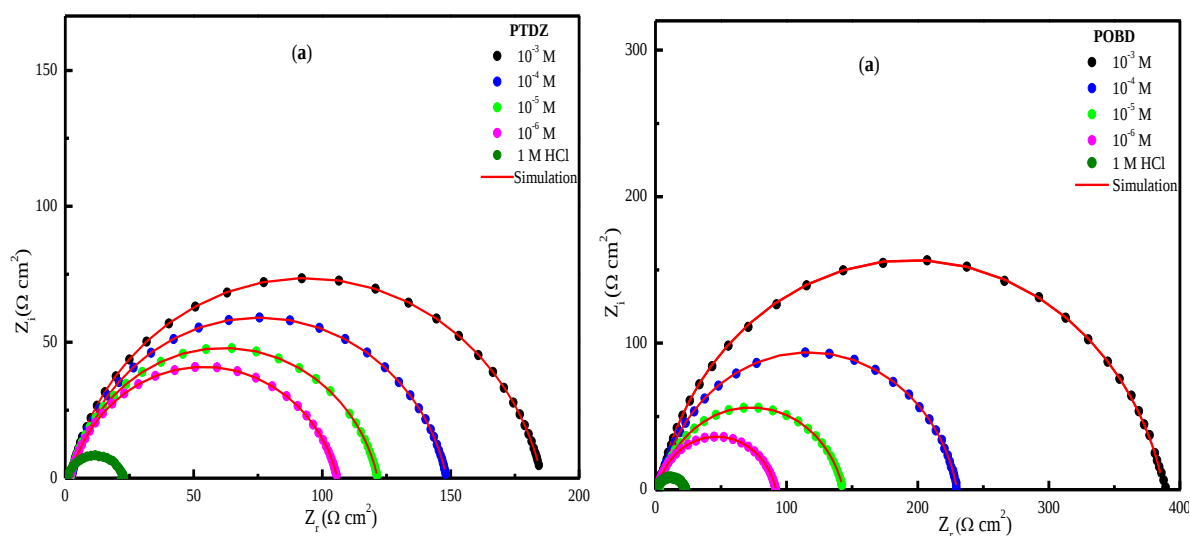


Figure IV. 3: Diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist de l'A au C en milieu corrosif en présence et en absence des inhibiteurs étudiés à différentes concentrations.

L'analyse des diagrammes d'impédances montre qu'ils ne sont pas des demi-cercles parfaits, car ils ont un déphasage n par rapport à l'axe des réels. Dans la plupart des travaux, ce déphasage n est dû aux inhomogénéités de la surface de l'électrode, qui peuvent être causées par la formation de produits de corrosion ou l'oxydation du métal, ce qui modifie la surface active de l'électrode. [41].

Nous remarquons dans le même contexte que la taille des boucles capacitives augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs, ces boucles se présentent sous forme d'une seule boucle capacitive pour toutes les concentrations utilisées, ce phénomène est fréquemment attribué au processus de transfert de charge [42].

III.2.2. Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan de bode

Nous avons également tracé les diagrammes de l'impédance dans le plan de Bode, en suivant la variation du logarithme du module de l'impédance $|Z|$ et du déphasage (φ) en fonction du logarithme de la fréquence ($\log(f)$), afin de tirer les phénomènes se produisant aux hautes fréquences non claires dans la représentation de Nyquist.

La Fig. IV.4 illustre les diagrammes d'impédance dans le plan de Bode de l'A au C dans l'électrolyte étudiée en absence et en présence de différentes concentrations des dérivés étudiés dans le milieu HCl 1M.

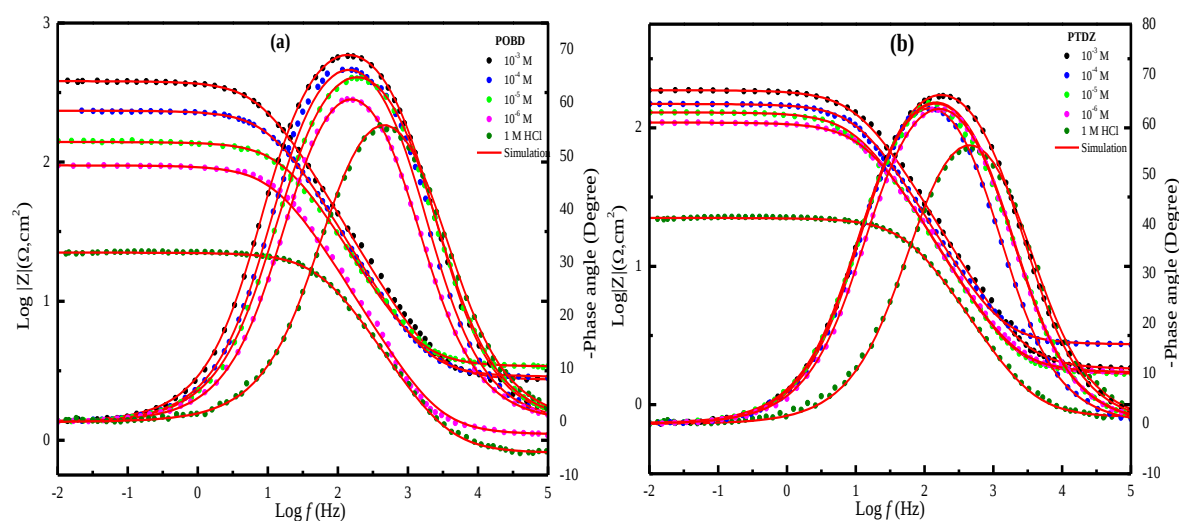


Figure IV. 4: Diagrammes d'impédance de Bode et phase obtenus pour l'A au C dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs POBD (a) et PTDZ (b) à différentes concentrations.

Le diagramme de Bode illustré dans la Fig.IV.4 est spécifier par une seule constante de temps et d'un seul maximum dans les fréquences intermédiaires pour les inhibiteurs POBD et PTDZ, cela est détecté pour toutes les concentrations testées, ce qui justifier le choix du circuit simple (circuit de Randles modifié) qui se caractérise par une seule constante de temps, ce qui prouve que la corrosion dans une solution de HCl 1M pour l'acier au carbone était principalement contrôlée par un processus de transfert de charges ($R_p = R_{tc}$) [40].

III.2.3. Circuits électriques équivalents pour la modélisation de l'interface

Pour modéliser chacune des étapes élémentaires du processus global de la corrosion des inhibiteurs étudiés, nous avons utilisé des circuits électriques équivalents (CEE), qui ont adopté par plusieurs auteurs, dont les formes, des diagrammes qu'ils ont obtenus sont identiques à celles obtenues dans notre étude [17-21].

La simulation des résultats expérimentaux en absence d'inhibiteur a été faite par un circuit simple constitue par une résistance de l'électrolyte (R_e) mise en série avec la résistance de polarisation (R_p) en parallèle avec une capacité (C_{dl}), l'inconvénient de ce modèle est ne présente pas bien l'interface électrochimique, en effet il ne prend pas en compte la dispersion en fréquence (Figure. IV.5), alors il est nécessaire dans ce cas de remplacer la capacité par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des hétérogénéités de la surface par l'intermédiaire du coefficient n [16], qui donne un ajustement plus précis à l'expérience.

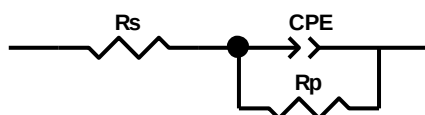


Figure IV. 5: Le circuit équivalent pour l'ajustement des résultats SIE.

Le circuit équivalent parfait employé pour déterminer le paramètre cinétique, en fonction de la valeur du Chi-carré ($\chi^2 \approx 0,001$), est exposé dans la Figure IV. 5.

La CPE est préférée à la C_{dc} , car elle permet un ajustement plus précis des résultats expérimentaux et est définie comme suit [43] :

$$Z_{CPE} = 1 / (Q) \times 1 / (j\omega)^n \quad (IV.1)$$

Où ω le symbole représente la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f_{mx}$), l'unité imaginaire est désignée par $j^2 = -1$, tandis que l'indice CPE est désigné par n . Cependant, la C_{dc} est calculée par l'équation suivante [43] :

$$C_{dc} = \sqrt[n]{Q \times R_p^{1-n}} \quad (IV.2)$$

Le circuit électrique équivalent que nous avons utilisé dans le présent travail, et qui est adopté par les résultats obtenus et donne de meilleurs ajustements est :

- Circuit à une seule constante de temps (a) :

$$R_s + CPE/R_p \quad (IV.3)$$

Dans le cas de circuit simple où il y a une seule constante de temps, la résistance de polarisation (R_p) correspond à la résistance de transfert de charge (R_{tc}) avec $R_p = R_{tc}$

Les différents paramètres issus de l'ajustement par les circuits électriques équivalents, ainsi que les efficacités inhibitrices calculées à partir des valeurs de la résistance de polarisation sont regroupés dans le tabl.IV.3.

Tableau IV. 3: Efficacité inhibitrice et paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique de l'acier au carbone en milieu HCl 1M sans et avec addition des composées POBD et PTDZ de diazépine-2-one.

Milieu	C	R_s	R_p	$10^6 \times Q$	n	C_{dc}	χ^2	η_{EI} (%)
	(M)	($\Omega \text{ cm}^2$)	($\Omega \text{ cm}^2$)	($\Omega \text{ s}^{n-1} \text{ cm}^{-2}$)		($\mu\text{F cm}^{-2}$)		
HCl 1M	00	0,83	21,57	293,9	0,845	116,2	0,002	---
	10^{-3}	2,40	387,9	79,6	0,870	47,33	0,005	94,4

POBD	10^{-4}	3,66	231,7	100,4	0,870	57,21	0,006	90,6
	10^{-5}	2,87	140,0	143,9	0,860	76,20	0,003	84,5
	10^{-6}	1,26	91,61	195,7	0,850	96,27	0,006	76,4
	10^{-3}	1,81	184,1	129,9	0,860	70,77	0,006	88,2
PTDZ	10^{-4}	2,30	144,2	145	0,866	79,7	0,004	85,0
	10^{-5}	1,86	121,0	161,1	0,850	80,40	0,005	82,1
	10^{-6}	1,82	105,4	182,4	0,840	85,92	0,005	79,5

Les résultats affichés dans le tableau nous permettent de remarquer que l'addition des dérivés diazépines conduit à l'augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. En revanche, cette augmentation est de $21,57 \Omega \text{ cm}^2$ en absence d'inhibiteur, et de $387,9 \Omega \text{ cm}^2$ en présence de POBD, de $184,1 \Omega \text{ cm}^2$ en présence de PTDZ à la concentration de 10^{-3} M . Également on remarque que les efficacités inhibitrices évoluent de la même manière que les résistances de transfert de charge et atteint une valeur maximale de 94,4% à la concentration de 10^{-3} M pour POBD, 88,2% pour PTDZ à la même concentration, cette évolution peut être interprétée par le phénomène d'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'électrode, formant ainsi une couche protectrice. De plus, l'inhibiteur POBD se révèle le meilleur par rapport à PTDZ et ceci en raison de groupe donneur d'électrons cyclohexane (C_6H_{10}) qui augmente la densité électronique au niveau du groupe diazépine attaché par le cyclohexane et augmente donc l'efficacité inhibitrice.

En outre, nous observons que les valeurs de la pseudo-capacité de la double couche (C_{dc}) diminuent de $116,2 \mu\text{F cm}^{-2}$ dans la solution corrosive à $47,33 \mu\text{F cm}^{-2}$ en présence d'inhibiteur POBD, à $70,77 \mu\text{F cm}^{-2}$ en présence de PTDZ à la concentration de 10^{-3} M , cette diminution est due au fait que les molécules d'eau et d'autres ions ont été adsorbés sur l'électrode par les molécules de l'inhibiteur, qui ont ensuite pris leur place en formant un film protecteur. L'adsorption des molécules organiques à la surface de l'acier crée une couche protectrice à l'interface. En effet, d'après le modèle d'Helmholtz [44] déjà citée en chapitre III, L'épaisseur du film organique augmente à mesure que l'inhibiteur s'adsorbe, ce qui diminue la capacité de la double couche. Par la suite on constate que les valeurs de Q_{dc} diminuent quand la concentration en inhibiteurs augmente, et les valeurs de Q_{dc} sont plus

faibles que celle mesurée en l'absence d'inhibiteur. Ce résultat propose que ce paramètre est essentiellement influencé par la concentration en inhibiteur [45].

Par ailleurs, Les valeurs du coefficient n sont liées à l'homogénéité et au lissage de la surface. En général, la valeur de n augmente avec l'augmentation le lissage de la surface [46]. On peut observer que les valeurs de n en présence des analogues de la diazépine-2-one sont plus grandes (0,87 pour le POBD et 0,86 pour le PTDZ) par rapport à la solution non inhibée, ce qui indique que la régularité de la surface augmente en présence du POBD et du PTDZ en raison de l'adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface d'A au C. Une fois de plus, ces résultats confirment que les dérivés de diazépines étudiés sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion.

Les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) concordent raisonnablement avec ceux obtenus par la technique de polarisation.

III.3. Isothermes et paramètres thermodynamiques d'adsorption

Différents modèles d'isothermes d'adsorption peuvent être employés pour définir comment les dérivés de la diazépine-2-one s'adsorbent sur la surface d'A au C. Nous avons exploité les informations existantes sur les PPD et les avons ajustées avec des isothermes telles que Frumkin, Temkin, Freundlich et Langmuir. Il s'avère que les données s'ajustent bien avec l'absorption de l'isotherme de Langmuir, qui peut être exprimée sous forme linéaire comme suit [47] :

$$C \times \theta^{-1} = K_{ads}^{-1} + C \quad (IV.4)$$

(θ) représente la couverture de surface (où, $\theta = \left(\frac{\eta_{TF}}{100} \right)$), K_{ads} et symbolise la constante d'équilibre d'adsorption.

Cependant, K_{ads} la valeur a été reliée à l'énergie libre de Gibbs (ΔG_{ads}) par la formule suivante (IV.5) [47] :

$$55.5 \times K_{ads} = e^{\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT} \right)} \quad (IV.5)$$

R représente la constante du gaz idéal, T représente les températures de travail et 55,5 représente la concentration en H_2O .

En utilisant les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations des dérivés de la diazépine-2-one tirées de l'étude de la SIE pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de ces molécules inhibitrices à la surface d'acier en milieu HCl 1M présentées dans la Figure IV. 6 et les valeurs des paramètres d'adsorption pour le processus d'adsorption sont rassemblé dans le Tableau IV.4.

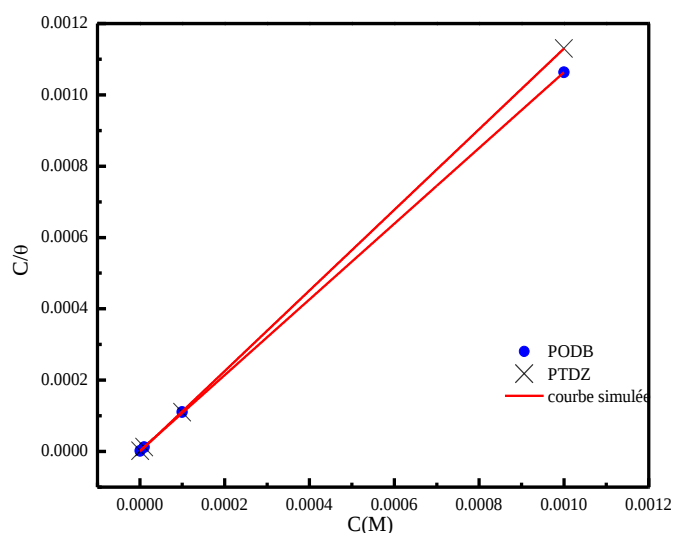


Figure IV. 6 : Courbes d'isothermes de Langmuir pour l'adsorption des molécules de POBD et PTDZ sur la surface d'A au C dans HCl 1M.

Tableau IV. 4: Paramètres d'adsorption des molécules de POBD et PTDZ sur l'échantillon d'A au C dans HCl 1M.

	K_{ads} (L mol ⁻¹)	Pente	R^2	$-\Delta G_{ads}$ (kJmol ⁻¹)
POBD	$5,491 \times 10^5$	1,09	0,999	-43,39
PTDZ	$1,67 \times 10^6$	1,06	0,999	-49,40

La courbe C_{inh}/θ (M) = f (C_{inh}) a donné une ligne droite avec un coefficient de corrélation (R^2) qui égale à 1, ce qui suggère que l'adsorption des dérivés de la diazépine-2-one sur la surface d'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

En effet, en comparant les valeurs énergétiques de ΔG_{ads} pour les deux composés, on peut observer que POBD a présenté une valeur plus négative (une plus grande valeur de K_{ads}) que la molécule PTDZ.

D'après le tableau IV. 4, la valeur la plus élevée de la constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} reflète la haute capacité de l'inhibiteur POBD et le PTDZ à s'adsorber sur la

surface métallique [48]. Les valeurs négatives de l'énergie libre calculée ΔG_{ads} montre la spontanéité du processus d'adsorption des dérivés de la diazépine-2-one ceci permet de confirmer que les inhibiteurs sont adsorbés à la surface de l'acier et que le film inhibiteur formé est suffisamment stable [37,39,48]. D'autre part, la littérature montre que l'interaction électrostatique entre la molécule chargée et la surface du métal est souvent associée à des valeurs énergétiques de ΔG_{ads} aux alentours de -20 kJ/mol ou moins négatives (physisorption), alors que celles plus négatives que -40 kJ/mol impliquent un transfert ou un partage de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal (chimisorption) [48]. La valeur de l'énergie libre calculée ΔG_{ads} pour les inhibiteurs POBD et PTDZ est supérieure à -40 kJ/mol, indiquant que les dérivés de la diazépine-2-one ont été adsorbés sur la surface de l'A au C principalement par chimisorption.

En résumé, il est possible de conclure que les inhibiteurs étudiés présentent un caractère protecteur de l'A au C en milieu HCl 1M assez satisfaisant, confirmant, ainsi les résultats de l'étude électrochimique et thermodynamique

III.4. Effet de la température

Pour estimer les grandeurs cinétiques du processus de corrosion d'acier au carbone dans l'électrolyte non inhibé seulement et avec $10^{-3}M$ de POBD et PTDZ, des mesures électrochimiques stationnaires en mode potentiostatique de PPD ont été effectuées à des températures allant de 303 K à 333 K comme le montrent la Figure IV.7

Cette étude montre qu'avec une augmentation de la température, le pouvoir protecteur de l'inhibiteur diminue.

Une augmentation prononcée de i_{corr} avec l'augmentation de la température dans les électrolytes non inhibés et inhibés, suggère une accélération de la réaction de corrosion le tableau IV.5 révèle que i_{corr} diminue avec l'augmentation de la température et montre donc une diminution de l'efficacité de l'inhibition. Ce phénomène peut s'expliquer par le déplacement de l'équilibre du processus d'adsorption/désorption des molécules de POBZ sur la surface de l'acier au carbone vers la désorption lorsque la température augmente. Malgré la température plus élevée, le POBZ (82,3% à 333 K) a conservé son efficacité plus que le PTDZ (76,1% à 333 K).

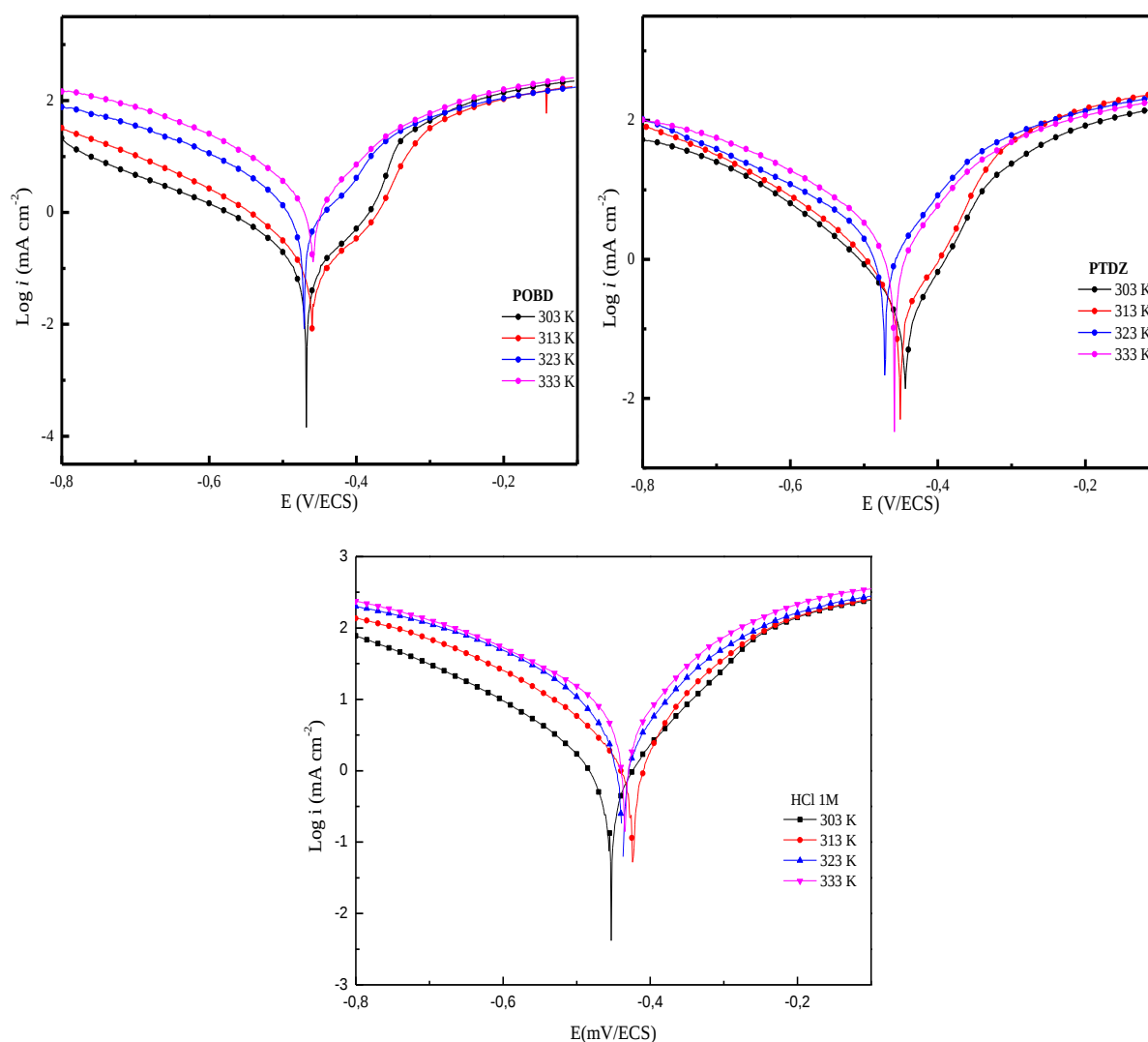


Figure IV. 7 : Courbes PPD pour l'A au C dans HCl 1M seul et avec les analogues de la diazépine-2-one à différentes températures.

D'après le Tableau IV.5 et Les résultats de la Figure IV.7, Il est clair que la densité (i_{corr}) augmente avec l'augmentation de la température dans les électrolytes non inhibés et inhibés, mais cette augmentation est plus faible en présence des inhibiteurs suggère une accélération de la réaction de corrosion Le tableau IV.5 révèle que avec l'augmentation de la température i_{corr} diminue et montre donc une diminution de l'efficacité de l'inhibition. Malgré la température plus élevée, le POBZ (82,3% à 333 K) a conservé son efficacité plus que le PTDZ (76,1% à 333 K).

Tableau IV. 5: Variantes électrochimiques pour l'A au C dans HCl 1M seul et avec les analogues de la diazépine-2-one à différentes températures.

Milieu	T (K)	$-E_{\text{corr}}$ (mV _{SCE})	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	$\eta_{\text{PPD}}(\%)$
HCl 1M	303	456,3	1104,1	112,8	155,4	-----
	313	423,5	1477,4	91,3	131,3	-----
	323	436,3	2254,0	91,4	117,8	-----
	333	433,3	3944,9	103,9	134,6	-----
10⁻³M of	303	472,8	75,57	56,7	70,0	93,1
POBD	313	459,2	193,6	125,7	83,0	86,9
	323	471,6	345,61	53,8	60,4	84,6
	333	458,5	685,6	54,7	50,4	82,3
10⁻³M of	303	453,8	115,7	68,8	66,9	89,5
PTDZ	313	450,1	219,5	76,2	65,9	85,4
	323	471,3	402,2	37,6	41,9	82,1
	333	458,5	944,1	80,9	73,9	76,1

III.5. Paramètres thermodynamiques d'activation

Les trois paramètres d'activation : Enthalpie (ΔH_a), Entropie (ΔS_a), et Énergie d'activation (E_a) est calculer on utilisant les équations suivantes [49].

$$i_{\text{corr}} = K \times e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{IV.6})$$

$$\ln \frac{i_{\text{corr}}}{T} = \ln \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S_a}{R} - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (\text{IV.7})$$

La constante préexponentielle est désignée par A, la constante de Plank est désignée par h, et le nombre d'Avogadro est désigné par N.

Le tracé des courbes $\ln (i_{\text{corr}}) = f (1/T)$ permet la détermination de l'énergie d'activation (E_a) de la réaction de dissolution de l'acier en milieu HCl 1M en présence et en absence d'inhibiteurs. En effet, la Figure IV.8 illustre la dépendance linéaire de la vitesse de corrosion avec l'inverse de la température pour l'A au C dans le milieu corrosif avec et sans addition d'inhibiteurs. La pente théorique des droites obtenues est : $(-E_a / R)$.

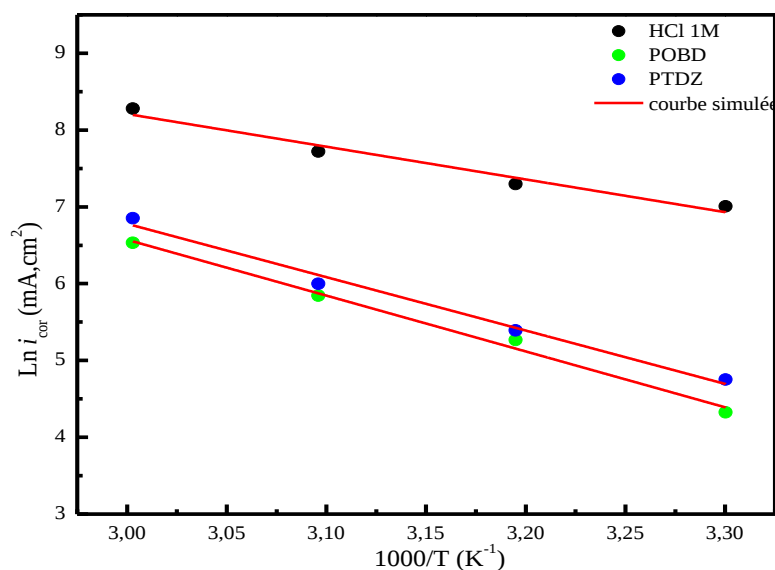


Figure IV. 8 : Droites d'Arrhenius pour l'A au C dans HCl 1M seul et contenant 10⁻³M d'analogues de diazépine-2-one.

Le tracé des courbes $\ln(i_{corr}/T) = f(1/T)$ permet de calculer l'enthalpie et l'entropie d'activation de la réaction de dissolution de l'acier en milieu acide HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs étudiés. En effet, la Figure IV.10 montre la linéarité des tracés. Ainsi, la pente $(-\Delta H_a/R)$ et l'intersection avec l'axe des ordonnées « $\ln(R/N.h) + (\Delta S_a/R)$ » permettent de ressortir les valeurs de ΔH_a et ΔS_a .

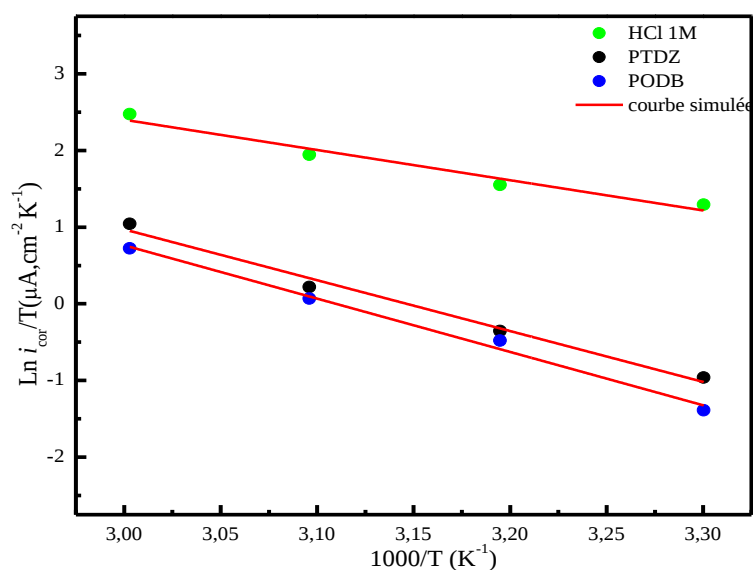


Figure IV. 9 : Courbes d'état de transition pour l'A au C dans HCl 1M seul et avec 10⁻³M d'analogues de la diazépine-2-one.

Les paramètres d'activation (E_a , ΔH_a et ΔS_a) de la dissolution de l'acier en milieu HCl 1M avec et sans inhibiteurs à une concentration de 10^{-3} M sont regroupés sur le tableau IV.6. On peut remarquer que les valeurs calculées des énergies d'activation de la réaction de dissolution de l'acier en milieu acide sont supérieures à celles obtenues en absence d'inhibiteurs.

Tableau IV. 6: Variables d'activation pour l'A au C dans HCl 1M seul et avec les dérivés de la diazépine-2-one.

Milieu	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (J/mol K)
HCl 1M	35,40	32,76	-79,2
POBZ	60,43	57,8	17,72
PTDZ	57,74	55,1	24,07

Ces résultats nous permettront de déduire les conclusions suivantes :

*L' E_a en présence des inhibiteurs : POBD et PTDZ est supérieure à celle correspondante à HCl 1M. L'augmentation de la valeur d' E_a suggérant une élévation de la barrière d'énergie de la réaction de dissolution de l'acier après l'ajout de l'inhibiteur et le blocage des sites actifs inhibant ainsi la dissolution de l'acier au carbone. Ce comportement est typique d'un mécanisme de physisorption [49,50].

* les valeurs des enthalpies d'activation ΔH_a suivent la même tendance que celles des énergies d'activation, ce qui signifie que la réaction de dissolution d'acier au carbone a des propriétés endothermiques [49,50]. Cependant, l'ajout des dérivés de la diazépine-2-one a augmenté la valeur de ΔH_a , ce qui suggère que la dissolution d'acier au carbone est difficile en raison de l'adsorption des dérivés de la diazépine-2-one sur l'interface d'acier au carbone -solution étudiée et que le mode d'interaction avec la surface du métal est de type chimisorption, par rapport à la solution HCl,

*Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a a été observées après l'addition des analogues de la diazépine-2-one, ce qui indique qu'une augmentation du désordre se produit par la transition du réactif au complexe activé pendant le processus de corrosion.

La confrontation des résultats de la cinétique d'activation du processus de la corrosion à ceux thermodynamiques d'adsorption concernant la nature d'adsorption de l'inhibiteur sur

la surface métallique plaide favorablement pour une combinaison de l'adsorption physique et chimique du diazépine-2-one.

III.6. Examen UV-visible

La spectrométrie UV-visible est utilisée afin de confirmer la formation du complexe entre les ions de fer et les molécules de diazépine-2-one. Voir illustration pour cette technique sur la Fig IV.10.

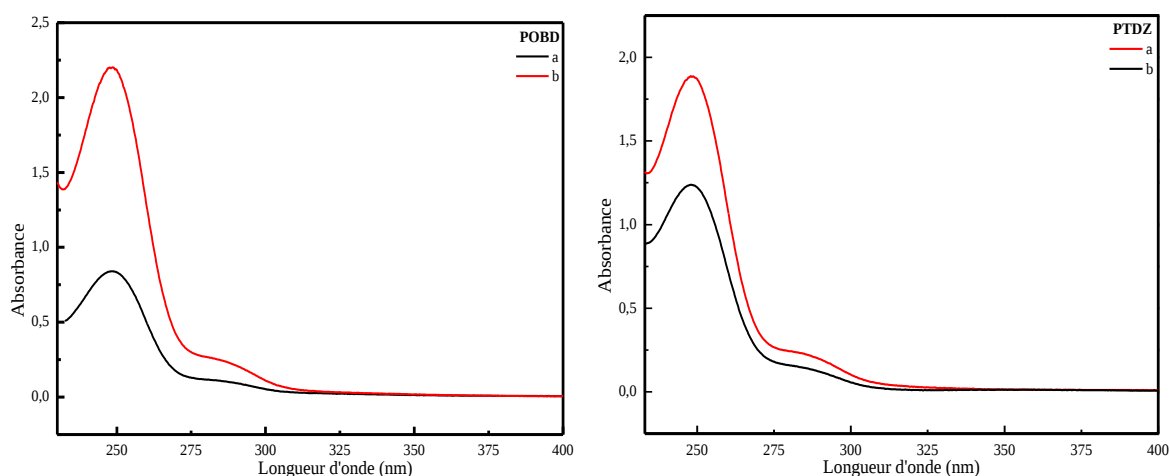


Figure IV. 10 : Spectres UV-visibles des analogues de la diazépine-2-one avant (a) et après (b) le trempage d'acier au carbone dans un électrolyte acide.

Les spectres UV-visible des deux dérivés de la diazépine-2-one avant l'immersion de l'acier au carbone présentent deux bandes d'absorption vers 210 et 300 nm.

Après 48h de l'immersion de l'A au C dans la solution de HCl 1M contenant 10^{-3} M des inhibiteurs étudiés, il apparaît que les bandes pour les deux dérivés de la diazépine-2-one ont subi un changement dans la valeur de l'absorbance, ce qui suggère que les interactions se sont produites entre les molécules de diazépine-2-one et les ions de fer dans l'électrolyte [39].

Ces constatations expérimentales prouvent que notre inhibiteurs sont adsorbés sur la surface de l'échantillon, il est donc possible de former des complexes entre les cations Fe^{2+} et les molécules inhibitrices POBD et PTDZ dans la solution d'acide chlorhydrique molaire.

III.7. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage

Afin de déterminer l'état de surface de l'acier en présence d'inhibiteurs étudiés. Des observations MEB ont été effectuées sur des échantillons d'acier avant et après l'immersion

dans une solution HCl 1M seulement et avec 10^{-3} M des dérivés de diazépine-2-one pendant 24 heures à 303 K sont présentés dans la Fig IV. 12.

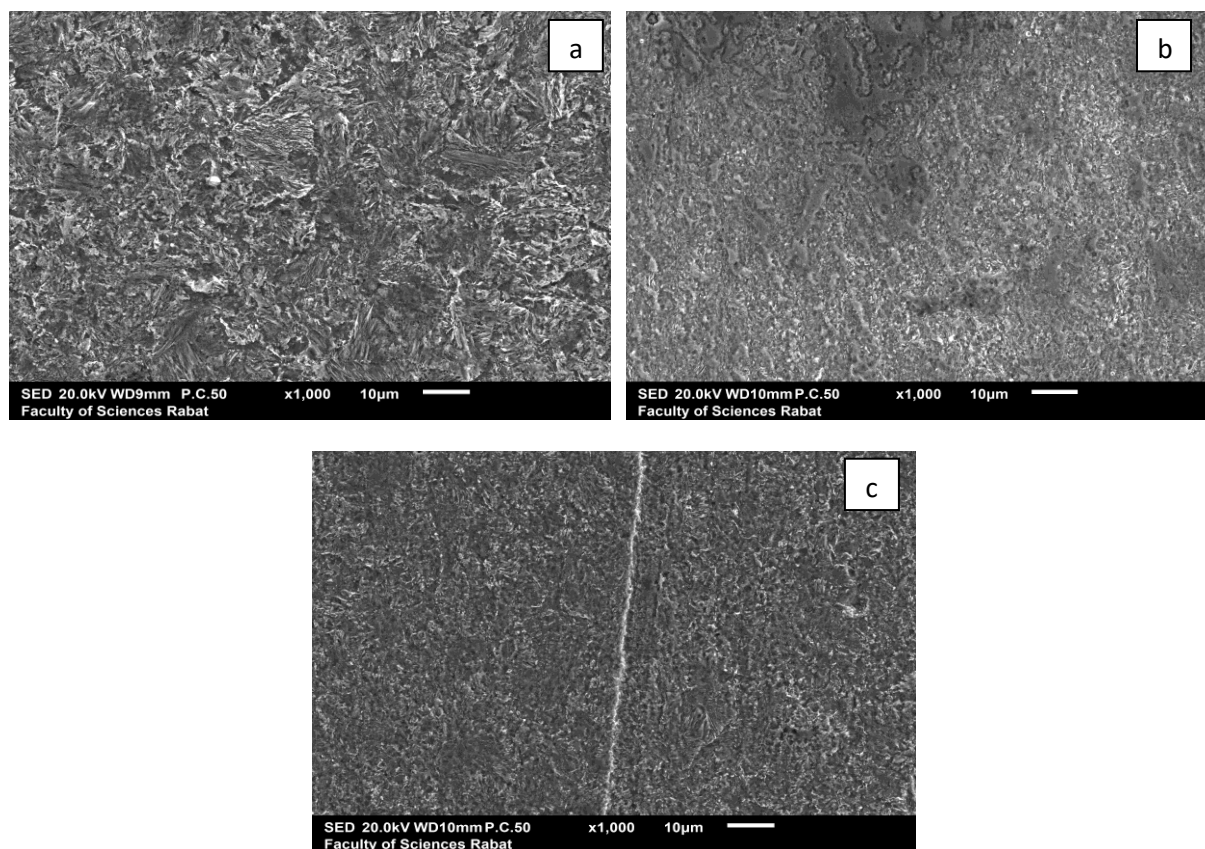


Figure IV. 11 : Micrographies MEB des échantillons d'A au C (a) après immersion dans HCl 1 M seulement (b) avec 10^{-3} M de POBD (c) avec 10^{-3} M de PTDZ.

Dans le système non inhibé (Figure IV.11a), il est observé que des dommages sévères se produisent sur la surface de l'acier. Des quantités significatives de produits de corrosion sont observées sur toute la surface de l'acier. D'autre part, en présence des inhibiteurs de diazépine-2-one (Fig.11b-c), la surface du substrat est relativement lisse et significativement améliorée.

En effet, l'analyse des micrographies de l'acier révèle une nette amélioration de son état de surface due à la croissance d'un film protecteur contre la corrosion, qui diffère d'un inhibiteur à l'autre. Nous pouvons voir une épaisse couche poreuse formée par l'adsorption de la molécule inhibitrice sur la surface métallique formant un film protecteur contre la corrosion. Les observations au MEB ont confirmé que le dérivé diazépine-2-one inhibe la corrosion de l'acier en limitant l'accès de l'électrolyte à la surface.

III.8. Étude théorique : La Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)

La réactivité chimique et les propriétés électroniques au niveau structural d'une molécule aident à clarifier la procédure d'adsorption sur la surface du fer métallique [51]. Les deux composés mentionnés POBD et PTDZ ont dans leur structure du cyclohexane, un hétérocycle (1,4-diazépane), un cycle benzénique, et des hétéroatomes, ce qui permet d'augmenter les centres d'adsorption actifs et donc une meilleure protection contre le facteur de détérioration de notre métal (acier Fe). Ces centres et schémas d'adsorption peuvent être identifiés théoriquement par utilisation de principe de la distribution de la densité électronique, l'analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MEP), et la méthode la plus couramment employée comme les indices de Fukui [52].

III.8.1. Analyse structurale des inhibiteurs étudiés protonés

La description de mécanisme de l'attaque de dérivés de diazépines en milieu acide, a été déterminée, mettent en lumière le logiciel de MarvinSketch qui montre l'évolution du pourcentage de protonation du POBD et du PTDZ en fonction du pH pour trouver l'atome (ou les atomes) qui est (sont) capable(s) de capturer le cation (H^+). D'autre part, on peut constater que l'atome d'azote le plus proche du groupe phényle est le plus approprié pour la protonation, donc l'azote c'est le seul site actif pour la fixation du proton H^+ avec une valeur de $P_H=0$. De même, les hétéroatomes situés dans la structure des deux inhibiteurs étudiés peuvent lier un ou plusieurs protons H^+ . Les résultats de pourcentage de la distribution estimés à l'aide de ce logiciel sont illustrés dans la Figure. IV.12.

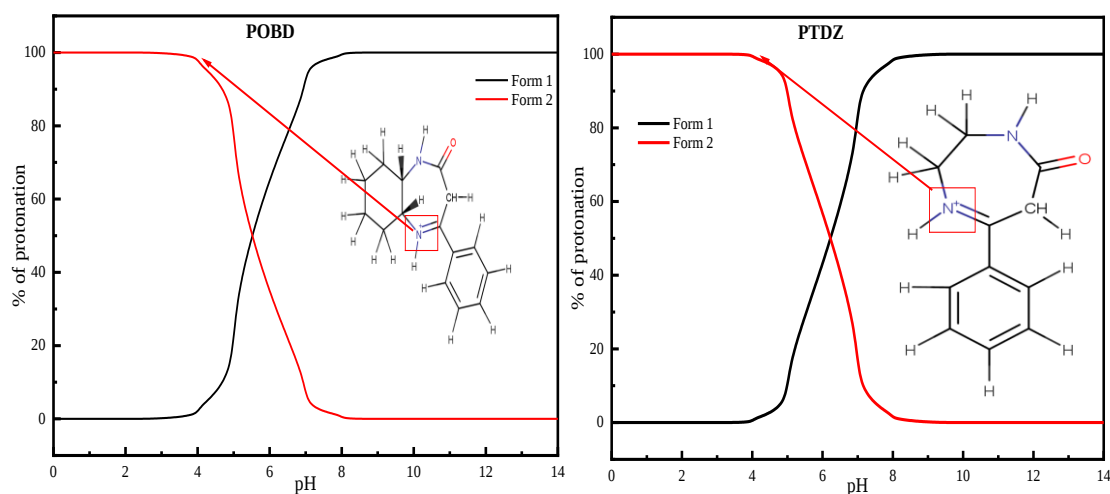


Figure IV. 12 : Évolution du pourcentage de protonation du POBD et du PTDZ en fonction du pH.

Les Figures IV.13 illustrent les structures optimisées, pour les deux formes neutres et protonées. Les structures présentées dans la Figure IV.13 ne montrent pas de fréquences négatives notables, ce qui signifie que les espèces optimisées sont plus stables dans les formes tridimensionnelles.

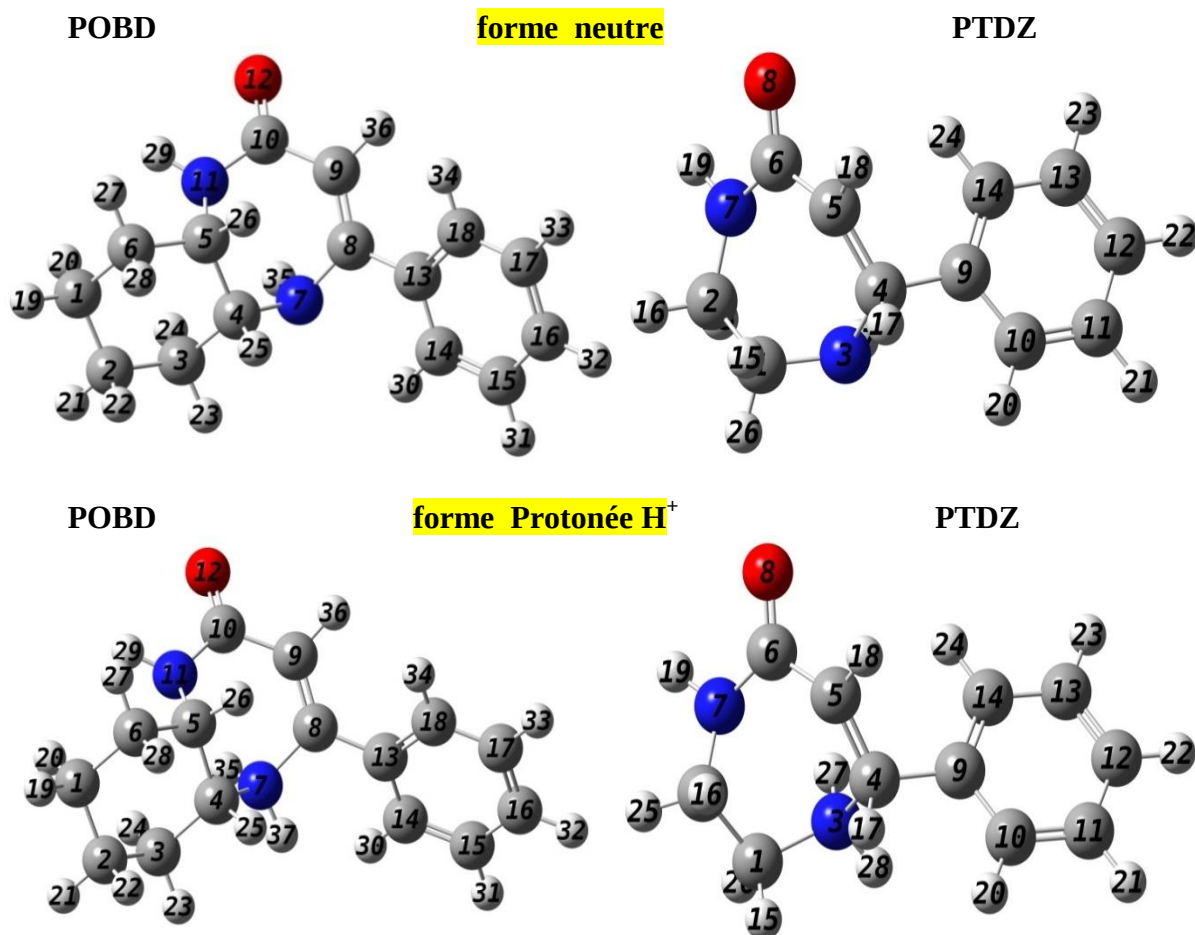


Figure IV. 13: Structures optimisées de POBD et PTDZ pour les formes protonées H⁺ et neutres.

III.8.2. La distribution des densités électroniques HOMO et LUMO des inhibiteurs étudiés.

III.8.2.1. Forme neutre

Les densités électroniques calculées pour les orbitales frontières HOMO et LUMO pour la forme neutre illustrés dans la Figure.IV.14, a pour but de comprendre les sites préférentiels à l'adsorption sur la surface métallique. Par la suite nous avons déterminé les sites actifs vis-à-vis les attaques électrophiles et nucléophiles d'une part, et confirmer les résultats obtenus de la répartition des orbitales HOMO et LUMO d'autre part, par le traitement de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des inhibiteurs étudiés [54].

HOMO-POBD **forme neutre** **LUMO - POBD**

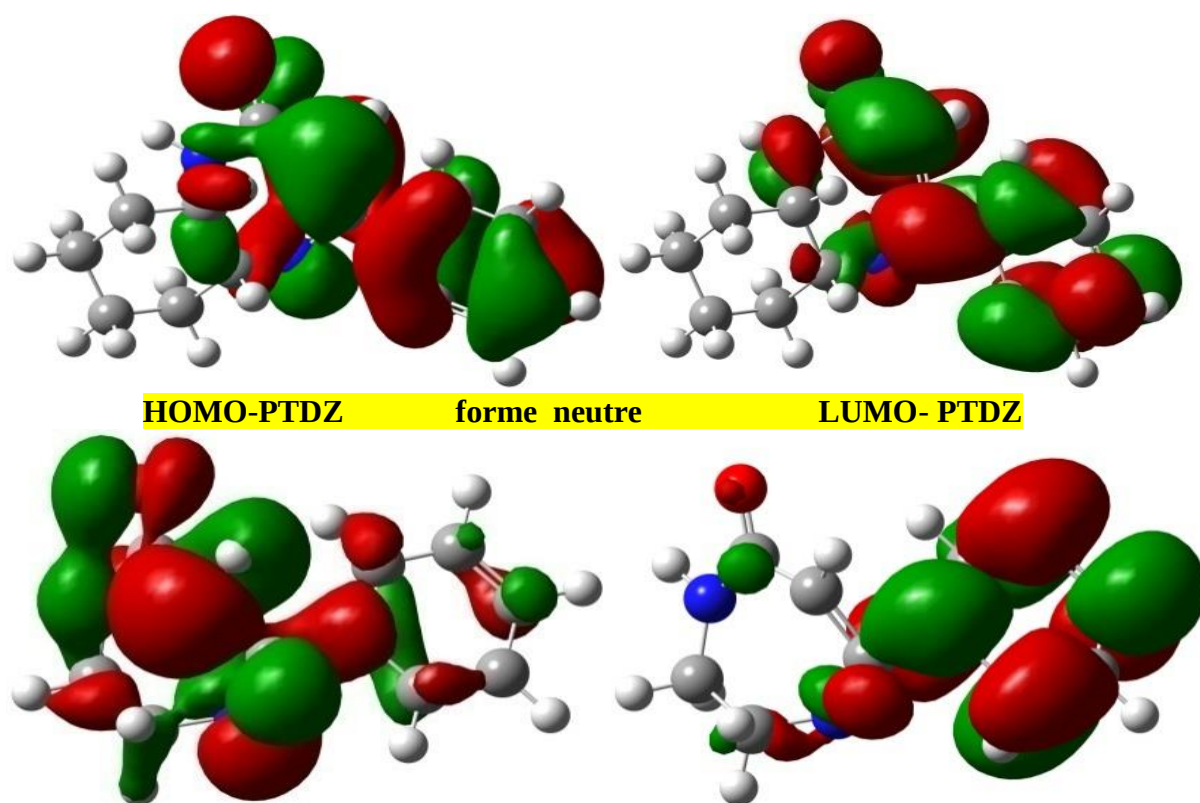


Figure IV. 14: Répartition de la densité électronique des orbitales frontières HOMO, LUMO (DFT/B3LYP/6-31G (d, p)), des molécules étudiées de POBD et PTDZ à l'état neutre.

En outre, on peut observer que la densité électronique de la répartition des orbitales HOMO et LUMO dans la Figure IV.14, a été distribuée relativement sur l'ensemble de la structure du POBD à l'exception de quelque atome de cyclohexane. La partie occupée est riche en électrons donneurs et accepteurs, de plus, il est noté que cette partie de la structure du POBD est la partie responsable de la réactivité chimique (efficacité inhibitrice, donc ce qui facilite l'acceptation des électrons, par l'orbitale (d) inoccupée de fer pour former des liaisons covalentes. [53].

D'où, la forme neutre de la molécule PTDZ, nous voyons que la densité électronique des orbitales frontières est distribuée presque sur toute la structure, donc ces sites ce sont les plus appropriés pour l'échange des électrons avec le métal, on remarque également qu'elle est moins dense que dans le cas du POBD. Cette observation peut confirmer que le pouvoir de donner et d'accepter des électrons par la molécule POBD est plus élevé que celui de la molécule PTDZ.

III.8.2.2. Forme protonée

Nous avons également schématisé les OMF des dérivés étudiés pour la forme protonée, comme la Figure IV.15 montrent.

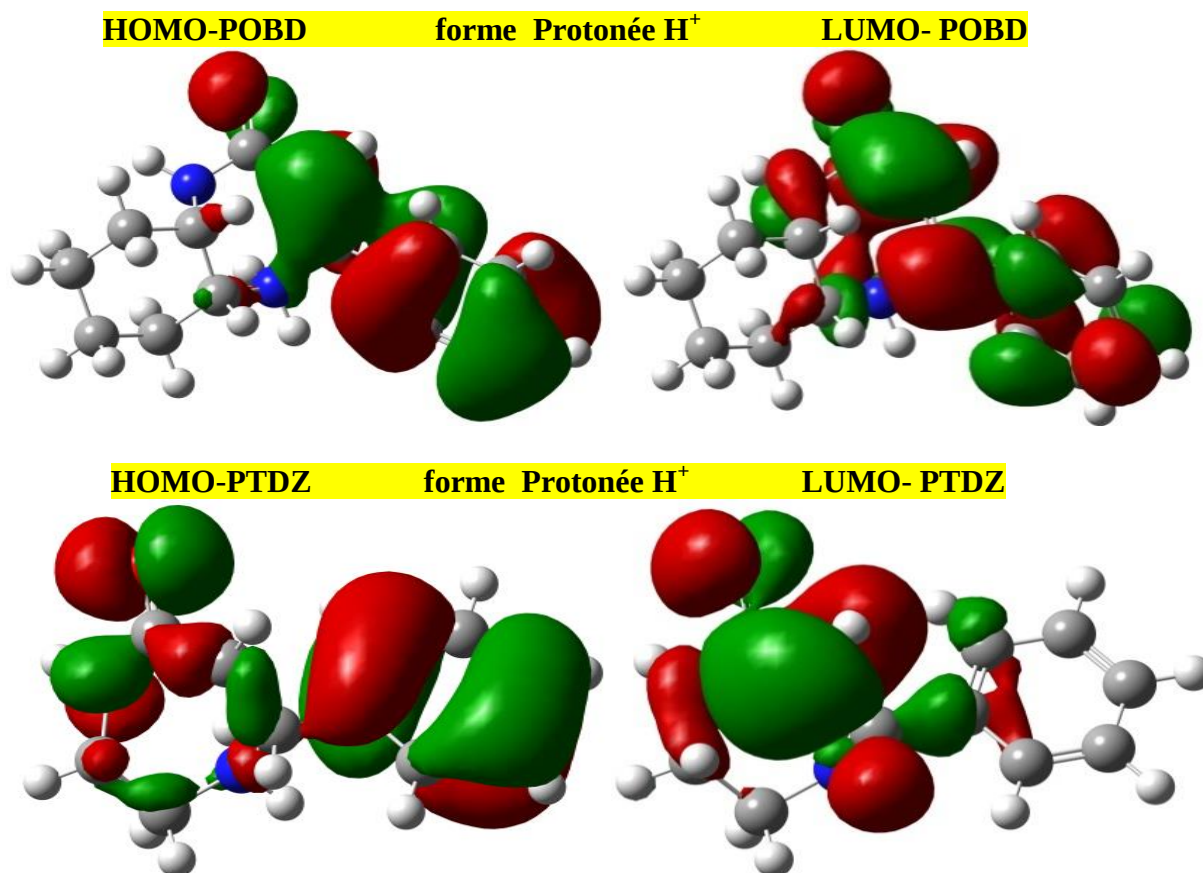


Figure IV. 15: Répartition de la densité électronique des orbitales frontières HOMO, LUMO (DFT/B3LYP/6-31G (d, p)), des molécules étudiées de POBD et PTDZ a l'état protonées H⁺.

Selon les résultats obtenus, nous constatons que les orbitales frontières HOMO et LUMO des molécules protonées provoquent des changements significatifs de la répartition des densités électroniques pour les deux composés étudiés par rapport aux molécules neutres.

La répartition de la densité électronique des orbitales frontières HOMO et LUMO pour la forme protonée de la molécule POBD est similaire à celle de la forme neutre, en effet la distribution est relativement localisée sur la totalité de cette molécule, elle comporte le phényle et le groupe amine, sauf pour le groupe cyclohexane. Ainsi, pour la molécule PTDZ, on constate que la forme protonée est la plus réactive, en effet la distribution est relativement localisée sur la totalité de cette molécule pour l'orbital HOMO alors que la répartition de la LUMO est basée principalement sur le groupe (-NH-C₂H₅-NH-), ces dernières sont riches par des atomes d'azote et des liaisons π , ainsi facilitant l'adsorption sur la surface métallique.

III.8.3. Descripteurs intrinsèques globaux de la réactivité

Pour établir une relation entre les paramètres structuraux des molécules étudiées et leur comportement d'inhibition observé, les descripteurs de la chimie quantique quel que soit les descripteurs électroniques intrinsèques globaux à savoir: l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (E_{LUMO}), l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (E_{HOMO}), le gap énergétique (ΔE), le moment dipolaire (μ), ou bien les indicateurs de la réactivité moléculaire : l'affinité électronique (A), le potentiel d'ionisation (I), l'électronégativité (χ), la dureté (η) la mollesse (σ), et le taux du transfert de charges (ΔN_{110}) ont été calculés pour la forme neutre et protonée des molécules en phase aqueuse, en utilisant les relations déjà mentionnées dans la première partie bibliographique sont recueillis dans le tableau IV.7.

Une valeur élevée de E_{HOMO} d'une molécule reflète une forte tendance à libérer ses électrons, d'autre part une faible valeur de E_{LUMO} confirme que cette molécule a une forte capacité à recevoir des électrons [54]. La différence entre les deux niveaux d'énergie E_{HOMO} et E_{LUMO} est discutée par la valeur de l'énergie de gap (ΔE_{gap}) de sorte qu'une faible valeur de ce descripteur présente une réactivité chimique élevée d'une molécule donnée [55].

Tableau IV. 7: Indices globaux de la réactivité pour le POBD et le PTDZ des molécules calculés au niveau B3-LYP/6-31G (d,p) sous les formes neutre et protonée H^+ .

Descripteurs	Forme neutre		Forme Protonée H^+	
	POBD	PTDZ	POBD	PTDZ
E_{HOMO} (eV)	-6,070	-6,289	-10,247	-11,304
E_{LUMO} (eV)	-1,473	-1,143	-5,011	-5,537
ΔE_{gap} (eV)	4,597	5,146	5,236	5,767
χ (eV)	3,7715	3,716	7,629	8,420
η (eV)	2,298	2,573	2,618	2,883
ΔN_{110}	0,228	0,215	-0,536	-0,624

D'après les résultats du tableau IV.7 pour les formes neutres et protonées des molécules étudiées POBD et du PTDZ, les valeurs de gap ΔE calculées montrent que la molécule POBD possède le Gap énergétique le plus faible donc c'est le plus réactif, alors le classement de cette énergie suit l'ordre :

$$\Delta E (POBD_{neutre} = 4,597 \text{ eV}) > \Delta E (PTDZ_{neutre} = 5,146 \text{ eV})$$

$$\Delta E (\text{POBD}_{\text{protonée}} = 5,236 \text{ eV}) > \Delta E (\text{PTDZ}_{\text{protonée}} = 5.767 \text{ eV})$$

Les valeurs de ce paramètre pour la forme neutre et protonées du POBD suggèrent que cet inhibiteur présente une réactivité élevée par rapport au PTDZ.

Dans le tableau IV.7, nous trouvons des descripteurs intrinsèques tels que la dureté (η) et l'électronégativité (χ). La première étant une indicatrice de la capacité d'une molécule à transmettre des électrons ou à polariser le nuage électronique, tandis que la seconde fait référence à la propension d'une molécule à attirer les électrons [56]. Les résultats du tableau IV.7 montrent que les faibles valeurs de ces deux descripteurs de la forme neutre du POBD reflètent une réactivité élevée, c'est-à-dire une efficacité inhibitrice élevée.

La capacité à céder des électrons d'une molécule à la surface du fer est mesurée par le nombre d'électrons transférés (ΔN_{110}) de sorte qu' 'une valeur élevée et positive de ce descripteur signifie que le pouvoir donneur d'électrons est plus élevé [58]. Concernant notre étude, les valeurs positives de ΔN_{110} de la forme neutre nous informent que nos molécules sont capables de donner des électrons avec l'avantage du POBD. Ce comportement de partage des électrons est dû au fait que les dérivés étudiés possèdent des centres actifs, à savoir les atomes d'oxygène et d'azote et le nuage d'électrons des cycles aromatique. En outre, la forme protonée reste incapable de libérer ses électrons à la surface du métal, ce qui révèle que la protonation a un effet négatif sur la capacité de don d'électrons de la forme neutre qui partage positivement ses électrons avec la surface du métal afin d'augmenter la force d'adsorption.

III.8.4. Les indices de Fukui des dérivés de diazépines

Afin d'identifier les sites favorables aux attaques nucléophiles et/ou électrophiles des inhibiteurs, nous avons mené à calculer les descripteurs de la sélectivité (locale) des formes neutres et protonées du POBD et du PTDZ [59]. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et les indices de Fukui (FI) [60] sont deux autres approches bien connues à cet effet.

La méthode la plus spécifique et fréquemment utilisée pour déterminer les centres actifs locaux est basée sur l'analyse de la densité de la fonction de Fukui dans laquelle une densité plus élevée de centre donneur d'électrons est décrite par une valeur élevée de $f(-)$, tandis qu'une densité élevée de $f(+)$ reflète un centre accepteur d'électrons.

Le tableau IV.8 regroupe les différents sites actifs dans les deux molécules étudiées neutres et protonées. Comme observé dans ce tableau, les atomes N (7), C (10), N (11), et O (12) pour le POBD neutre, N (3), N (7), et O (8) pour le PTDZ neutre sont les sites les plus donneurs d'électrons. D'autre part, les atomes C (8), C (9), C (14), C (15), C (16), C (17), et C

(18) pour le POBD neutre, C (5) et C (6) pour le PTDZ neutre, se comportent comme des accepteurs d'électrons. Tous ces sites peuvent être responsables de la propriété inhibitrice du POBD et du PTDZ d'acier au carbone dans la solution acide. En ce qui concerne la forme protonée, il est clair que la protonation de l'atome N (7) conduit à une diminution de la capacité de donneur d'électrons du POBD et du PTDZ, alors que le potentiel accepteur s'est amélioré, reflétant une propriété d'accepteur de cette forme.

Tableau IV. 8 : Sites des indices de Fukui des formes neutres et protonées des inhibiteurs étudiés POBD et PTDZ.

Atomes	POBD		POBD protoné H ⁺		Atomes	PTDZ		PTDZ protoné H ⁺	
	<i>f</i> (-)	<i>f</i> (+)	<i>f</i> (-)	<i>f</i> (+)		<i>f</i> (-)	<i>f</i> (+)	<i>f</i> (-)	<i>f</i> (+)
C(1)	0,006	0,005	0,005	0,005	C(1)	0,015	0,014	0,015	0,015
C(2)	0,006	0,006	0,006	0,007	C(2)	0,016	0,016	0,017	0,016
C(3)	0,005	0,004	0,004	0,005	N(3)	0,070	0,065	0,046	0,056
C(4)	0,007	0,005	0,006	0,004	C(4)	0,021	0,021	0,012	0,018
C(5)	0,009	0,002	0,012	0,003	C(5)	0,135	0,141	0,034	0,082
C(6)	0,007	0,006	0,006	0,006	C(6)	0,046	0,048	0,024	0,029
N(7)	0,048	0,037	0,006	0,012	N(7)	0,058	0,058	0,046	0,050
C(8)	0,060	0,064	0,058	0,088	O(8)	0,149	0,147	0,120	0,108
C(9)	0,018	0,063	0,007	0,079	C(9)	0,001	0,001	0,012	0,033
C(10)	0,060	0,045	0,043	0,047	C(10)	0,016	0,016	0,063	0,029
N(11)	0,045	0,032	0,059	0,039	C(11)	0,033	0,032	0,083	0,050
O(12)	0,267	0,101	0,102	0,072	C(12)	0,040	0,039	0,042	0,072
C(13)	0,001	0,033	0,011	0,012	C(13)	0,027	0,027	0,068	0,041
C(14)	0,028	0,047	0,033	0,046	C(14)	0,003	0,001	0,066	0,026
C(15)	0,031	0,045	0,034	0,047	<i>f</i> (-):Attaque Electrophile <i>f</i> (+):Attaque Nucleophile				
C(16)	0,049	0,077	0,047	0,078					
C(17)	0,030	0,044	0,032	0,049					
C(18)	0,023	0,045	0,029	0,048					

III.8.5. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Les régions du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des inhibiteurs étudiés ont été calculées et illustrées dans la Fig IV.16.

D'après la fig IV.16, il apparaît clairement que les zones positives possibles aux attaques nucléophiles (représentée par la couleur bleue) sont recouvertes toutes les molécules

inhibitrices étudiées. Ces régions sont déficientes en électrons et confirment également la très faible tendance à donner des électrons par ces inhibiteurs [71,72].

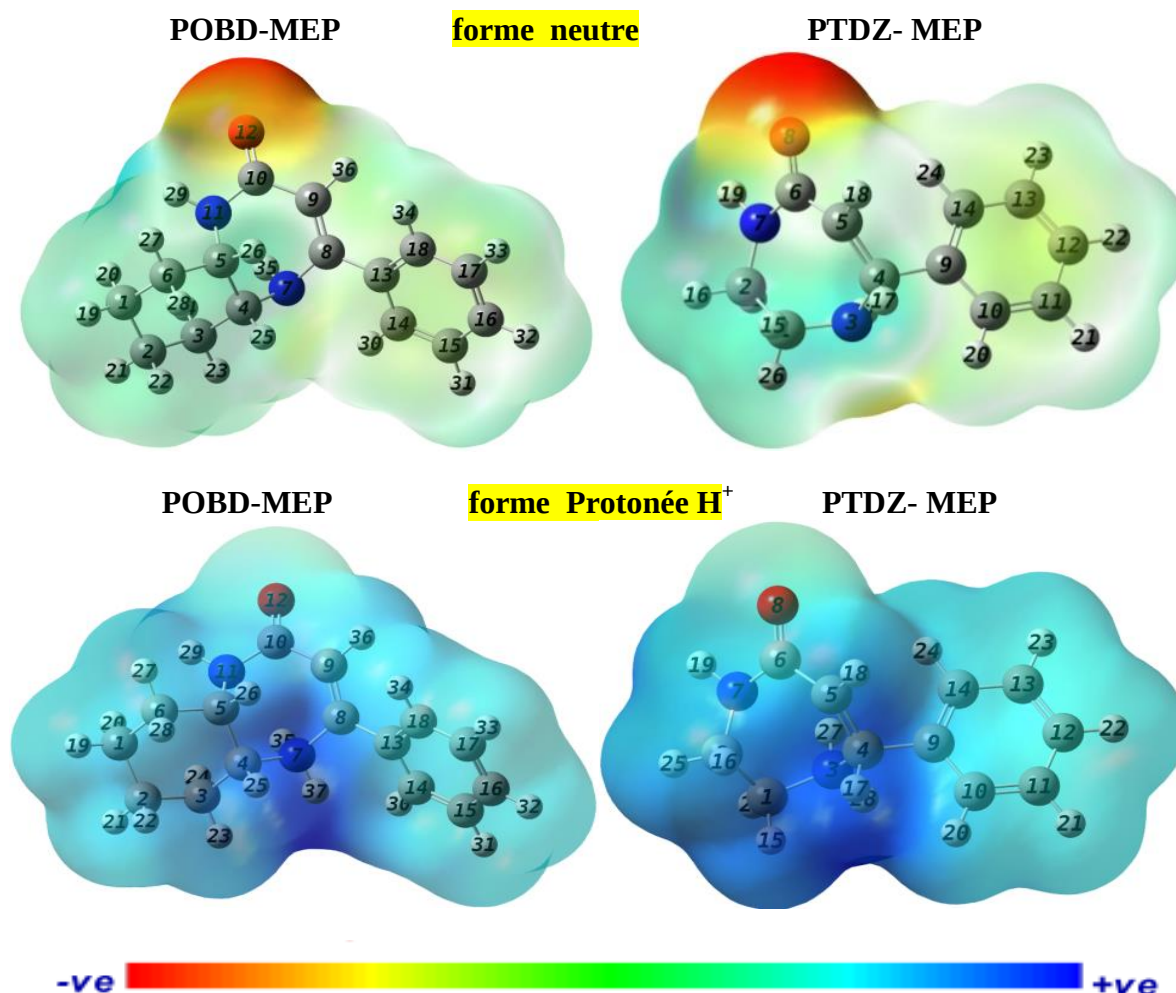


Figure IV. 16 : Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) pour POBD et PTDZ à l'état neutre et protoné.

Le Potentiel électrostatique moléculaire est un descripteur lié directement à la densité électronique utilisé pour prédire les sites actifs et leur réactivité vis-à-vis des attaques électrophiles et nucléophiles. En ce qui concerne la cartographie MEP pour les formes neutres et protonées du POBD et du PTDZ, Les centres donneurs d'électrons sont représentés en rouge-orange-jaune comme illustré à la Figure IV.16, tandis que les sites accepteurs d'électrons sont représentés en bleu [61]. Dans ce processus de simulation, les atomes d'oxygène O8 et O12 ont une densité totale (TD) élevée qui est localisée pour fournir des

électrons à un autre motif qui pourrait les accepter. La cartographie de la distribution de la DT à la surface des composés après la protonation, montre une énorme différence à ce que observé au niveau de la forme neutre, on peut remarquer que les régions portant des valeurs plus positives dans le cas de la structure neutre deviennent plus négatives après la protonation [88]. Ceci est justifié par la faible densité électronique qui est marquée en couleur bleue dans toutes les molécules protonées. D'où, ces résultats montrent que ces molécules protonées ont un caractère de recevoir des électrons. Les différents sites donneur-accepteur montrent que les molécules étudiées sont des excellents inhibiteurs de la corrosion confirmant par suit la tendance observée par les descripteurs calculés.

III.9. Étude de la Simulation Dynamique moléculaire (SDM)

Dans cette simulation, nous avons construit un système approprié et similaire à la partie expérimentale (cellule électrochimique), l'objectif est d'étudier l'interaction intermoléculaire Fe/molécule afin d'expliquer le processus d'adsorption des molécules étudiées sous les formes neutre et protonée sur la surface de fer simulée [62].

Les Figures IV.17 et IV.18 illustrent la configuration d'adsorption des inhibiteurs étudiés POBD et du PTDZ neutres et protonés sur les surfaces en Fe (110). Il ressort clairement de la vue latérale et supérieure (Figures III 17&18) que les molécules étudiées sont positionnées juste au-dessus et parallèlement à la première couche de fer atomique simulé, on peut voir que les molécules simulées dans les formes étudiées sont adsorbées par la quasi-totalité de leur structure, couvrant par la suite la majorité de la surface atomique du fer. Ce comportement d'adsorption indique que le POBD et le PTDZ sont de meilleurs inhibiteurs de la dégradation de notre substrat [63].

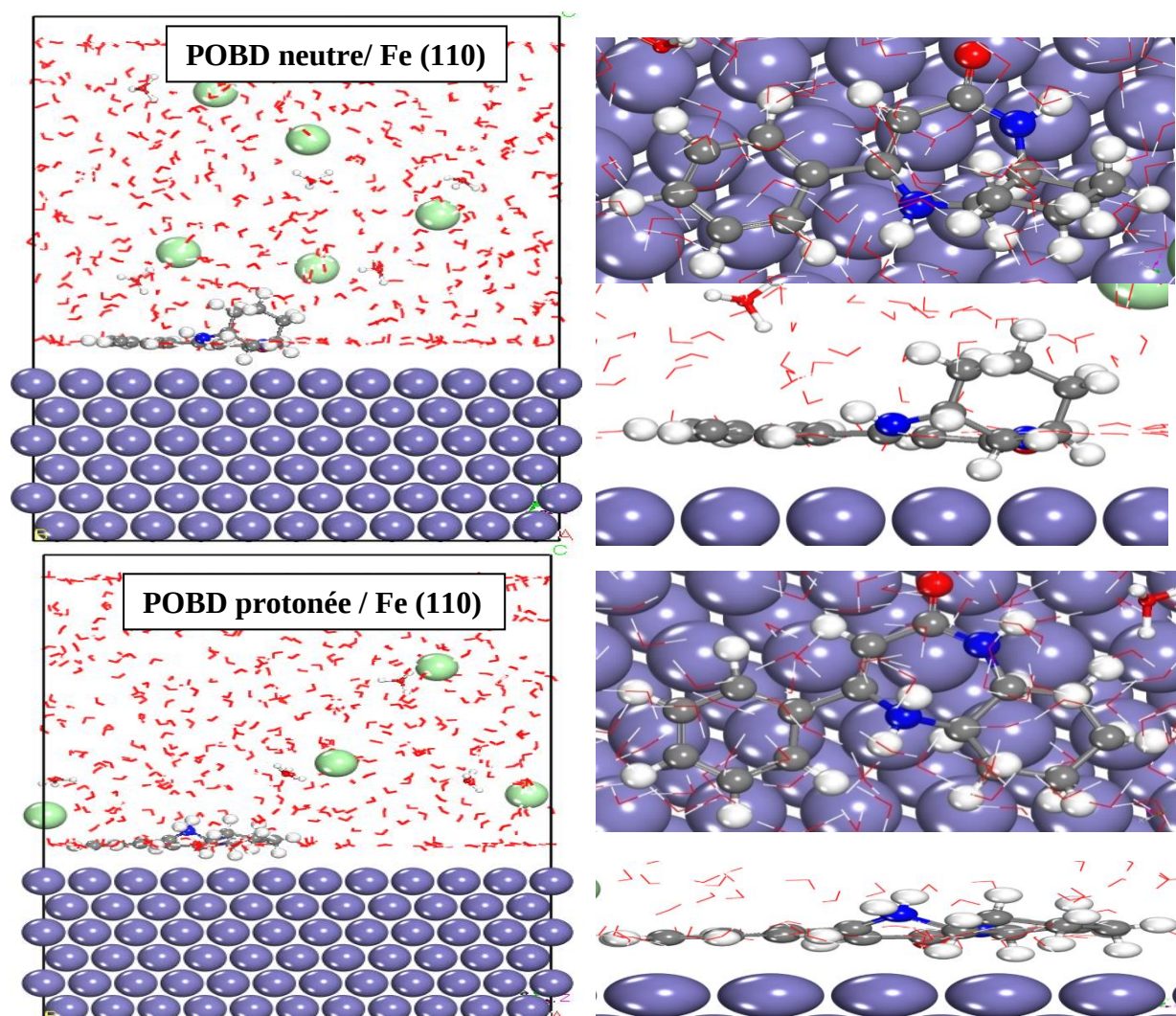
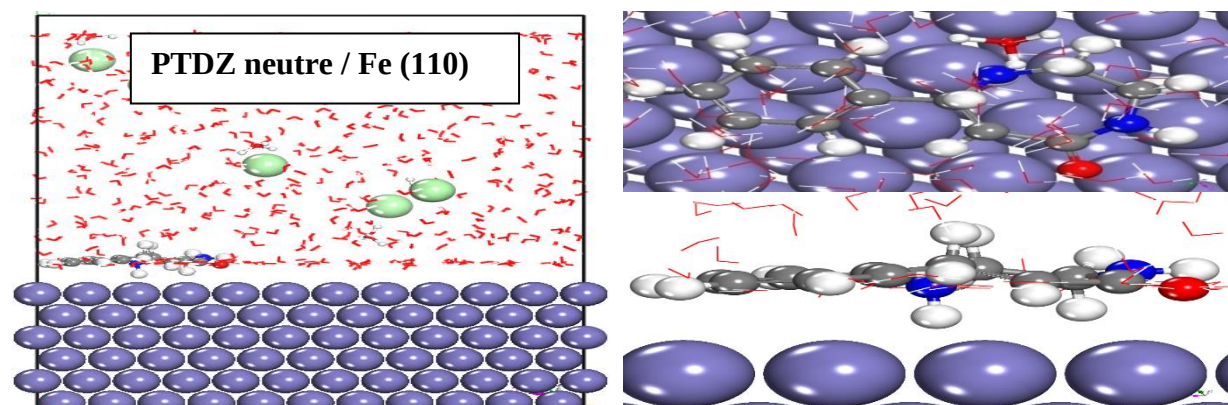


Figure IV. 17 Les configurations d'adsorption de la molécule POBD sous les deux formes étudiées neutre et protoné H^+ au plan d'aciers Fe(110).



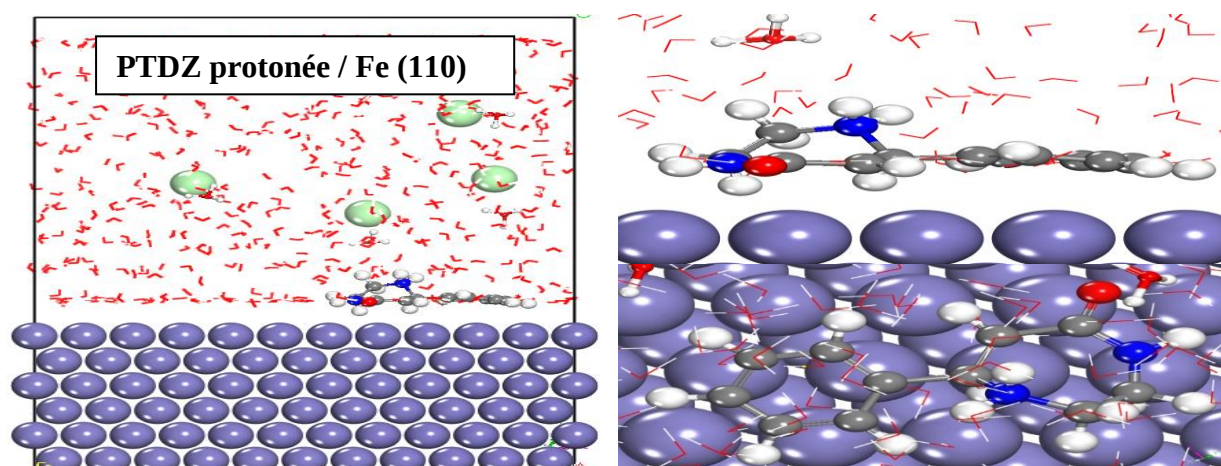


Figure IV. 18: Les configurations d'adsorption de la molécule PTDZ sous les deux formes étudiées neutre et protoné H^+ au plan d'aciers Fe(110).

La SDM a également été utilisé pour calculer les énergies d'interaction et de liaison ($E_{\text{interaction}}$; E_{liaison}) au niveau interfacial Fe (1 1 0)/molécule selon l'équation. IV-8,9 [64].

Avec : E_{total} : L'énergie totale du système de simulation.

$E_{\text{surface}+\text{solution}}$: L'énergie total de la surface de Fe (110) et la solution inhiber.

$E_{\text{Inhibiteur}}$: L'énergie totale de la molécule inhibitrice libre.

E_{liaison} : L'énergie de liaison qui permet de mesurer la capacité d'adsorption d'une molécule à la surface de Fe.

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - E_{\text{surface}+\text{solution}} - E_{\text{inhibitor}} \quad (\text{IV.8})$$

$$E_{\text{liaison}} = - E_{\text{interaction}} \quad (\text{IV.9})$$

Tableau IV. 9: Valeurs calculées de $E_{\text{interaction}}$ et E_{liaison} d'Inhibiteur/Fe (1 1 0) toutes en kJ/mol.

Système	POBD neutre /Fe (1 1 0)	POBD protonée /Fe (1 1 0)	PTDZ neutre /Fe (1 1 0)	PTDZ protonée /Fe (1 1 0)
$E_{\text{interaction}}$	-989,831	-819,944	-743,730	-710,013
E_{liaison}	989,831	819,944	743,730	710,013

Les valeurs calculées des deux descripteurs d'énergie sont indiquées dans le tabl IV.9. Les valeurs négatives et élevées des énergies d'interaction $E_{\text{interaction}}$ et les valeurs positives des énergies de liaison E_{liaison} indiquant principalement le processus d'adsorption pour les deux inhibiteurs [65]. Cette forme d'adsorption garantit que les composés POBD et PTDZ,

respectivement possèdent plusieurs sites actifs dispersés dans la structure, ce qui permet d'améliorer la résistance à la corrosion de l'A au C.

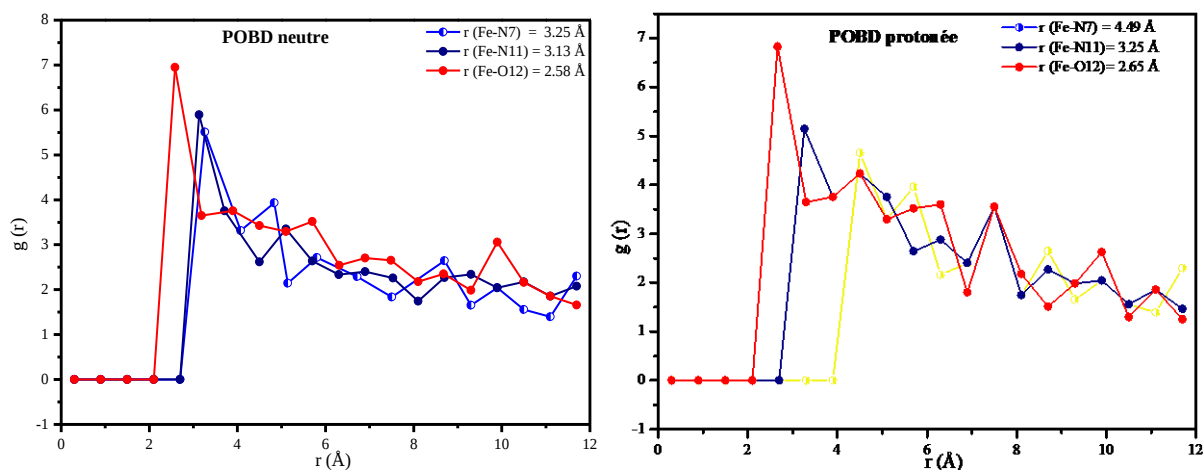
Selon la littérature, la molécule adsorbée qui a la valeur la plus négative de l'énergie d'interaction est plus efficace contre la corrosion des métaux. Par conséquent, le composé POBD est bien vérifié, ceci étant donné pour les deux formes étudiées, c'est-à-dire que les interactions à l'interface Fe (110) / POBD sont maximums par rapport aux interactions à l'interface Fe (110) / PTDZ.

Les résultats des énergies de liaison (l'inverse pour $E_{\text{interaction}}$), montre que les valeurs positives et plus élevées de l'énergie de liaison du POBD indiquent une adsorption plus importante de ce composé par rapport aux PTDZ, ce qui indique que le passage de l'état neutre à l'état protoné affecter le processus d'adsorption de ces composés.

Par conséquent, les calculs théoriques par la simulation de la dynamique moléculaire réalisés pour les deux formes montrent que la molécule de POBD a une valeur inférieure de $E_{\text{interaction}}$ et la valeur supérieure de E_{liaison} . Tous ces résultats sont en concordance avec ceux de l'efficacité inhibitrice calculée expérimentalement ($\eta \% (\text{POBD}) > \eta \% (\text{PTDZ})$), ce qui confirme encore une fois, la fiabilité de la méthode adoptée dans nos calculs.

III.10. Étude de la fonction de distribution radiale (FDR)

La technique FDR est utilisée pour estimer la longueur de liaison (r) et comprendre le comportement d'adsorption d'une couche protectrice sur la surface métallique entre les inhibiteurs sous les deux formes examinées et les atomes de fer du premier plan (Fe (1 1 0)) ont été déterminés en utilisant l'approche de la FDR [66,67]. Les résultats de la FDR sur Fe en utilisant l'algorithme Forcite à l'aide de Materials studio voir Fig IV.19.



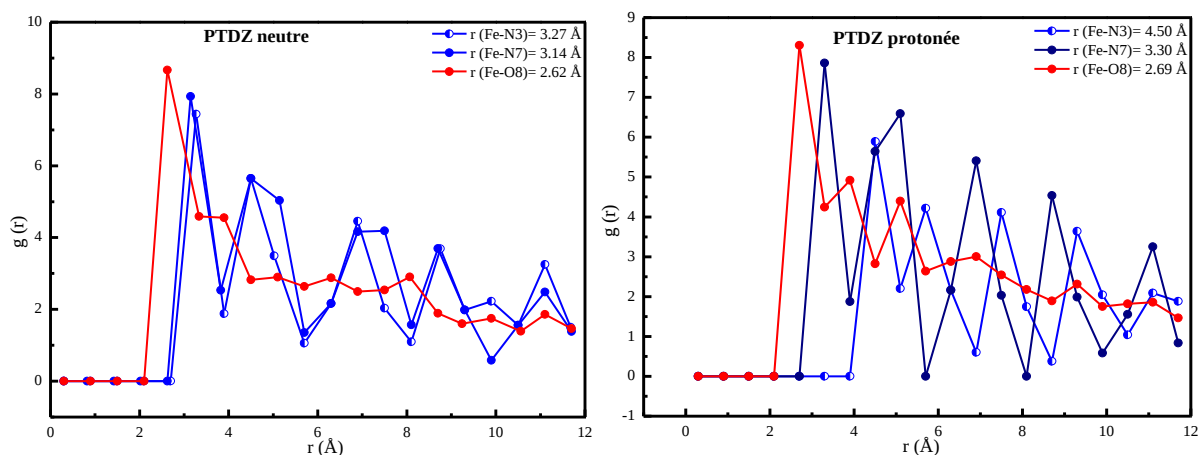


Figure IV. 19: (FDR) Les longueurs des liaisons entre les atomes de structure de POBD et PTDZ sous les deux formes étudiées (neutre et protonée) sur l'acier à la température simulée de 303 K.

Généralement le degré d'adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface du métal dépend de la nature des liaisons établies entre ces molécules et la surface du métal. Selon la littérature, si le premier pic dû à l'interaction de l'espèce Q avec l'espèce N dans la figuration graphique de $g_{QN}(r)$ en fonction de la distance r se situe entre 1 et 3,5Å, la nature de leur interaction est la chimisorption, et si les pics apparaissent à des positions supérieures à 3,5Å, la nature de leur interaction est la physisorption [68-70].

Dans notre étude, la FDR obtenue pour les interactions de deux inhibiteurs POBD et PTDZ neutres et protonés avec les atomes de surface du fer, $g(r)$ Fe (110)-POBD et $g(r)$ Fe (110)-PTDZ, a apparu un premier pic très clair et plus intense indiquant la forte affinité des inhibiteurs envers les atomes de fer. Les valeurs observées sur la Figure IV.19 se situent dans la plage de chimisorption (1-3,5Å) pour toutes les longueurs de liaison choisies dans la forme neutre des deux molécules examinées adsorbées sur la surface du fer, et Fe-N11 et Fe-O12 pour la forme protonée, ce qui implique que ces longueurs de liaison s'adsorbent chimiquement.

D'autre part, Fe-N7 dans le POBD et Fe-N3 dans PTDZ atteint une valeur supérieure à 3,5Å pour la forme protonée. Par conséquent, cette forme peut être adsorbée par des liaisons physiques (la physisorption). En général, la remarque observée indique que les longueurs de liaison subissent un allongement remarquable que dans le cas de la forme neutre.

IV. Conclusion

Les caractéristiques anticorrosives de deux dérivés de la diazépine-2-one, la (POBD) et la (PTDZ) sur l'A au C dans le HCl 1M ont été évaluées par des examens expérimentaux et empiriques. Les points essentiels peuvent être tirés comme suit :

- Les dérivés de la diazépine-2-one examinés se sont avérés être des inhibiteurs de corrosion efficaces pour l'A au C dans une solution de HCl 1M à faible concentration et leur efficacité est liée à la concentration et à la température de l'électrolyte.
- L'efficacité d'inhibition du POBD est plus élevée que celle du PTDZ, en raison de l'ajout de cyclohexane, qui augmente la densité électronique, et par conséquent, l'efficacité d'inhibition.
- Les études de polarisation ont montré que ces composés de la diazépine-2-one fonctionnent comme des inhibiteurs de type mixte.
- Les deux dérivés de la diazépine-2-one inhibent la corrosion par adsorption chimique et physique spontanée sur la surface de l'A au C et obéissent au modèle d'adsorption de Langmuir.
- L'analyse de la solution par spectrométrie UV-visible a démontré que ces composés testés forment un complexe avec les ions de fer.
- L'analyse MEB ont montré la formation d'un film inhibiteur sur la surface l'acier au carbone après 6 h d'immersion en présence de 10^{-3} M des deux dérivés de la diazépine dans du HCl 1 M.

Les calculs de la DFT, les SDM et la FDR des deux diazépines sélectionnées ont également confirmé les résultats expérimentaux

Références

- [1] R. Yildiz An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2- pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions, Corrs. sci 90 (2015) 544-53.
- [2] **a)** M. Galai, M. Rbaa, Y. El Kacimi, M. Ouakki, N. Dkhirech, R. Tourir, B. Lakhrissi, M. EbnTouhami, Anti-corrosion Properties of some Triphenylimidazole Substituted Compounds in Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 1.0 M Hydrochloric Acid Solution, Anal. Bioanal. Electrochem. 9(1): (2017) 80-101. **b)** M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, E.E. Ebenso, Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: a review, J. Mol. Liq. 256 (2018) 565-573.
- [3] **a)** P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-a review, Mater. Lett. 62 (2008) 113-116. **b)** S.M. Shaban, A.A. Abd-Elal, S.M. Tawfik Gravimetric and electrochemical evaluation of three nonionic dithiol surfactants as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution, J. Mol. Liq. 216 (2016) 392-400.
- [4] M. El Faydy, M. Galai, R. Tourir, A. El Assyry, M. EbnTouhami, B. Benali, Experimental and theoretical studies for steel XC38 corrosion inhibition in 1M HCl by N-(8-hydroxyquinolin-5-yl)-methyl)-N-phenylacetamide, J. Mater. Environ. Sci. 7 (2016) 1406-1416.
- [5] H. About, M. El Faydy, F. Benhiba, Z. Rouifi, M. Boudalia, A. Guenbour, H. Zarrok, B. Lakhrissi, H. Oudda, I. Warad, A. Zarrouk, Synthesis, Experimental and Theoretical Investigation of Tetrazole Derivative as an Effective Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl, J. Bio. Tribo. Corros. 5 (2019) 50.
- [6] M. El Faydy, B. Lakhrissi, C. Jama, A. Zarrouk, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, F. Bentiss, Electrochemical, surface and computational studies on the inhibition performance of some newly synthesized 8-hydroxyquinoline derivatives containing benzimidazole moiety against the corrosion of carbon steel in phosphoric acid environment, J. Mater. Res. Technol. 9 (2019) 727-748.
- [7] L. Hamadi, S. Mansouri, K. Oulmi, A. Kareche, The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: a review, Egypt. J. Pet. 27 (2018)1157-1165.

- [8] M. Prabakaran, S. H. Kim, K. Kalaiselvi, V. Hemapriya, I. M. Chung, Highly efficient *Ligularia fischeri* green extract for the protection against corrosion of mild steel in acidic medium: electrochemical and spectroscopic investigations, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 59 (2016) 553-562.
- [9] C. Verma, L. O. Olasunkanmi, E. E. Ebenso, M. A. Quraishi, Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: a review. 251 (2018) 100-118.
- [10] V. Branzoi, F. Golgovici, F. Branzoi, Aluminium corrosion in hydrochloric acid solutions and the effect of some organic inhibitors, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 122-131.
- [11] M. Bahrami, S. Hosseini, P. Pilvar, Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2793-2803.
- [12] C. Verma, E. E. Ebenso, M. A. Quraishi, Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Influence of -CN and -NO₂ substituents on designing of potential corrosion inhibitors for aqueous media, *J. Mol. Liquid.* 316 (2020) 113874.
- [13] G. Vastag, A. Shaban, M. Vraneš, A. Tot, S. Belić, S. Gadžurić, Influence of the N-3 alkyl chain length on improving inhibition properties of imidazolium-based ionic liquids on copper corrosion, *J. Mol. Liq.* 264 (2018) 526-533.
- [14] 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.* 64 (2012) 243-252.
- [15] F.M. Donahue, K. Nobe, Theory of organic corrosion inhibitors: adsorption and linear free energy relationships, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 886-891.
- [16] L. Gao, S. Peng, X. Huang, Z. Gong, A combined experimental and theoretical study of papain as a biological eco-friendly inhibitor for copper corrosion in H₂SO₄ medium, *Appl. Surf. Sci.* 511(2020)145446.
- [17] E. Alibakhshi, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, M. Motamedi, *Glycyrrhiza glabra* leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study, *J. Mol. Liq.* 255 (2018) 185 -198.

- [18] V. R. Votaw, R. Geyer, M. M. Rieselbach, R. K. McHugh, the epidemiology of benzodiazepine misuse: a systematic review, *Drug Alcohol Depend.* 200(2019)95-114.
- [19] A. Jose, R. K. Tareque, M. Mortensen, R. Legay, S. J. Coles, G. J. Tizzard, B. W. Greenland, T. G. Smart. Mark, C. Bagley, J. Spencer, Synthesis and biological evaluation of benzodiazepines containing a pentafluorosulfanyl group. *Tetrahedron*, 85 (2021) 132020.
- [20] G. Ferrand, H. Dumas, J. C. Depin, G. Chavernac, Synthèse et activité anti-dépressive potentielle de nouvelles triazine-1, 2, 3 ones-4, *Eur. J. Med. Chem.*, 22 (1987) 337-345.
- [21] C. Salzman, Benzodiazepine treatment of panic and agoraphobic symptoms: use, dependence, toxicity, abuse. *J. Psychiatr. Res.* 27(1993) 97-110.
- [22] I. Racamonde, J. B. Quintana, R. Rodil, R. Cela, Application of polypropylene tubes as single-use and low-cost sorptive extraction materials for the determination of benzodiazepines and zolpidem in water samples, *Microchem. J.* 119 (2015) 58-65.
- [23] S. Kumar, D. Sharma, P. Yadav, M. Yadav, Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition effect of synthesized organic compounds on N80 steel in hydrochloric acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 14019-14029.
- [24] N. Benzbiria, S. Echihi, M. E. Belghiti, A. Thoume, A. Elmaksoudi, A. Zarrouk, M. Zertoubi, M. Azzi, Novel synthesized benzodiazepine as efficient corrosion inhibitor for copper in 3.5% NaCl solution. *Materials Today: Proceedings*, 37(2021) 3932-3939.
- [25] T. Laabaissi, M. Rbaa, F. Benhiba, Z. Rouifi, U. P. Kumar, F. Bentiss, H. Oudda, B. Lakhrissi, I. Warad, A. Zarrouk, Insight into the corrosion inhibition of new benzodiazepine derivatives as highly efficient inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Experimental and theoretical study, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 629(2021) 127428.
- [26] A. Standard, "G1-03," Standard Practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens, *Annual Book of ASTM Standards*, 3 (2003) 17-25.

- [27] M. El Faydy, F. Benhiba, I. Warad, Ashraf S. Abousalem, H. About, Y. Kerroum, C. Jama, A. Guenbour, B. Lakhrissi, A. Zarrouk, Appraisal of corrosion inhibiting ability of new 5-N-((alkylamino) methyl) quinolin-8-ol analogs for C40E steel in sulfuric acid, *Int. J. Hydrog. Energy*. 46 (2021) 30246-30266.
- [28] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, A. Gandomi-Niasar, N. Soltani, M. Salavati-Niasari, The inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by two Schiff base compounds, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2444-2453.
- [29] M. El Faydy, R. Touir, M. E., Touhami, A. Zarrouk, C. Jama, B. Lakhrissi, F. Bentiss, Corrosion inhibition performance of newly synthesized 5-alkoxymethyl-8-hydroxyquinoline derivatives for carbon steel in 1 M HCl solution: experimental, DFT and Monte Carlo simulation studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 20167-20187.
- [30] W. Zhang, R. Ma, H. Liu, Y. Liu, S. Li, L. Niu, Electrochemical and surface analysis studies of 2-(quinolin-2-yl) quinazolin-4 (3H)-one as corrosion inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid, *J. Mol. Liq.* 222 (2016) 671-679.
- [31] M. El Faydy, B. Lakhrissi, A. Guenbour, S. Kaya, F. Bentiss, I. Warad, A. Zarrouk. In situ synthesis, electrochemical, surface morphological, UV-visible, DFT and Monte Carlo simulations of novel 5-substituted-8-hydroxyquinoline for corrosion protection of carbon steel in a hydrochloric acid solution, *J. Mol. Liq.* 280(2019) 341-359.
- [32] Z.M. Alamshany, A.A. Ganash, Synthesis, characterization, and anti-corrosion properties of an 8-hydroxyquinoline derivative, *Heliyon*. 5 (2019) e 02895.
- [33] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong, Y. Chen, Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution, *Corros. Sci.* 78 (2014) 260-268.
- [34] L.O. Olasunkanmi, I.B. Obot, E.E. Ebenso, Adsorption and corrosion inhibition properties of N-{n-[1-R-5-(quinoxalin-6-yl)-4, 5-dihydropyrazol-3-yl] phenyl} methanesulfonamides on mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical studies, *RSC Adv.* 6 (2016) 86782-86797.
- [35] **a)** A. Badiea, K. Mohana, Effect of temperature and fluid velocity on corrosion mechanism of low carbon steel in presence of 2-hydrazino-4,7-dimethylbenzothiazole in industrial water medium, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2231–2241 **b)** B.Zhang, C.He,

- X.Chen, Z.Tian, The synergistic effect of polyamidoamine dendrimers and sodium silicate on the corrosion of carbon steel in soft water, *Corros. Sci.*, 90,(2015),585-596.
- [36] **a)** Y.Cui, S.Liu, K.Smith, K.Yu, H.Hu, W.Jiang, Li, Y. Characterization of corrosion scale formed on stainless steel delivery pipe for reclaimed water treatment, *Water Research*,88, (2016), 816- 825. **b)** Y.Guo, T.Sun, J.Hu, Y.Jiang, L.Jiang, J.LiP, Microstructure evolution and pitting corrosion resistance of the Gleeble-simulated heat-affected zone of a newly developed lean duplex stainless steel 2002, *J. Alloys Compd.* 658, (2016) 1031-1040. **c)** P.Singh, V.Srivastava, M.Quraishi, Novel quinoline derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies, *J. Mol. Liq.*216, (2016), 164-173.
- [37] H. About, M. El Faydy, F. Benhiba, Z. Rouifi, M. Boudalia, A. Guenbour, H. Zarrok, B. Lakhrissi, H. Oudda, I. Warad, A. Zarrouk, Synthesis, Experimental and Theoretical Investigation of Tetrazole Derivative as an Effective Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl, *J. Bio. Tribo. Corros.* 5 (2019) 50.
- [38] A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, H. Moradi, Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow, *Corros. Sci.* 78 (2014) 138-150.
- [39] A. Biswas, P. Mourya, D. Mondal, S. Pal, G. Udayabhanu, Grafting effect of gumacacia on mild steel corrosion in acidic medium: gravimetric and electrochemical study, *J. Mol. Liq.* 251 (2018) 470-479.
- [40] N.K. Gupta, C. Verma, M.A. Quraishi, A.K. Mukherjee, Schiff's bases derived from Llysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 215 (2016) 47-57.
- [41] M. El Faydy, M. Galai, R. Tourir, A. El Assyry, M. EbnTouhami, B. Benali, Experimental and theoretical studies for steel XC38 corrosion inhibition in 1M HCl by N-(8-hydroxyquinolin-5-yl)-methyl)-N-phenylacetamide, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 1406-1416.
- [42] H. About, M. El Faydy, F. Benhiba, Y. Kerroum, G. Kaichouh, H. Oudda, A. Guenbour, B. Lakhrissi, I. Waradd, A. Zarrouk, Experimental and empirical assessment of two new 8-hydroxyquinoline analogs as effective corrosion inhibitor for C22E steel in 1 M HCl, *J. Mol. Liq.* 325 (2021) 114644

- [43] H. H. Hassan, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part II: Time and temperature effects and thermodynamic treatments, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 1722-1730.
- [44] P. Mourya, P. Singh, A.K. Tewari, R.B. Rastogi, M. M. Singh, Relationship between structure and inhibition behaviour of quinolinium salts for mild steel corrosion: Experimental and theoretical approach, *Corros. Sci.* 95 (2015) 71-87.
- [45] A. El yaktini, A. Lachiri, M. El Faydy, F. Benhiba, H. Zarrok, M. El Azzouzi, M. Zertoubi, M. Azzi, B. Lakhrissi and A. Zarrouk, Inhibitor effect of new azomethine derivative containing an 8-hydroxyquinoline moiety on corrosion behavior of mild carbon steel in acidic media, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 7(2017)609-632.
- [46] A. Bouoidina, F. El-hajjaji, Kh. Emran, M. Belghiti, A. Elalaoui, A. Elmelouky, M. Taleb, A. Abdellaoui, A. Abdellaoui, B. Hammouti, I. B. Obot, Towards Understanding the Anticorrosive Mechanism of Novel Surfactant Based on Mentha pulegium Oil as Eco-friendly Bio-source of Mild Steel in Acid Medium: a Combined DFT and Molecular Dynamics Investigation, *Chem. Res. Chin. Univ.* 35 (2019) 85-100.
- [47] A. El yaktini, A. Lachiri, M. El Faydy, F. Benhiba, H. Zarrok, M. El Azzouzi, M. Zertoubi, M. Azzi, B. Lakhrissi, A. Zarrouk, Practical and Theoretical Study on the Inhibitory Influences of New Azomethine Derivatives Containing 8-hydroxyquinoline Moiety for the Corrosion of Carbon Steel in 1 M HCl, *Orient. J. Chem.* 34 (2018) 3016-3029,
- [48] I.B. Obot, K. Haruna, T.A. Saleh, Atomistic Simulation: A Unique and Powerful Computational Tool for Corrosion Inhibition Research, *Arabian J. Sci. Eng.* 44 (2019) 1-32.
- [49] M. El Faydy, H. About, F. Benhiba, B. Lakhrissi, A. Guenbour, F. Bentiss, I. Warad, E.E. Ebenso, A. Zarrouk, The inhibitory effect of two 5-alkylthio-8-hydroxyquinoline salts on steel C22E in a molar electrolyte of hydrochloric acid: Experimental and theoretical studies, *Surf. Interfaces* 20 (2020)100575.
- [50] H. U. Nwankwo, L. O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, Experimental, quantum chemical and molecular dynamic simulations studies on the EP inhibition of mild steel by some carbazole derivatives. *Sci. Rep.* 7 (2017)2436.

- [51] A. Saady, E. Ech-chihbi, F. El-Hajjaji, F. Benhiba, A. Zarrouk, Y. Kandri Rodi, M. Taleb, A. El Biache & Z. Rais, Molecular dynamics, DFT and electrochemical to study the interfacial adsorption behavior of new imidazo[4,5-b] pyridine derivative as corrosion inhibitor in acid medium, *J. Appl. Electrochem.*, 51(2021) 245-265.
- [52] N. Wazzan, S. Al-mhyawi, Application of Newly Quiniline-3-carbonitriles as EP Inhibitors on Mild Steel in 1.0 M HCl: Electrochemical Measurements, HF and DFT/B3LYP Calculations. *Inter. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017)9812-9828.
- [53] P. Udhayakala, A. M. Samuel, T. V. Rajendiran, G. Gunasekaran, DFT study on the adsorption mechanism of some phenyltetrazole substituted compounds as effective EP inhibitors for mild steel, *Der. Pharma. Chemica.* 5 (2013)111-124.
- [54] P. Dohare, M.A. Quraishi, C. Verma, H. Lgaz, R. Salghi, E.E. Ebenso, Ultrasound induced green synthesis of pyrazolo pyridines as novel corrosion inhibitors useful for industrial pickling process: Experimental and theoretical approach, *Results Phys* 13 (2019) 102344
- [55] J. Haque, C. Verma, V. Srivastava, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, Experimental and quantum chemical studies of functionalized tetrahydropyridines as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid, *Results Phys* 9 (2018) 1481–1493
- [56] M. El Faydy, F. Benhiba, H. About, Y. Kerroum, A. Guenbour, B. Lakhri, I. Warad, C. Verma, E.M. Sherif, E.E. Ebenso, A. Zarrouk, Experimental and computational investigations on the anti-corrosive and adsorption behavior of 7-N, N'-dialkylaminomethyl-8-Hydroxyquinolines on C40E steel surface in acidic medium, *J. Colloid. Interface Sci.* 576(2020)330-344.
- [57] B. Onyechu, D.S. Chauhan, K.R. Ansari, I.B. Obot, M.A. Quraishi, A.H. Alamri Hexamethylene-1,6-bis(N-D-glucopyranosylamine) as a novel corrosion inhibitor for oil and gas industry: Electrochemical and computational analysis. *New Journal of Chemistry.* New J. Chem. 43 (2019) 7282-7293.
- [58] A. Berrissoul, E. Loukili, N. Mechbal, F. Benhiba, A. Guenbour, B. Dikici, A. Zarrouk, A. Dafali, Anticorrosion effect of a green sustainable inhibitor on mild steel in hydrochloric acid, *J. Colloid Interface Sci.*, 580 (2020) 740-752.
- [59] H. Rahmani, K.I. Alaoui, M. EL Azzouzi, F. Benhiba, A. El Hallaoui, Z. Rais, M. Taleb, A. Saady, B. Labriti, A. Aouniti, A. Zarrouk, Corrosion assesement of mild steel in acid environment using novel triazole derivative as a anti-corrosion agent: A

- combined experimental and quantum chemical study, Chem. Data Collect. 24(2019)100302.
- [60] M. El Faydy, H. About, I. Warad, Y. Kerroum, A. Berisha, F. Podvorica, F. Bentiss, G. Kaichouh, B. Lakhrissi, A. Zarrouk, Insight into the corrosion inhibition of new bis-quinolin-8-ols derivatives as highly efficient inhibitors for C35E steel in 0.5 M H₂SO₄, J. Mol. Liq. 342(2021) 117333.
- [61] T. Laabaissi, F. Benhiba, Z. Rouifi, M. Rbaa, H. Oudda, H. Zarrok, B. Lakhrissi, A. Guenbour, I. Warad, A. Zarrouk, Benzodiazepine Derivatives as Corrosion Inhibitors of Carbon Steel in HCl Media: Electrochemical and Theoretical Studies, Prot. Met. Phys. Chem. Surf., 5 (2019) 1-15
- [62] L.O. Olasunkanmi, I.B. Obot, M.M. Kabanda, E.E. Ebenso, Some quinoxalin-6-yl derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: experimental and theoretical studies, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 16004-16019.
- [63] M. Murmu, S.K. Saha, N.C. Murmu, P. Banerjee, Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 Mol L⁻¹ HCl medium: an experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study, Corros. Sci. 146 (2019) 134 -151
- [64] F. Benhiba, R. Hsissou, Z. Benzikri, S. Echihi, J. El-Blilak, S. Boukhris, A. Bellaouchou, A. Guenbour, H. Oudda, I. Warad, N.K. Sebbar, A. Zarrouk, DFT/electronic scale, MD simulation and evaluation of 6-methyl-2-(p-tolyl)-1,4-dihydroquinoxaline as a potential corrosion inhibition, J. Mol. Liq. 335 (2021) 116539,
- [65] J. Saranya, F. Benhiba, N. Anusuya, Ram. Subbiah, A. Zarrouk, S. Chitra, Experimental and computational approaches on the pyran derivatives for acid corrosion, Colloids Surf., A 603(2020)125231.
- [66] V. Mehmeti, F.I. Podvorica, Experimental and theoretical studies on corrosion inhibition of niobium and tantalum surfaces by Carboxylated graphene oxide, Materials, 11 (2018) 893.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a pour objectif de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'acier au carbone par quatre composés organiques, deux inhibiteur de benzodiazépine la 4-phényl-1,5,5a,6,7,8,9,9a-octahydro-2H-benzo[b][1,4]diazépine-2-one (POBD), 7-phényl-1,2,3,4-tétrahydro-5H-1,4-diazépine-5-one (PTDZ) et deux autre d'imidazole la 1-((4R,5S)-2,4,5-tris(4-méthoxyphényl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)éthan-1-one (TOIE) et (4S,5R)-2,4,5-tri(furan-2-yl)-4,5-dihydro-1H-imidazole (TFMI), dans l'acide chlorhydrique molaire (1M HCl). Cette étude a été réalisées par différentes méthodes : électrochimiques (polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). Analyse de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) la Spectroscopie d'adsorption ultraviolette-visible (UV-visible). L'étude théorique par la méthode DFT et les simulations par la dynamique moléculaire ont été également effectuées afin d'identifier les facteurs responsables de l'activité inhibitrice de ces composés dans le but d'expliquer les mécanismes d'adsorption. Pour ce faire, nous avons tenté d'analyser les sites atomiques réactifs par des analyses globaux et locaux. Une corrélation entre l'efficacité inhibitrice et la structure moléculaire des inhibiteurs étudiés a été établie. La géométrie des molécules d'inhibiteurs a été entièrement optimisée en utilisant la méthode DFT (La Théorie de la Fonctionnelle de la densité). Les indices chimiques quantiques à savoir : l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}), le gap ($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), et la fraction d'électrons transférés (ΔN) de la molécule d'inhibiteur sont calculées. Au terme des résultats obtenus dans la présente étude, les principales conclusions sont :

- Un bon accord a été observé entre les résultats obtenus par des courbes de polarisation potentiodynamique et des techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique.
- L'efficacité inhibitrice atteint un maximum de et **93,1 %** POBD et **89.5%**, PTDZ, et **94.5%** TOEI et **87,4 %** pour TFMI respectivement.
- Les courbes de polarisation ont montré que les dérivés de benzodiazépines et d'imidazole sont des inhibiteurs de type mixte.
- L'adsorption des dérivés de benzodiazépines et d'imidazole sur la surface de l'acier doux se fait selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir et ils agissent via des adsorptions chimiques.

Conclusion générale et perspectives

-L'analyse de la surface de l'acier doux par MEB a montré l'existence d'un dépôt qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface du métal.

-L'analyse de la solution par spectrométrie UV-visible a montré que ces composés forment un complexe avec les ions de fer.

-Les calculs théoriques montrent que les molécules ayant un pouvoir donneur et accepteur élevés et un faible gap d'énergie présentent une bonne efficacité inhibitrice.

L'analyse des sites atomiques montrent que les molécules étudiées contiennent des centres très réactifs qui ont l'origine de leurs efficacités inhibitrices.

En perspectives de ce travail, nous envisageons pour la poursuite de ces travaux de recherche:

Effectuer la caractérisation de la surface par la spectroscopie des photoélectrons (XPS), Auger et la microscopie à force atomique (AFM) pour l'ensemble des molécules étudiées, en vue de bien expliciter le mécanisme d'inhibition.

Élargir ces essais en évaluant l'effet des composés de mêmes familles testés dans la présente étude sur la corrosion d'autres métaux fréquemment utilisés dans l'industrie et dans d'autres milieux agressifs

Résumé

La corrosion est un processus électrochimique qui suscite un intérêt particulier par les lourdes conséquences occasionnées sur le plan économique et environnemental. Cependant, l'utilisation d'inhibiteurs organiques de la corrosion représente un outil de choix pour lutter contre la corrosion. Les travaux menés dans cette thèse ont eu pour objectif d'étudier le pouvoir protecteur des composés organiques à base benzodiazépine et imidazole contre la corrosion d'un acier au carbone en milieu 1M HCl en utilisant différentes méthodes et techniques: Courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance électrochimique, UV-visible et la microscopie électronique à balayage (MEB). L'influence de la concentration et de la température ont été examinées et le mode d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface du métal a été mis en évidence. Une étude théorique utilisant la méthode DFT et la simulation dynamique moléculaire a été effectuée afin d'apporter une contribution significative à la détermination des mécanismes d'interactions les plus probables des molécules inhibitrices avec la surface métallique. Les résultats révèlent que les efficacités inhibitrices atteignent un maximum de 93.1% pour le composé 4-phényl-1,5,5a,6,7,8,9,9a-octahydro-2H-benzo[b][1,4]diazépine-2-one (POBD) et 94.5% pour le composé 1-((4R,5S)-2,4,5-tris(4-methoxyphényl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)éthan-1-one (TOEI) avec une concentration optimale de 10^{-3} M. Le tracé des courbes des polarisations a montré que tous les inhibiteurs étudiés agissent comme des inhibiteurs de type mixte avec une prédominance cathodique. Les mesures d'impédance montrent que l'action de ces inhibiteurs sur la surface métallique se fait essentiellement par adsorption, conduisant à un effet de blocage géométrique et formation d'un film protecteur qui s'oppose à la dissolution du métal. Nous avons montré aussi que ces inhibiteurs s'adsorbent à la surface de l'acier selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir et ils agissent via des adsorptions chimiques. En outre, l'analyse par MEB de la surface de l'acier au carbone et par spectroscopie UV-visible de la solution confirment la formation d'une couche protectrice sur cette surface et d'un complexe inhibiteur-ions métalliques dans la solution, respectivement, indiquant une forte interaction métal-inhibiteur-ions de Fer. Finalement, les calculs par DFT et les études de simulations dynamique moléculaire ont confirmé cette forte interaction métal/solution.

Mots-clés : Benzodiazépine; imidazole ; Acier au carbone ; HCl; Corrosion; SIE; DFT ; SDM ; MEB, UV-visible.

Abstract

Corrosion is an electrochemical process that arouses particular interest due to its significant economic and environmental consequences. However, the use of organic corrosion inhibitors represents a preferred tool to mitigate corrosion. The work carried out in this thesis aimed to investigate the performance ability of benzodiazepine and imidazole-based organic compounds against carbon steel corrosion in 1 M HCl, using various methods and techniques: Polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy, UV-visible spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM), as well as theoretical studies using the DFT method and molecular dynamic simulation, were conducted to significantly contribute to determining the most probable interaction mechanisms of inhibiting molecules with the metal surface.

The results reveal that the inhibitory efficiencies depend on the concentration of the inhibitor, and the temperature of the solution reaches a maximum of 93.1% for the 4-phenyl-1,5,5a,6,7,8,9,9a-octahydro-2H-benzo[b][1,4]diazepine-2-one (POBD) and 94.5% for the 1-((4R,5S)-2,4,5-tris(4-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)ethan-1-one (TOEI) with an optimal concentration of 10^{-3} M. The polarization curve plots showed that all studied inhibitors act as mixed-type inhibitors with a cathodic predominance. Impedance spectroscopy measurements indicate that the action of these inhibitors on the metal surface occurs primarily through adsorption, leading to a geometric blocking effect and the formation of a protective film that opposes metal dissolution. It was also demonstrated that these inhibitors are spontaneously chemisorbed to the surface of the carbon steel, and their absorption behavior follows the Langmuir adsorption isotherm. Furthermore, SEM analysis of the carbon steel surface and UV-visible spectroscopy of the solution confirm the formation of a protective layer on this surface and the development of an inhibitor- Fe^{2+} ion complex in the solution, respectively, indicating strong inhibitor- Fe^{2+} ion interactions. Finally, DFT calculations and molecular dynamic simulation studies confirmed this strong metal/solution interaction.

Key-Words: Benzodiazepine, imidazole, carbon steel corrosion, HCl, PDP, EIS, DFT, MEB, UV-visible.