

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة 20 أوت 1955 - سكيكدة



UNIVERSITE 20 AOÛT 1955- SKIKDA

Faculté de Science

Département de chimie

Thèse de Doctorat en sciences.

Spécialité : Chimie Option : Electrochimie-Corrosion

Réalisée Par

M^{me} ALLOUCHE Leila Lamia

Intitulée

Synthèse, caractérisation structurale et analytique de nouveaux composés à base de Schiff hétérocycliques et étude électrochimique

Soutenue le 10/07/2025

Devant le jury composé de :

DJAZI Fayçal	Professeur émérite	Université du 20 Août 1955- Skikda	Président
BENMEKHBI Lotfi	Professeur	Université -Constantine 3	Examineur
SERIDI Saida	MCA	Université 8 Mai 1945-Guelma	Examinatrice
BOUDINAR Yamina	MCA	Université du 20 Août 1955 - Skikda	Examinatrice
BOUFAS Sihem	Professeure	Université du 20 Août 1955 Skikda	Rapporteur
Djedouani Amel	Professeure	ENS – Constantine	Co- Rapporteur
ALLEL Hamza	MCA	Université -Constantine 3	Invité

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, je rends grâce à ALLAH, le Tout-Puissant, pour m'avoir guidée, inspirée et soutenue tout au long de la réalisation de ce modeste travail de recherche.

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements les plus sincères et mes profonds respects à **Madame la Professeure Sihem BOUFAS**, pour avoir accepté d'être ma directrice de thèse. Je lui suis infiniment reconnaissante pour la pertinence du sujet qu'elle m'a proposé, la rigueur de son encadrement, sa disponibilité constante, ses encouragements, et la richesse de ses conseils scientifiques qui ont grandement contribué à l'aboutissement de cette recherche.

Mes remerciements vont également à **Madame Amel DJEDOUANI**, (Professeure à l'Ecole Normale Supérieure de Constantine), co-encadrante de ce travail, pour son accompagnement précieux tout au long de cette aventure scientifique.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Mr ALLEL Hamza**, dont le soutien indéfectible, les conseils éclairés et l'aide précieuse ont été essentiels à l'aboutissement de ce travail. Sa bienveillance et sa disponibilité ont marqué chaque étape de ce parcours.

Je remercie vivement **Mr le Professeur Messaoud LEGOUERA** ex-directeur du Laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux et **Mr le Professeur Redha KELAIAIA**, directeur actuel de notre Laboratoire, pour m'avoir permis de mener mes travaux de recherche dans des conditions favorables, ainsi que pour son appui institutionnel.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à **Mr le Professeur DJAZI Faycal, Professeur émérite** à l'Université du 20 Août 1955 de Skikda, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de soutenance de cette thèse, ainsi que pour sa bienveillance et ses orientations pertinentes.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance aux membres du jury :

- **Monsieur BENMEKHBI Lotfi**, Professeur à l'Université Constantine 3,
- **Madame SERIDI Saida**, Maître de Conférences à l'Université 8 Mai 1945 de Guelma,
- **Madame BOUDINAR Yamina**, Maître de Conférences à l'Université du 20 Août 1955 de Skikda,

Pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour l'intérêt qu'ils lui ont accordé.

Je n'oublie pas d'exprimer ma gratitude à **tous mes collègues et amis** du Département de Technologie de l'Université du 20 Août 1955 de Skikda, pour leur amitié, leur solidarité et leur soutien tout au long de ce parcours.

Ce travail a été accompli au sein du laboratoire de recherche à l'université de Guelma (LAIGM). C'est avec une profonde gratitude que je tiens à exprimer mes remerciements à toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de cette thèse.

À toutes et à tous, je vous exprime ma profonde reconnaissance.

Dédicaces

Je dédie ce travail, fruit d'années d'efforts, de patience et de résilience

À ceux qui m'ont accompagnée dans les moments de doute, de fatigue et de
persévérance,

À ceux qui ont cru en moi quand je doutais,

À la mémoire de tous les êtres chers que nous avons perdus, qui continuent
à vivre dans nos cœurs, dans nos pensées,
et dans chaque accomplissement qui aurait fait leur fierté...

.

"La persévérance vient à bout de tout."

— *Proverbe français*

"Ce que l'on apprend dans la douleur, on ne l'oublie jamais."

— *Aristote*

Résumé

Résumé

Cette étude évalue l'efficacité du 1,2-bis(2-bromobenzylidène) hydrazine (BBBH) en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'aluminium en milieu acide (H_2SO_4 1M). Les résultats montrent que l'inhibiteur agit de manière efficace avec une inhibition maximale de 83,23 % à une concentration de 600 ppm. Le mécanisme d'inhibition est de type mixte, formant un film protecteur sans altérer les mécanismes de corrosion sous-jacents. L'adsorption suit l'isotherme de Langmuir, et les paramètres thermodynamiques indiquent une forte interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique, avec une adsorption spontanée. La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse par spectroscopie XPS ont confirmé la formation de liaisons chimiques entre l'inhibiteur et l'aluminium, soutenant le mécanisme de chimisorption. Des études de diffraction des rayons X (DRX) ont confirmé que l'inhibiteur se dépose effectivement sur la surface de l'aluminium, offrant ainsi une protection durable. De plus, une comparaison électrochimique avec deux nouveaux inhibiteurs avec changement de position et de la nature de l'hétéroatome a été réalisée.

Les résultats théoriques, obtenus par la méthode DFT, ont montré une excellente corrélation avec les données expérimentales, renforçant la compréhension du comportement du BBBH comme inhibiteur de corrosion.

Enfin, plusieurs perspectives ont été proposées, telles que l'étude de l'influence de la température et de la concentration, l'application à d'autres alliages métalliques, et le développement de formulations mixtes d'inhibiteurs pour améliorer l'efficacité et la durabilité de la protection contre la corrosion.

Mots clés

Base de Schiff, Dérivé benzylidène, Inhibition de la corrosion, Aluminium, Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Descripteurs de réactivité chimique

Summary

Summary

This study evaluates the effectiveness of 1,2-bis(2-bromobenzylidene) hydrazine (BBBH) as a corrosion inhibitor for aluminum in sulfuric acid medium (H_2SO_4 1M). The results demonstrate that the inhibitor performs effectively, with a maximum inhibition efficiency of 83.23% at a concentration of 600 ppm. The inhibition mechanism is of a mixed-type, forming a protective film without altering the underlying corrosion mechanisms. The adsorption follows the Langmuir isotherm, and the thermodynamic parameters indicate a strong interaction between the inhibitor and the metal surface, with spontaneous adsorption. Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis confirmed the formation of chemical bonds between the inhibitor and aluminum, supporting the chemisorption mechanism. X-ray Diffraction (XRD) studies showed that the inhibitor is indeed deposited on the aluminum surface, providing long-lasting protection. Furthermore, an electrochemical comparison with two new inhibitors with change of position and nature of the heteroatom was carried out.

The theoretical results obtained using Density Functional Theory (DFT) showed excellent correlation with the experimental data, enhancing the understanding of BBBH's behavior as a corrosion inhibitor.

Finally, several perspectives are proposed, including studying the influence of temperature and concentration, applying the inhibitor to other metal alloys, and developing mixed inhibitor formulations to improve the efficiency and durability of corrosion protection

Keywords

Schiff base, Benzylidene derivative, Corrosion inhibition, Aluminum, Density Functional Theory (DFT), Chemical reactivity descriptors

تقييم فعالية 1،2-ثنائي (2-بروموبنزليدين) هيدرازين (BBBH) كمنشط للتآكل للألمنيوم في وسط حمض الكبريتيك (H_2SO_4 1M) أظهر نتائج مشجعة. فقد أظهرت الدراسة أن المثبط يعمل بفعالية كبيرة، حيث بلغت أقصى كفاءة تثبيط للتآكل 83.23% عند تركيز 600 جزء في المليون.

تعتمد آلية التثبيط على النوع المختلط، حيث يشكل المثبط فيلمًا واقياً على سطح الألمنيوم دون تغيير الآليات الأساسية للتآكل. وأكدت نتائج الامتصاص أنها تتبع قاعدة لانغمير، مما يشير إلى أن المثبط يلتصق بشكل قوي وسريع بسطح المعدن. المعلمات الحرارية أظهرت تفاعلاً قوياً بين المثبط وسطح الألمنيوم، مما يدل على امتصاص تلقائي.

تم تأكيد هذه النتائج من خلال تحليلات المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وطيف الأشعة السينية (XPS)، التي أظهرت تكوين روابط كيميائية بين المثبط والألمنيوم، مما يدعم فرضية الامتصاص الكيميائي. كما أظهرت دراسات حيود الأشعة السينية (XRD) أن المثبط يترسب على سطح الألمنيوم، مما يوفر حماية طويلة الأمد ضد التآكل. بالإضافة إلى أنه تم إجراء مقارنة كهروكيميائية مع اثنين من المثبطات الجديدة مع تغيير في موضع وطبيعة الذرة غير المتجانسة.

من ناحية أخرى، أظهرت نتائج نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) توافقاً ممتازاً مع النتائج التجريبية، مما يساهم في تحسين فهم سلوك BBBH كمنشط للتآكل.

وأخيراً، تقترح الدراسة عدة آفاق بحثية، بما في ذلك دراسة تأثير درجة الحرارة والتركيز، وتطبيق المثبط على أنواع أخرى من سبائك المعادن، بالإضافة إلى تطوير تركيبات من المثبطات المختلطة لتحسين كفاءة ودوام الحماية من التآكل.

كلمات مفتاحية

قاعدة شيف , مشتق البنزليدين , تثبيط التآكل , الألمنيوم , الكثافة الوظيفية (DFT) , مؤشرات التفاعلية الكيميائية

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1. Diagramme potentiel-pH à 25 °C de l'aluminium (a) : diagramme de Pourbaix dans l'eau pure, (b) : diagramme de Pourbaix dans l'eau de mer	10
Figure I.2. Corrosion inter granulaire	12
Figure. I.3. Corrosion feuilletante	13
Figure. I.4. Corrosion sous contrainte d'un alliage Al-Mg	13
Figure. I.5. Corrosion par crevasse (caverneuse) Al-Mg	14
Figure. I.6. Les différentes formes de piqure, (a) : cavité profonde, (b) :cavité caverneuse, (c) :hémisphérique	15
FigureI.7. Le principe de corrosion par piqure	16
Figure.I.8. Influence de différentes solutions électrolytique sur le comportement a la corrosion de l'aluminium A1050	19
Figure. I.9. Classement des inhibiteurs	23
Figure.I.10. Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	24
Figure.I.11 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	26
Figure.I.12. Représentation du mécanisme d'adsorption	29
Figure.I.13. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	33
Figure. I.14. Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux	35
Figure. I.15. Mécanisme de formation de la base de Schiff.	36

Chapitre II

Figure II.1. Les courbes de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps $E=f(t)$	59
Figure II.2. Courbe de polarisation (intensité- potentiel) $I = f(E)$.	61
Figure II.3. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafe	63
FigureII.4. Courbe de la Résistance de Polarisation	65
Figure II.5. Diagramme de Nyquist	66

Figure II.6. Electrode de travail	70
Figure II.7. La chaîne de corrosion électrochimique	72
Chapitre III	
Figure III.1. Synthèse du 1,2-bis (2-bromobenzylidene) hydrazine (BBBH)	82
Figure III.2. le spectre UV visible du BBBH	83
Figure III.3. spectre IR du BBBH	85
Figure III.4. Spectre RMN ¹ H du BBBH dans CDCl ₃	86
Figure III.5. Spectre RAMAN	87
Figure III.6. Evolution du potentiel de l'AA 1050 dans un milieu acide sulfurique 1M en fonction du temps en absence et en présence du BBBH à différentes concentrations	87
Figure III.7. Les courbes de polarisation du AA 1050 en milieu acide sulfurique 1M en l'absence et en présence du BBBH à différentes concentrations.	89
Figure III.8. Evolution de la densité de courant, résistance de polarisation et de l'efficacité inhibitrice du BBBH en fonction de la concentration	91
Figure III.9. Diagrammes de Nyquist du AA 1050 dans une solution H ₂ SO ₄ à 0,5 M avec différentes concentrations de BBBH	92
Figure III.10. Les différents types d'isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Tumkin, et Frumkin) pour AA 1050 dans 1M de H ₂ SO ₄	94
Figure III.11. Images MEB de la surface de l'AA 1050 avant (a) et après 24h d'immersion dans H ₂ SO ₄ à 0.5M sans (b) et avec addition de 500 ppm de l'inhibiteur (c)	97
Figure III.12. Comparaison entre le diagramme de diffraction des rayons X (XRD) de l'AA 1050 après immersion dans une solution de 1 M H ₂ SO ₄ , de la poudre de BBBH et de l'AA 1050 corrodé contenant l'inhibiteur	98
Figure III.13. Profils déconvolués en XPS du BBBH pur (a) C1s, (d) N1s et de l'AA 1050 traité au BBBH (b) C1s, (c) O1s, (e) N1s, (f) S2p et (g) Al2p.	100
Figure III.14. Spectres XPS généraux (survey) de l'AA 1050 inhibé par BBBH	101
Figure III.15. le mécanisme de la corrosion de l'aluminium dans l'acide sulfurique	102
Figure III.16. Schéma des différents types d'adsorption du BBBH sur l'aluminium dans H ₂ SO ₄ 1 M	104
Figure III.17. Le diagramme de Nyquist et Les courbes de polarisation du AA 1050 en milieu acide sulfurique 1M en l'absence et en présence du para-BBBH à différentes concentrations	105

Figure III.18. Courbes de Tafel et de l'EIS des inhibiteurs ortho-BBBH et para-BBBH à 600 ppm dans H ₂ SO ₄ 1M	107
Figure III.19. Le diagramme de Nyquist et Les courbes de polarisation de l'AA 1050 en milieu acide sulfurique 1M en l'absence et en présence du BBBH-OH à différentes concentrations.	109
Figure. III. 20. Comparaison des courbes ((a)EIS et (b)Tafel) des composés avec et sans groupement hydroxyle dans H ₂ SO ₄ 1M	111
FigureIII.21. Le diagramme de dispersion 2D et l'analyse	113
FigureIII.22. Géométrie moléculaire optimisée et les orbitales moléculaires de frontière (HOMO et LUMO) de l'inhibiteur BBBH étudié	115
Figure III.23. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) généré de l'inhibiteur BBBH étudié.	117
Figure III. 24. Les cartes isosurfaces de Fukui des attaques nucléophiles (à droite) et électrophiles (à gauche) de l'inhibiteur BBBH étudié	119
Figure. III. 25. Le spectre FT-IR expérimental (en haut) et calculé (B3LYP/def2-TZVPP) de la molécule BBBH	121
Figure III. 26. Le spectre RAMAN expérimental (en haut) et calculé (B3LYP/def2-TZVPP) de la molécule BBBH	122

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Exemples de différents types des bases de SCHIFF	37
--	-----------

Chapitre II

Tableau II.1. : Compositions chimiques de l'aluminium 1050	70
---	-----------

Chapitre III

Tableau III.1. : Paramètres électrochimiques de l'aluminium 1050 dans H ₂ SO ₄ 1M en absence et en présence de différentes concentrations du BBBH	90
--	-----------

Tableau III.2. Valeurs de la constante d'adsorption (K_{ads}) et de l'énergie d'adsorption calculées pour l'inhibiteur de l'isotherme de Langmuir pour aluminium	95
--	-----------

Tableau III.3. : Paramètres électrochimiques de l'aluminium 1050 dans H ₂ SO ₄ 1M en absence et en présence de différentes concentrations du para-BBBH	106
---	------------

Tableau III.4 : Paramètres électrochimiques des inhibiteurs BBBH-ortho et BBBH-para à 600 ppm dans H ₂ SO ₄ 1M	107
---	------------

Tableau III.5. : Paramètres électrochimiques de l'aluminium 1050 dans H ₂ SO ₄ 1M en absence et en présence de différentes concentrations du BBBH-OH	109
---	------------

Tableau III.6. Comparaison des paramètres électrochimique des composés avec et sans groupement hydroxyle dans H ₂ SO ₄ 1M	111
--	------------

Tableau III.7. E _{HOMO} , E _{LUMO} et l'écart énergétique (ΔE_{gap}) du BBBH et de la 1,2-dibenzylidènehydrazine (DBH)."	114
--	------------

Tableau III.8. Distributions de charges atomiques de l'analyse de population naturelle (NPA) pour l'inhibiteur	116
---	------------

Tableau II.9. Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-) et douceur locale (δk^+ , δk^-) de l'inhibiteur BBBH étudié	118
---	------------

Liste des abréviations

I_{cor} : courant de corrosion en absence d'inhibiteur

R_p : résistance de polarisation

SIE : spectroscopie d'impédance équivalente

CEE : circuit électrique équivalente

ppm : partie par million (mg/l)

IR : infra rouge

UV-Visible : ultra violet

DMSO : diméthyl sulfoxyde

RMN : résonance magnétique nucléaire

Ortho-BBBH : 1,2-bis(2-bromobenzylidène) hydrazine

Para-BBBH : 1,2-bis(4-bromobenzylidène) hydrazine

BBHBH : 1,2-bis(2-bromo,4-hydroxybenzylidène)hydrazine.

DBH : 1,2-dibenzylidènehydrazine

Θ : taux de recouvrement

C_{inh} : concentration d'inhibiteur

B_a : coefficient de Tafel anodique

B_c : coefficient de Tafel cathodique

Φ : Déphasage entre I(t) et E(t).

f : Fréquence.

$|Z(\omega)|$: Module de l'impédance.

R_s : Résistance la solution. R_{tc} : Résistance de transfert charge.

C_{dl} : Capacité de la double couche.

CEE: Circuit électrique équivalent.

HOMO : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée.

LUMO : Énergie de l'orbitale moléculaire la plus bas inoccupée.

μ : Moment dipolaire.

χ : Électronégativité absolue.

η : Dureté.

σ : Mollesse.

ΔN : Fraction d'électrons transférés.

Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	01
<i>Références bibliographiques</i>	03
<i>Chapitre I : Synthèse Bibliographique</i>	
I.1. Introduction	07
I.2. Corrosion de l'aluminium	07
I.3. Résistance naturelle à la corrosion	08
I.4. Domaines de stabilité des couches d'oxyde	09
I.5. Diagrammes d'équilibre électrochimique de Pourbaix	09
I.6. Différents types de corrosion d'aluminium	10
I.6.1. Corrosion uniforme	11
I.6.2. Corrosion érosion	11
I.6.3. La corrosion intergranulaire	12
I.6.4. Corrosion feuilletante	12
I.6.5. Corrosion sous contrainte	13
I.6.6. La corrosion par crevasse (caverneuse)	13
I.6.7. La corrosion par piqûres	14
I.7 Facteurs de corrosion	17
I.8. Comportement à la corrosion de l'aluminium série 1000	17
I.9. Les principaux moyens de protection contre la corrosion de l'aluminium	19
I.9.1. La conversion électrochimique ou anodisation	19
I.9.2. La conversion chimique	19
I.9.3. Les revêtements organiques	20
I.9.4. Les inhibiteurs de corrosion	20
I.10. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion	21
I.10.1. Définition et Historique	21
I.10.2. Propriétés	21
I.10.3. Conditions d'utilisation	21
I.10.4. Classification des inhibiteurs	22
I.10.4.1. Selon la nature	23
I.10.4.2. Classification selon le mécanisme d'action électrochimique	24
I.10.5. Domaines d'application des inhibiteurs	26

I.10.6. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide	26
I.10.7. Phénomène d'adsorption	27
I.10.7.1. Type d'adsorption	27
I.10.7.2. Les isothermes d'adsorption	28
I.10.8. Cinétiques d'adsorption	31
I.10.9. Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité Inhibitrice	31
I.10.10. Pouvoir protecteur des films formés	33
I.10.11. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide	34
I.11. Généralités sur les bases de SCHIFF	35
I.11.1. Historique	35
I.11.2. Définition d'une base de SCHIFF	35
I.11.3. Mécanisme réactionnel de formation	36
I.11.4. Classification des bases de SCHIFF	36
I.11.5. Propriétés spectroscopiques des bases de Schiff	37
I.12. Rappel bibliographique sur les bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion	38
I.13. Conclusion.	46
<i>Références bibliographiques</i>	47
<i>Chapitre II : Techniques D'étude Et Conditions Expérimentales</i>	
II.1. Introduction	57
II.2. Synthèse	57
II.2.1. Réactifs	57
II.2.2. Solvants	57
II.3 Méthodes d'études	57
II.3.1. Méthode électrochimique	57
II.3.1.1. Évolution du potentiel libre	57
II.3.1.2. Courbes de polarisation	60
II.3.1.3. Mesure de la résistance de polarisation (Rp)	63
II.3.1.4. Mesures d'impédance électrochimique	64
II.3.2 Méthodes d'analyses physico-chimiques	65
II.3.2.1 Spectroscopie infrarouge	65
II.3.2.2 Spectrophotométrie ultraviolet visible UV vis	66

II.3.2.3 Résonance magnétique nucléaire RMN	66
II.3.2.4 Diffraction des rayons X	67
II.3.2.5 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	68
II.3.3 Analyses de surface	69
II.3.3.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)	69
II.4. Méthodes et conditions expérimentales	69
II.4.1. Matériaux d'étude	69
II.4.1.1. Matériau	69
II.4.1.2. Préparation de l'électrode de travail	70
II.4.1.3. Préparation de la surface	70
II.4.2. Milieu	71
II.4.3. L'inhibiteur	71
II.5. Montage des essais électrochimiques	71
II.6. Condition d'essais électrochimique	72
II.7. Conditions d'essais spectroscopique et analytique	72
II.8 Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)	73
II.9. Conclusion	74
<i>Références bibliographiques</i>	75

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction	82
III.2. Synthèse du BBBH	83
III.3. Caractérisation des composés	83
III.3.1. Spectroscopie UV-VIS	83
III.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR)	84
III.3.3. Rmn ¹ H	85
III.3.4. Spectroscopie RAMAN	86
III.4. Etude électrochimique	87
III.4.1. Suivi du potentiel d'abondant	87
III.4.2. Courbe de polarisation	88
III.4.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)	92
III.4.3 Isotherme d'adsorption	93
III.5 caractérisations de surface	97
III.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	97

III.5.2 Études de diffraction des rayons X	98
III.5.3. Spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS)	99
III.6 mécanismes de corrosion de l'aluminium	101
III.7 mécanismes d'inhibition de la corrosion de l'aluminium	103
III.8. L'étude de l'influence des substituant	105
III.8.1. Influence de la position	105
III.8.2. Influence de l'ajout d'hétéroatome (hydroxyle)	108
III.9. Résultats de la DFT	113
III.10. Conclusion	122
<i>Références bibliographiques</i>	123
<i>Conclusion Générale</i>	132
<i>Perspectives</i>	135

Introduction générale

Introduction générale

La corrosion demeure l'un des défis techniques majeurs auxquels sont confrontés de nombreux secteurs industriels à travers le monde. Elle peut être considérée comme l'un des fléaux technologiques les plus dévastateurs de notre époque, tant en raison des dommages structurels qu'elle engendre que des coûts économiques considérables qui lui sont associés [1]. Face à cette problématique, le développement de matériaux durables, non toxiques et respectueux de l'environnement, ainsi que la mise au point de méthodes de prévention et de validation efficaces, s'imposent aujourd'hui comme une nécessité impérieuse [2].

Dans le cadre des procédés industriels, les solutions acides sont largement utilisées pour diverses opérations telles que le décapage, le nettoyage chimique, le détartrage ou encore l'acidification des puits de pétrole [3]. Ces environnements agressifs accélèrent significativement les phénomènes de corrosion, en particulier sur des matériaux largement utilisés comme l'aluminium et ses alliages.

En raison de sa légèreté, de sa bonne conductivité, de son faible coût et de son abondance naturelle près de deux fois supérieure à celle du fer, l'aluminium est devenu un matériau de choix dans de nombreuses applications industrielles, allant de la construction mécanique à la fabrication de batteries, en passant par les industries chimiques et domestiques [4]. Toutefois, malgré sa bonne résistance naturelle à la corrosion, due à la formation d'un film passivant d'oxyde d'aluminium stable, compact et adhérent [5], ce métal reste vulnérable dans les milieux acides agressifs.

Afin de renforcer la résistance de l'aluminium à la corrosion dans ces environnements, une attention croissante est portée à l'utilisation d'inhibiteurs organiques. Parmi eux, les bases de Schiff se démarquent par leur fort potentiel inhibiteur, attribué à la présence d'atomes hétéro (azote, soufre, oxygène) et de liaisons π , qui favorisent une adsorption efficace sur la surface métallique [6]. Ces composés interagissent avec les métaux grâce à la présence de doublets d'électrons libres, susceptibles d'être acceptés dans les orbitales vacantes du métal, formant ainsi une couche protectrice [7].

L'efficacité de ces inhibiteurs dépend fortement de paramètres structuraux tels que la taille moléculaire, la polarité, la géométrie et l'orientation des molécules adsorbées [8]. De nombreuses études ont démontré leur efficacité sur divers métaux et alliages (acier au carbone

[9], zinc [10], aluminium [11], alliages d'aluminium [12], cuivre [13]), et ce, dans des milieux acides variés. Leur faible toxicité, leur coût abordable [6] et leur caractère écologique [14] renforcent leur intérêt dans le cadre d'une corrosion contrôlée et durable.

Il a été démontré que les calculs basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) constitue un moyen puissant pour approfondir la compréhension des mécanismes fondamentaux à l'origine des interactions entre les molécules inhibitrices et les surfaces métalliques [15,16]. Cette approche théorique permet d'analyser, à l'échelle atomique, les énergies d'adsorption, les configurations électroniques, ainsi que la réactivité locale des inhibiteurs en interaction avec les métaux.

Plusieurs travaux ont ainsi mis en évidence l'efficacité de la modélisation moléculaire pour prédire le comportement inhibiteur de nouvelles molécules dans des environnements corrosifs [17,18].

L'objectif de ce travail est de contribuer à la recherche de nouveaux inhibiteurs organiques efficaces et respectueux de l'environnement pour la protection de l'aluminium contre la corrosion en milieu acide. C'est une suite à l'exploration de nouveaux inhibiteurs que nous avons préparé dans le cadre de deux projet de recherche proposés en 2015 et en 2019 sous le code E016201400050 et B00L01UN210120190002. Dans cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse et à la caractérisation du composé 1,2-bis(2-bromobenzylidène)hydrazine (BBBH), ainsi qu'à l'évaluation de son efficacité en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'aluminium dans un milieu sulfurique.

Le présent travail est structuré en trois chapitres principaux :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à un cadre théorique et bibliographique, présentant les notions fondamentales sur la corrosion de l'aluminium, les inhibiteurs de corrosion, ainsi qu'une attention particulière portée à l'utilisation des bases de Schiff comme inhibiteurs organiques.
- ❖ Le deuxième chapitre décrit en détail les méthodologies employées, les conditions expérimentales adoptées, ainsi que les différentes techniques électrochimiques utilisées pour évaluer l'efficacité inhibitrice du composé étudié.
- ❖ Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus, accompagnés de leur analyse et de leur interprétation.

Enfin, une conclusion générale vient synthétiser l'ensemble des résultats de ce travail, tout en proposant des perspectives pour de futures recherches.

Références bibliographique

[1] P. Deepa, R. Padmalatha, Corrosion behaviour of 6063 aluminium alloy in acidic and in alkaline media, *Arabian J Chem*, 10, S2234–S2244, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.059>, (2017)

[2] S.H. Zaferani, M. Sharifi, D. Zaarei, M.R. Shishesaz, Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes, a review, *J Environ Chem*, 1, 652–657, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.019>, (2013)

[3] V.S. Sastri, Types of corrosion inhibitor for managing corrosion in underground pipelines, in: *Underground Pipeline Corrosion*, Elsevier, 166–211, <https://doi.org/10.1533/9780857099266.1.166>, (2014).

[4] S. Li, X. Yue, Q. Li, H. Peng, B. Dong, T. Liu, H. Yang, J. Fan, S. Shu, F. Qiu, Q. Jiang, Development and applications of aluminum alloys for aerospace industry, *J Mater Res Technol*, 27, 944–983, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.274>, (2023).

[5] U.J. Naik, P.C. Jha, M.Y. Lone, R.R. Shah, N.K. Shah, Electrochemical and theoretical investigation of the inhibitory effect of two Schiff bases of benzaldehyde for the corrosion of aluminium in hydrochloric acid, *J Mol Struct* 1125, 63–72, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.06.054>, (2016).

[6] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, New 1 H -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, 572–584, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.052>, (2015).

[7] R. Hasanov, M. Sadıkoř glu, S. Bilgiç, Electrochemical and quantum chemical studies of some Schiff bases on the corrosion of steel in H₂SO₄ solution, *Appl Surf Sci*, 253, 3913–3921, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.08.025>, (2007).

- [8] Y.K. Agrawal, J.D. Talati, M.D. Shah, M.N. Desai, N.K. Shah, Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid, *Corros, Sci*, 46, 633–651, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00174-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00174-4), (2004).
- [9] A. Asan, S. Soyulu, T. Kıyak, F. Yıldırım, S.G. Öztas , N. Ancın, M. Kabasakaloğlu, Investigation on some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel, *Corros Sci*, 48, 3933–3944, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.01>, (2006).
- [10] M.D. Shah, A.S. Patel, G.V. Mudaliar, N.K. Shah, Schiff Bases of Triethylenetetramine as Corrosion Inhibitors of Zinc in Hydrochloric Acid, *Port, Electrochim Acta*. 29 101–113, <https://doi.org/10.4152/pea.201102101>, (2011).
- [11] S. Safak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoğlu, Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution, *Corros Sci*, 54, 251–259, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.09.026>, (2012).
- [12] M.T. Muniandy, A.A. Rahim, H. Osman, A.M. Shah, S. Yahya, P.B. Raja, Investigation of some schiff bases as corrosion inhibitors for aluminium alloy in 0.5 m hydrochloric acid solutions, *Surf. Rev. Lett.* 18, 127–133, <https://doi.org/10.1142/S0218625X11014564> (2011)
- [13] H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li, Inhibition of copper corrosion by several Schiff bases in aerated halide solutions, *J. Appl. Electrochem.* 32, 65–72, <https://doi.org/10.1023/A:1014242112512>, (2002).
- [14] S. Nagar, S. Raizada, N. Tripathee, A review on various green methods for synthesis of Schiff base ligands and their metal complexes, *Results. Chem.* 6, 101153, <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101153>, (2023)
- [15] K. Benbouguerra, S. Chafaa, N. Chafai, M. Mehri, O. Moumeni, A. Hellal, Synthesis, spectroscopic characterization and a comparative study of the corrosion inhibitive efficiency of an α -aminophosphonate and Schiff base derivatives: Experimental and theoretical investigations, *J of Mol Struct*, 1157, 165-176 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.049>, (2018).

[16] 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. *Corr Sci*, 94, 21-37, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.025>, (2015).

[17] W. Daxi, L. Shuyuan, Y. Yu, W. Mingjun, X. Heming, C. Zhaoxu. Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives. *Corrosion Science*, 41, 1911-1919, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00027-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00027-X) (1999).

[18] C. Öğretir, B. Mihçi, G. Bereket. Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors. *J of Mol Struct*, 488, 223–231 [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(99\)00033-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(99)00033-0), (1999).

..

Chapitre I
Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Bien que la couche d'oxyde formée en surface confère à l'aluminium une certaine résistance à la corrosion, il peut néanmoins subir des attaques dans des environnements agressifs. Pour prévenir cette dégradation, diverses méthodes de protection sont utilisées, comme les revêtements et la protection cathodique. Parmi les solutions les plus efficaces, les inhibiteurs de corrosion, en particulier les bases de Schiff.

Dans ce chapitre, nous explorerons également les diverses formes de corrosion susceptibles d'altérer l'aluminium, notamment la corrosion uniforme, la corrosion par piqûres, et la corrosion galvanique. Chacune de ces formes présente des caractéristiques distinctes qui nécessitent des approches de protection adaptées. En outre, plusieurs techniques de prévention de la corrosion seront détaillées, notamment les revêtements protecteurs, le recours à des matériaux présentant une haute résistance corrosive, et l'ajout d'inhibiteurs spécifiques.

Enfin, des études antérieures seront présentées pour approfondir la compréhension des processus de corrosion de l'aluminium et les stratégies de protection mises en place. Ces recherches fournissent des bases solides pour lutter contre la corrosion dans des environnements agressifs.

I.2. Corrosion de l'aluminium

Les premières études sur la corrosion de l'aluminium remontent aux années 1890, période à laquelle ce métal est devenu suffisamment disponible pour être envisagé dans des domaines tels que la construction et les ustensiles de cuisine. C'est à ce moment-là que des tests d'exposition à l'eau de pluie et à divers liquides alimentaires ont été initiés [1].

La corrosion de l'aluminium ne suit pas un mode unique ; elle peut se manifester de différentes manières selon les caractéristiques propres à l'alliage utilisé ainsi que les conditions environnementales auxquelles le métal est exposé [2].

La corrosion correspond à la détérioration chimique d'un matériau lorsqu'il est exposé à un environnement agressif, généralement par le biais d'un processus d'oxydo-réduction. L'oxydation anodique de l'aluminium (Al) peut être représentée par l'équation (I.1) tandis que la réduction cathodique des espèces présentes en solution, telles que le dioxygène (O₂) ou

les ions hydrogène (H^+), est décrite par les équations suivantes (I.1), (I.2), (I.3) et (I.4) d'après le pH du milieu.

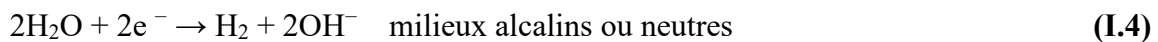
Oxydation anodique de l'aluminium



Reduction cathodique de l'oxygène :



Reduction cathodique des protons :



Les réactions d'oxydo-réduction génèrent ensuite des produits de corrosion dont le caractère protecteur varie en fonction des conditions du milieu. Dans le cas de l'aluminium, les principaux composés formés sont l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$), qui se déposent généralement à la surface sous forme d'un gel blanc adhérent [3].

I.3. Résistance naturelle à la corrosion

L'aluminium présente une résistance naturelle à la corrosion grâce à la formation, en présence d'oxygène et dans des conditions adéquates, d'un film d'oxyde à sa surface. Ce film protecteur résulte d'un équilibre dynamique entre la croissance de la couche d'oxyde et sa dissolution. [4, 5, 6]. Cette couche protectrice possède la particularité d'être isolante, ce qui restreint considérablement le transport électronique [4]. En solution, le film se compose d'une première couche d'alumine (Al_2O_3) en contact direct avec le métal, ainsi que d'une seconde couche d'hydroxyde (boehmite $AlOOH$ ou bayerite $Al(OH)_3$). La composition, l'épaisseur et la structure de ce film varient en fonction de la pression, de la température, de l'humidité du milieu, ainsi que du temps d'exposition [7, 8, 9, 10].

I.4. Domaines de stabilité des couches d'oxyde

Comme la plupart des métaux, l'aluminium est susceptible de subir diverses formes de corrosion, tant généralisée que localisée, telles que la corrosion galvanique, caverneuse, intergranulaire, ou encore par piqûres. Toutefois, il est particulièrement vulnérable à la corrosion localisée par piqûre, surtout lorsqu'il est exposé à des milieux agressifs, notamment en présence d'halogénures (ions F^- , Br^- , I^- et Cl^-), et ce, malgré sa résistance naturelle à la corrosion grâce à la couche d'alumine qui recouvre sa surface

I.5. Diagrammes d'équilibre électrochimique de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix se divisent en plusieurs zones correspondant à trois états possibles du métal:

- **Corrosion**, elle se produit lorsqu'un produit de corrosion soluble est présent. Pourbaix a défini une limite inférieure de concentration à 10^{-6} M (soit $0,027 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'aluminium), en dessous de laquelle la corrosion est considérée comme négligeable. La plupart des diagrammes incluent également des seuils de concentration plus élevés (10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} M) pour illustrer l'évolution du phénomène;
- **Passivation**, ce domaine correspond à la formation d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde insoluble qui protège la surface métallique ;
- **Immunité**, le métal est dans un état stable et ne subit pas de corrosion, la concentration en ions métalliques M^{n+} étant inférieure à 10^{-6} M.

Le diagramme de Pourbaix théorique présenté sur la figure I.1 (a) illustre les domaines de stabilité de l'aluminium ainsi que ceux où il est sujet à la corrosion dans de l'eau pure, en fonction du pH de la solution à une température de 25°C . Les zones de corrosion correspondent aux intervalles de pH dans lesquels l'aluminium est soluble. Ainsi, pour des pH inférieurs à 4, l'aluminium se dissout sous forme d'ions Al^{3+} , tandis que pour des pH supérieurs à 8, il se dissout sous forme d'ions AlO_2^- ou $Al(OH)_4^-$. En revanche, dans la plage de pH comprise entre 4 et 8, l'aluminium est protégé par une couche passive composée d'oxyde ($Al_2O_3\cdot H_2O$) [11].

Toutefois, ce diagramme ne prend en compte que les équilibres thermodynamiques et ne fournit aucune information sur la cinétique des réactions [12]

De plus, le diagramme ne prend pas en compte la présence d'ions agressifs tels que les chlorures ou les sulfates, ni l'influence de la nature chimique de la solution, comme celles contenant du NaOH, du H₂SO₄ ou du H₃PO₄.

La nature de l'électrolyte utilisé joue un rôle important sur la composition chimique de la couche d'oxyde formée à la surface de l'aluminium. Celle-ci ne se limite alors plus à de l'oxyde d'aluminium pur, ce qui peut altérer ses propriétés protectrices. Le diagramme expérimental obtenu lors de l'immersion de l'aluminium dans de l'eau de mer, proposé par Gimenez [1] et illustré par la figure I.1 (b), révèle des domaines de stabilité différents de ceux prédits par le diagramme théorique. Les zones de passivation y sont plus restreintes, et des domaines associés à la corrosion par piqûre y apparaissent clairement

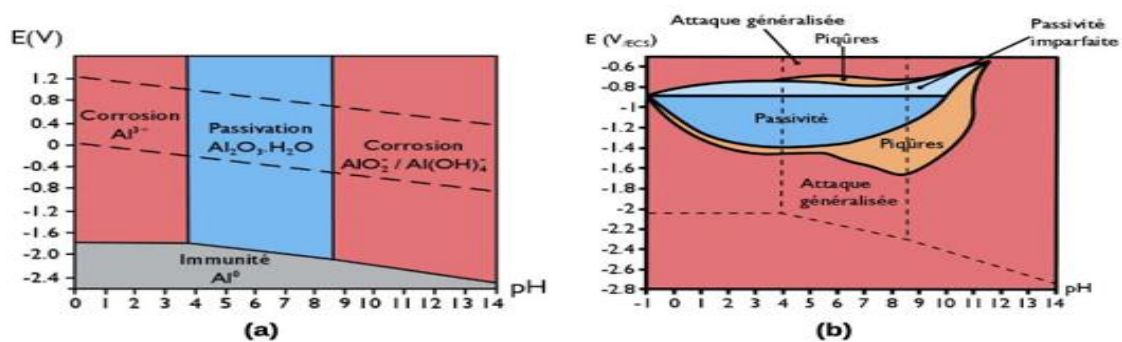


Figure. I.1. Diagramme potentiel-pH à 25 °C de l'aluminium (a) : diagramme de Pourbaix dans l'eau pure, (b) : diagramme de Pourbaix dans l'eau de mer [12,13]

I.6. Différents types de corrosion d'aluminium

La corrosion se manifeste souvent par des altérations visibles à la surface des matériaux concernés. Ainsi, plusieurs types de corrosion sont désignés par des termes reflétant leur apparence ou la façon dont elles se développent, comme la corrosion uniforme, la corrosion par piqûres ou la corrosion intergranulaire. D'autres formes, en revanche, sont nommées selon le mécanisme impliqué, à l'image de la corrosion sous contrainte, de la corrosion en milieu confiné (ou en crevasse), ou encore de la corrosion-érosion liée à un écoulement de fluide.

En réalité, il n'existe pas toujours de correspondance directe et unique entre la forme de corrosion observée et l'aspect du dommage. L'apparence du matériau dégradé permet au mieux de suspecter certains types de corrosion, sans pour autant l'identifier de manière certaine.

I.6.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme se caractérise par une attaque du métal à un rythme relativement constant sur l'ensemble de sa surface. Ce phénomène entraîne une réduction homogène de l'épaisseur du matériau. Il peut résulter soit de la dissolution du film protecteur, soit, si ce dernier demeure stable (cas de la passivation), simplement par un changement d'aspect, comme une altération de la couleur.[14].

Ce type de corrosion se rencontre fréquemment dans des environnements acides ou alcalins, où le film d'oxyde normalement protecteur devient fortement soluble. Le rythme de dissolution peut varier considérablement, allant de quelques micromètres par an à plusieurs micromètres par heure, en fonction de la nature chimique de l'acide ou de la base présents dans le milieu.[15]

La corrosion uniforme se manifeste par une réduction progressive et régulière de l'épaisseur sur l'ensemble de la surface du métal. Il est possible d'atténuer ce phénomène à l'aide d'inhibiteurs spécifiques. Par exemple, le silicate de sodium diminue fortement la vitesse de dissolution de l'aluminium dans des milieux alcalins. Le taux de corrosion peut être évalué simplement, soit par la mesure de la perte de masse, soit par la quantité d'hydrogène dégagé. Ces données sont particulièrement utiles pour estimer la vitesse de dissolution de l'aluminium dans un bain de décapage.

I.6.2. Corrosion érosion

La corrosion par érosion survient lorsqu'un métal est exposé à un fluide en mouvement. Elle est directement liée à la vitesse d'écoulement du fluide et se manifeste par un amincissement localisé du matériau. Les zones affectées présentent souvent des marques caractéristiques, telles que des stries, des cannelures ou des ondulations, orientées dans le sens du flux [16].

I.6.3. La corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est une forme de dégradation structurelle qui se développe le long des joints de grains du métal. Elle résulte de variations de composition chimique entre les précipités situés aux joints de grains et la matrice environnante, créant ainsi des couples galvaniques (sites anodiques et cathodiques), continus ou non. Ces différences de potentiel favorisent la dissolution sélective de la zone la moins noble. Dans les alliages de la série 2000, cela se traduit généralement par la dissolution de la matrice appauvrie en cuivre à proximité des joints. En revanche, pour les alliages des séries 5000 et 6000, c'est souvent le joint de grain lui-même qui est attaqué. La figure suivante illustre ce phénomène : on y observe une corrosion intergranulaire affectant les limites de grains de l'alliage AA6082 après dix minutes d'immersion dans une solution de chlorure de sodium. [17]

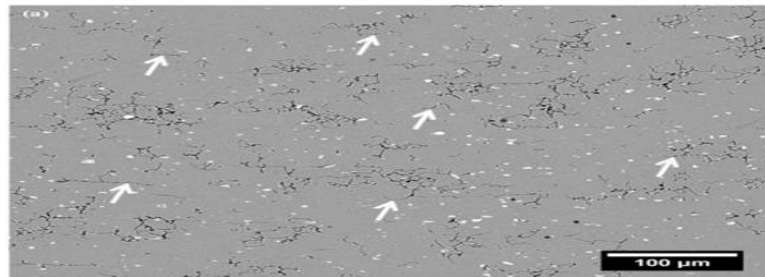


Figure .I.2. Corrosion intergranulaire [17]

I.6.4. Corrosion feuilletante

La corrosion feuilletante, également appelée corrosion exfoliante, est, à l'instar de la corrosion intergranulaire, liée aux traitements thermomécaniques appliqués aux pièces métalliques. Elle concerne principalement les alliages à hautes performances mécaniques, en particulier ceux présentant une structure métallurgique spécifique due au laminage. Ce type de corrosion, qui ne touche que certains alliages notamment ceux des séries 2000, 5000 et 7000, apparaît lorsque les traitements thermiques ou les opérations de soudage ne sont pas correctement maîtrisés. La figure I.3 illustre clairement ce phénomène [18].

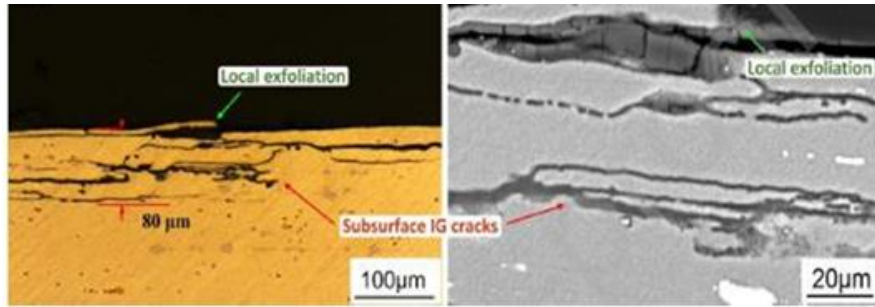


Figure. I.3. Corrosion feuilletante [18]

I.6.5. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte (CSC), comme son nom le suggère, résulte de l'interaction simultanée entre une contrainte mécanique de traction qu'elle soit résiduelle ou appliquée (Figures I.4) et un environnement chimiquement agressif pour le matériau concerné. Pris isolément, ni la contrainte ni le milieu ne suffisent à provoquer des dommages. Ce phénomène, souvent insidieux et potentiellement critique pour la sécurité des installations, se manifeste par la formation de fissures, intergranulaires ou transgranulaires, qui se propagent généralement perpendiculairement à la direction de la contrainte maximale [19].

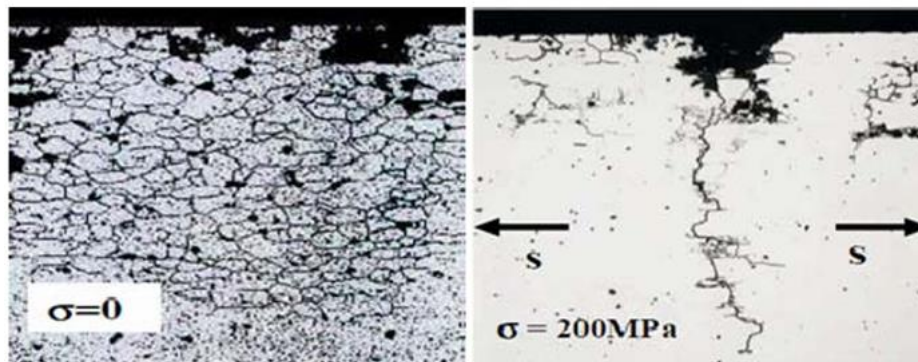


Figure. I.4. Corrosion sous contrainte d'un alliage Al-Mg [19]

I.6.6. La corrosion par crevasse (caverneuse)

Ce type de corrosion présente de fortes similitudes avec la corrosion par piqûres. Comme celle-ci, elle affecte principalement les alliages passivables exposés à des environnements oxydants ou bien aérés, en particulier en présence d'ions halogénures, tels que les chlorures.

Connue sous le nom de corrosion en crevasse, elle se développe dans des zones confinées ou de très faible volume où la solution est stagnante. On l'observe typiquement dans les interstices entre deux éléments assemblés (comme des plaques rivetées), sous les dépôts ou au niveau des joints. (Figure I.5.)

Ce type de corrosion est peu fréquent chez l'aluminium et ses alliages, notamment ceux dont la teneur en cuivre est faible [20].

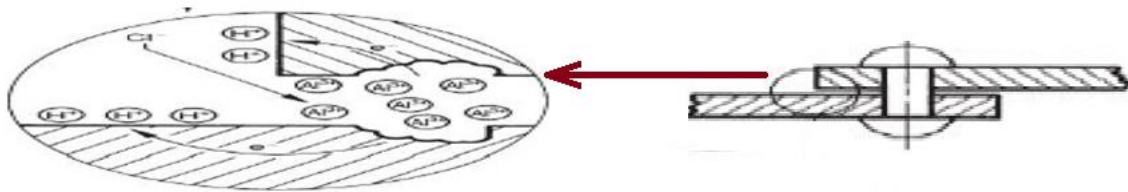


Figure. I.5. Corrosion par crevasse (caverneuse) Al-Mg [19]

I.6.7. La corrosion par piqûres

Comme tout métal protégé par une couche passive, l'aluminium peut être vulnérable à la corrosion par piqûres. [21].

La corrosion par piqûres correspond à une attaque localisée d'une surface protégée par un film passif. Elle se déclenche en présence d'anions agressifs, comme les ions chlorure (Cl^-), bromure (Br^-) ou iodure (I^-), associés à un oxydant. Parmi ces espèces, ce sont les solutions contenant des ions Cl^- qui s'avèrent les plus agressives pour l'aluminium, en raison de leur capacité à pénétrer et déstabiliser la couche passive [21].

Ce type de corrosion se caractérise par l'apparition de petites cavités localisées, appelées piqûres, tandis que le reste de la surface protégée par la couche passive demeure intact. Le nombre, la taille et la morphologie de ces piqûres dépendent fortement des conditions expérimentales, telles que la composition du milieu, la température ou la durée d'exposition [15].

La figure suivante montre les différentes formes de piqûre [22]

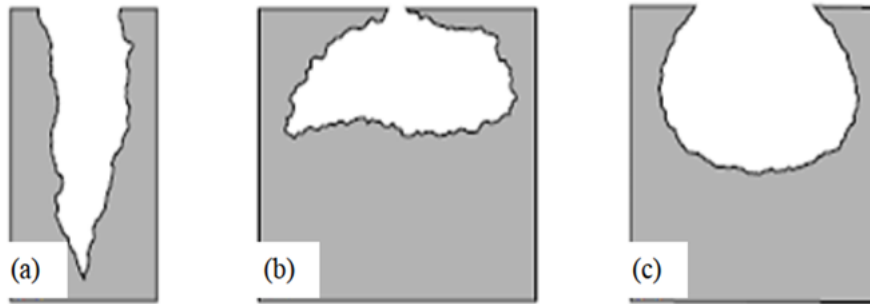


Figure. I.6. Les différentes formes de piqure, (a) : cavité profonde, (b) : cavité caverneuse, (c) : hémisphérique [22]

a corrosion par piquûres est un type de dégradation localisée des métaux, caractérisée par l'apparition de cavités profondes sur des zones restreintes de la surface, tandis que le reste du matériau demeure intact. Ce phénomène, bien que connu, reste en partie mal compris en raison de sa complexité. Toutefois, les circonstances favorisant le déclenchement et le développement de ces piquûres sont désormais bien identifiées.

Le mécanisme de la corrosion par piquûres :

Le processus de corrosion par piquûres (Figure I.7) peut être divisé en plusieurs phases successives :

- ✓ fixation des ions chlorure (Cl^-) sur la surface de la couche passive,
- ✓ pénétration des ions Cl^- à travers cette couche protectrice
- ✓ progression de la piquûre à l'intérieur du métal.

L'amorçage de la dégradation débute par l'adsorption des ions agressifs, notamment les ions chlorure, au niveau des défauts présents dans le film d'alumine. Cette surface d'oxyde, de nature hétérogène, présente une multitude de sites d'adsorption caractérisés par des énergies variables [23]. Toutefois, seuls quelques-uns de ces sites sont véritablement aptes à fixer les ions Cl^- , ce qui confère à ce processus un caractère localisé.

Le pH correspondant au potentiel de charge nulle constitue un facteur clé dans le processus d'adsorption des espèces agressives. Pour la couche d'oxyde d'aluminium, cette valeur est estimée à 9,5 [24, 25]. Lorsque le pH est inférieur à ce seuil, notamment en milieu neutre, la surface de l'oxyde présente une charge nette positive, ce qui intensifie l'attraction

électrostatique des ions Cl^- . Cette interaction facilite leur migration vers l'interface métal/oxyde, où ils provoquent une discontinuité dans le film protecteur, marquant ainsi le début du phénomène de piqûration.

Le processus de piqûre débute sur l'aluminium, favorisant la formation d'un complexe intermédiaire, le chlorure d'aluminium (AlCl_4^-) [26].

La piqûre initiale s'étend et entraîne la dissolution de l'aluminium, libérant des ions Al^{3+} . Par la suite, des ions Cl^- se déposent au fond de la piqûre, formant une couche stable. Cependant, cette couche est déstabilisée par l'hydrolyse des chlorures d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$), provoquant une acidification au fond de la piqûre, avec un pH inférieur à 3. Les ions Al^{3+} se diffusent ensuite vers l'ouverture de la piqûre, rencontrant un environnement de plus en plus alcalin, modifié par la formation d'ions OH^- ou la consommation d'ions H^+ . Ces ions précipitent alors et se déposent sous forme d'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) autour de la piqûre. L'accumulation de ces produits favorise la fermeture de la piqûre, entraînant la repassivation de celle-ci ou, à l'inverse, la déstabilisation de la couche, ce qui conduit à la propagation de la piqûre [27,28].

Dans certains cas, l'accumulation des produits de corrosion au-dessus de la piqûre bloque progressivement l'entrée, entravant ainsi les échanges ioniques, notamment ceux impliquant les ions Cl^- [29]. Ce phénomène peut conduire à un ralentissement, voire à l'arrêt complet de la propagation de la piqûre. [21]

La corrosion par piqûres peut être définie par trois paramètres essentiels : la densité des piqûres par unité de surface, la vitesse de leur propagation et la probabilité d'apparition de nouvelles piqûres. [30]

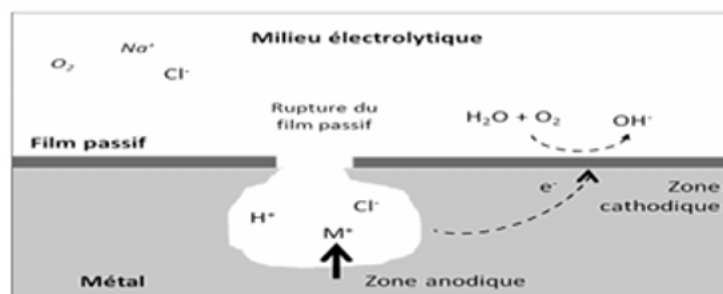


Figure I.7. Le principe de corrosion par piqûre [29]

I.7 Facteurs de corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau dépend essentiellement du comportement du système métal/environnement. Étant donné la variété des facteurs influençant la corrosion, ceux-ci peuvent être regroupés comme suit :

- **Le milieu corrosif** : (Concentration du réactif, teneur en oxygène, pH, température, pression)
- **La métallurgie** : (Composition de l'alliage, procédés de fabrication, impuretés)
- **Les conditions d'utilisation** : (État de surface, forme des pièces, utilisation d'inhibiteurs, procédés d'assemblage)
- **Le temps** : (Vieillessement, tensions mécaniques, modifications des revêtements protecteurs)

La température et le pH affectent directement la vitesse de corrosion, ainsi qu'indirectement via la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film protecteur formé à la surface du métal, ainsi que la pression, influencent la pression partielle du CO₂ [31,32].

I.8. Comportement à la corrosion de l'aluminium série 1000

La série 1000, caractérisée par une teneur en aluminium d'au moins 99 % en poids, regroupe tous les alliages faiblement alliés. Par exemple, les alliages de type AA1100 contiennent jusqu'à 99,99 % d'aluminium en poids, tout comme les alliages AA1199 [13]. Comme mentionné précédemment, l'aluminium est un métal très oxydable en raison de sa forte électronégativité. Toutefois, malgré cette caractéristique, il présente une bonne résistance à la corrosion grâce à la formation spontanée d'une couche protectrice d'alumine (Al₂O₃).

Cette couche d'oxyde joue un rôle essentiel dans la durabilité de l'aluminium, mais sa formation et ses propriétés peuvent être influencées par de nombreux facteurs. Parmi ceux-ci figurent les éléments d'alliage, la composition de la solution électrolytique (tels que la concentration en oxygène, le pH, la nature et la concentration des ions, ou encore la température), ainsi que les méthodes de fabrication et de préparation du matériau. En effet, des paramètres comme les procédés de mise en forme et la rugosité de surface ont également un impact notable sur la qualité de la couche d'alumine

Influence de la solution électrolytique

Comme présenté précédemment dans la section consacrée à la corrosion de l'aluminium et de ses alliages, le pH du milieu (acide, neutre ou basique) exerce une influence significative sur la stabilité de la couche de passivation formée à la surface de l'aluminium. Selon [34,35], une baisse locale du pH vers des valeurs plus neutres entraîne une diminution de la densité de courant anodique, ce qui réduit la solubilité du film passif d'alumine, renforçant ainsi la protection contre la corrosion.

Outre le pH, la présence d'ions chlorure dans l'environnement électrolytique joue également un rôle déterminant dans les mécanismes de corrosion de l'aluminium. En effet, [36] a étudié l'effet de la concentration en ions chlorure sur le comportement à la corrosion de l'aluminium de pureté commerciale AA1050 ainsi que de l'aluminium de haute pureté (99,99 %). Les résultats montrent que les ions chlorure peuvent compromettre l'intégrité de la couche passive, favorisant l'initiation de la corrosion localisée, en particulier sous forme de piqûres.

Les auteurs ont conclu que l'alliage AA1050, lorsqu'il est immergé dans des solutions contenant des ions chlorure (Cl^-) et perchlorate (ClO_4^-), présente des phénomènes de corrosion galvanique ainsi que de corrosion par piqûre. En revanche, les échantillons immergés dans une solution riche en ions sulfate (SO_4^{2-}) montrent une bien meilleure résistance à la corrosion, suggérant un effet inhibiteur des sulfates sur la dégradation de la couche passive.

Par ailleurs, afin d'évaluer l'influence de l'oxygène ou plus précisément celle d'un environnement confiné ou non confiné sur le comportement à la corrosion de l'aluminium, les mêmes auteurs ont comparé des conditions aérée et désaérée dans une solution chlorurée neutre. Ils n'ont observé aucune différence notable de corrosion sur l'aluminium de haute pureté, ce qui indique que, dans ce cas, l'oxygène dissous n'a pas d'effet significatif sur l'intégrité de la couche passive.

En conclusion, il apparaît que le potentiel de corrosion de l'aluminium est affecté à la fois par la présence de précipités dans la microstructure et par la concentration en oxygène dissous [36]. La Figure I.8 illustre la morphologie de la corrosion observée sur un échantillon d'aluminium pur AA1050 immergé dans des solutions contenant des ions chlorure et sulfate.

On y observe clairement l'agressivité accrue des ions chlorure, soulignant leur rôle déstabilisant sur le comportement à la corrosion de l'aluminium.

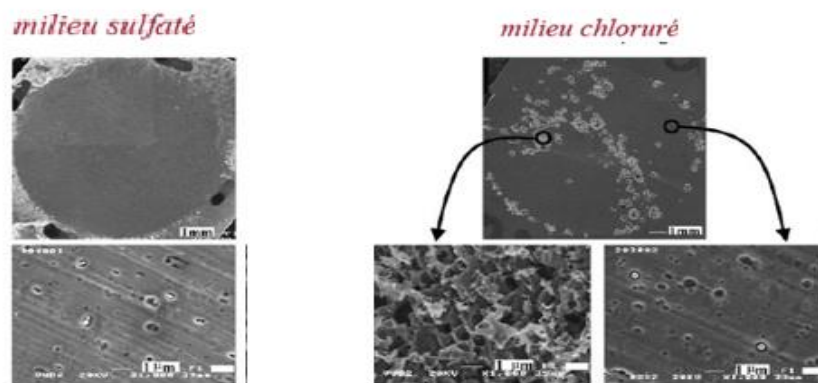


Figure.I.8. Influence de différentes solutions électrolytiques sur le comportement à la corrosion de l'aluminium A1050 [34]

I.9. Les principaux moyens de protection contre la corrosion de l'aluminium

La sensibilité de l'aluminium à la corrosion impose la mise en œuvre de moyens de protection efficaces afin de garantir sa durabilité dans divers environnements. Pour assurer une protection optimale, plusieurs procédés sont généralement combinés, permettant de tirer parti des avantages spécifiques de chacun

I.9.1. La conversion électrochimique ou anodisation

L'oxydation anodique est un procédé électrochimique visant à épaissir la couche d'oxyde naturellement présente sur l'aluminium. Elle s'effectue dans un bain acide contenant un électrolyte, où la pièce à traiter sert d'anode. L'application d'un courant entraîne la formation d'une couche d'oxyde poreuse, dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs microns. Cette couche améliore la résistance à la corrosion et facilite l'adhésion de revêtements organiques. [37].

I.9.2. La conversion chimique

La conversion chimique est un procédé qui permet de créer une couche protectrice à la surface des alliages par un traitement chimique. Pour les alliages d'aluminium, cette couche se forme

généralement dans des bains acides ou basiques contenant des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (chromatation) ou PO_4^{3-} (phosphatation) [29].

I.9.3. Les revêtements organiques

L'application de revêtements organiques requiert une préparation de surface adéquate. Les peintures jouent un rôle crucial en tant que barrière contre les agressions extérieures. Leur efficacité à long terme dépend de leur imperméabilité et de la bonne adhésion au métal. [21]

I.9.4. Les inhibiteurs de corrosion

Même si plusieurs méthodes de protection sont combinées, la corrosion d'un alliage utilisé en structure reste inévitable en cas de dommage accidentel exposant le métal à l'environnement. Pour atténuer la détérioration du matériau dans de telles circonstances, des inhibiteurs de corrosion sont ajoutés aux revêtements protecteurs. Il s'agit de substances chimiques capables, même en très faible quantité, de ralentir ou d'interrompre le processus de corrosion lorsque le métal est exposé à un milieu corrosif [38].

Le mode d'action d'un inhibiteur de corrosion peut être analysé selon deux approches distinctes:

- d'un point de vue mécanistique, en agissant directement sur les réactions chimiques fondamentales impliquées dans le phénomène de corrosion ;
- d'un point de vue morphologique, en modifiant la structure de l'interface entre le métal et le milieu environnant.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon plusieurs critères. D'un point de vue électrochimique, on distingue les inhibiteurs anodiques, qui réduisent principalement la réactivité anodique du métal, et les inhibiteurs cathodiques, qui agissent sur les réactions cathodiques. Les inhibiteurs dits mixtes influencent quant à eux les deux types de réactivité. Le mode d'action d'un inhibiteur dépend à la fois de sa structure chimique et des conditions expérimentales dans lesquelles il est utilisé. De manière générale, l'effet protecteur peut résulter :

- de la création d'une barrière physique entre le métal et l'environnement corrosif,
- de la formation d'une barrière issue de l'interaction entre l'inhibiteur et certaines espèces présentes dans le milieu,
- ou encore du renforcement d'une barrière déjà existante à la surface du métal.

I.10. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

I.10.1. Définition et Historique

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est défini comme une substance chimique introduite dans un système sujet à la corrosion, à une concentration optimisée pour son efficacité, afin de réduire la vitesse de corrosion sans altérer de façon notable la teneur en agents corrosifs du milieu agressif [39, 40, 41]. Autrement dit, un inhibiteur de corrosion est une molécule organique ou inorganique ajoutée en petite quantité à un environnement corrosif, le plus souvent liquide, parfois gazeux. Son rôle est de protéger le métal en formant une barrière isolante, soit partielle, soit complète, entre celui-ci et le milieu. Cette méthode présente une approche originale : au lieu d'agir directement sur le métal comme le font les revêtements ou la protection cathodique, elle agit indirectement en modifiant les interactions dans le milieu environnant [41].

I.10.2. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit répondre à plusieurs critères essentiels pour être considéré comme efficace. Il doit notamment rester stable en présence d'autres composants, fonctionner efficacement dans les conditions d'utilisation prévues, présenter un coût réduit, résister aux températures rencontrées lors de son usage et être performant même à faible concentration.

Il est important de souligner que la toxicité constitue l'un des principaux inconvénients des inhibiteurs actuellement employés. En effet, plusieurs de ces substances sont en passe d'être interdites, ce qui pousse les recherches à s'orienter vers le développement de composés plus respectueux de l'environnement. [42,43].

I.10.3. Conditions d'utilisation

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être employés comme solution de protection à part entière:

➤ Soit comme protection permanente

L'usage d'un inhibiteur de corrosion permet l'emploi de matériaux métalliques dans des environnements offrant une résistance satisfaisante à la corrosion. Cela concerne notamment :

- Le traitement des eaux, qu'il s'agisse d'eaux sanitaires, d'eaux de procédés industriels ou encore d'eaux de chaudières ;
- Le secteur pétrolier, incluant les opérations de forage, d'extraction, de raffinage, ainsi que les phases de stockage et de transport ;
- Dans l'ensemble de ces étapes, le recours aux inhibiteurs de corrosion est essentiel pour préserver l'intégrité des équipements et installations

➤ **Soit comme protection temporaire**

Lors de certaines phases où les pièces ou installations sont particulièrement exposées à la corrosion par exemple durant le décapage acide, le nettoyage des équipements ou le stockage en atmosphère ambiante, il est possible d'utiliser un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) en complément d'autres méthodes de protection. Ces inhibiteurs peuvent être appliqués sous forme volatile ou intégrés dans des huiles et graisses à usage temporaire. Ils peuvent également être associés à d'autres dispositifs de protection, comme l'utilisation d'alliages particulièrement résistants à la corrosion, ou encore, dans le domaine des revêtements, être incorporés à des peintures, huiles ou graisses pour renforcer la barrière anticorrosion sur les surfaces métallique [42].

I.10.4. Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différents critères, chacun permettant de les distinguer les uns des autres de manière spécifique [44,45] :

La figure I.9 représente la classification des inhibiteurs :

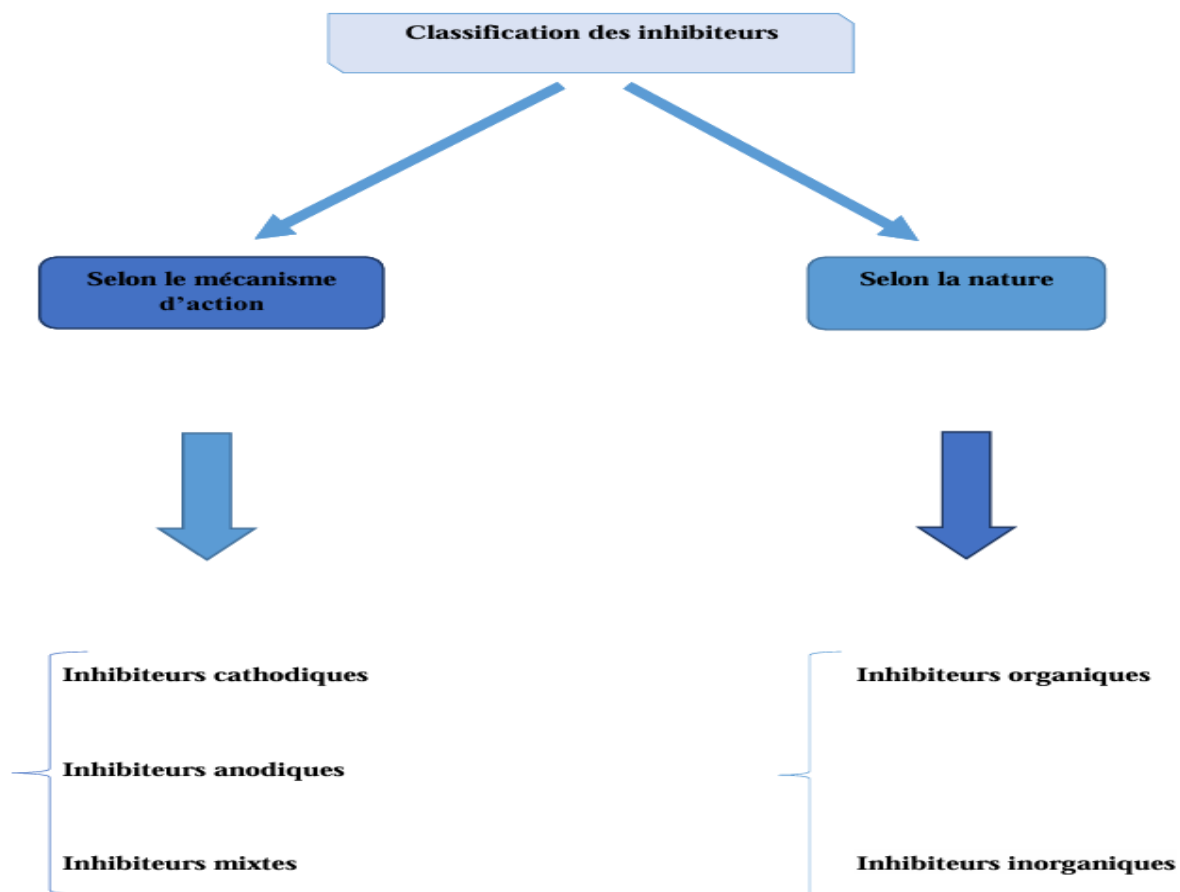


Figure. I.9. Classement des inhibiteurs

I.10.4.1. Selon la nature

A) Inhibiteurs organiques

Parmi les différentes stratégies de lutte contre la corrosion — telles que le choix judicieux des matériaux, la conception adaptée, la protection cathodique ou encore l'application de revêtements — les inhibiteurs de corrosion organiques occupent une place importante. La corrosion est un phénomène universel qui affecte une grande variété de matériaux, y compris les métaux, les plastiques, le béton et le verre. À ce jour, il n'existe aucun moyen de stopper complètement ce processus ; seules certaines approches permettent d'en ralentir les effets. Les inhibiteurs organiques sont particulièrement prisés dans le milieu industriel en raison de leur large efficacité sur une vaste plage de températures, de leur compatibilité avec de nombreux matériaux, de leur bonne solubilité dans l'eau, de leur coût modéré ainsi que de leur toxicité relativement réduite. Leur mécanisme repose sur l'adsorption à la surface du matériau, formant ainsi une couche protectrice qui repousse l'eau et prévient les dégradations. [46].

B) Inhibiteurs inorganiques

Les composés minéraux sont généralement utilisés dans des environnements à pH neutre ou légèrement alcalin, et plus rarement en milieu acide. Une fois dissous, ces produits libèrent des ions anions ou cations, responsables de l'action inhibitrice. Parmi les anions les plus efficaces figurent les oxo-anions de type XO_4^{n-} , comme les chromates, molybdates, phosphates ou silicates [39]. En ce qui concerne les cations, les plus courants sont Ca^{2+} et Zn^{2+} , ainsi que ceux capables de former des composés peu solubles avec certains anions, notamment l'hydroxyde (OH^-). Toutefois, l'utilisation de ces substances tend à diminuer, car un grand nombre de composés performants se révèlent nocifs pour l'environnement [47].

I.10.4.2. Classification selon le mécanisme d'action électrochimique

Selon leur mode d'action électrochimique, les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en trois catégories : anodiques, cathodiques ou mixtes, ces derniers combinant les deux effets précédents. Ces inhibiteurs agissent en formant une couche protectrice à la surface du métal, perturbant ainsi les réactions électrochimiques de corrosion. Cette barrière peut bloquer soit les zones anodiques, où se produit l'oxydation du métal, soit les zones cathodiques, où se déroule la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou celle des ions H^+ en milieu acide [48].

La figure I.10 illustre la formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques

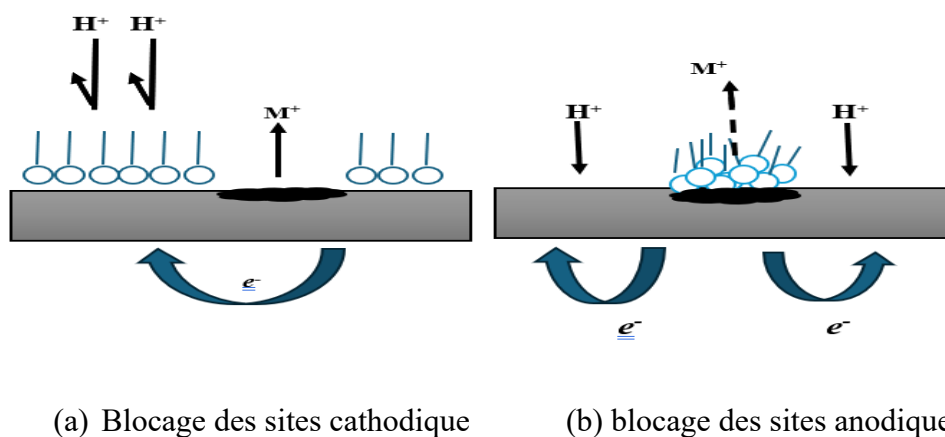


Figure.I.10. Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [49].

A) Inhibiteurs cathodiques

L'effet des inhibiteurs cathodiques se manifeste par une réduction de la vitesse de la réaction cathodique. Ils entraînent également une baisse de la densité de courant associée à la réaction du solvant, tout en déplaçant le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. En raison de leur mode d'action, ces inhibiteurs sont généralement considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques, car ils présentent un risque moindre de provoquer une corrosion localisée [50].

B) Inhibiteurs anodiques

Ces inhibiteurs favorisent la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, modifiant ainsi les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques, là où se produit l'oxydation du métal. Cependant, les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec prudence. En effet, si le film protecteur est compromis par une rayure, une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour maintenir cette barrière, la zone exposée peut alors subir une corrosion localisée, notamment sous forme de piqûres profondes. Un inhibiteur anodique agit en réduisant la densité de courant anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives. [51].

C) Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent simultanément sur les processus anodiques et cathodiques. En réduisant la vitesse de ces deux réactions, ils modifient néanmoins peu le potentiel de corrosion. Ces inhibiteurs sont donc efficaces pour ralentir la corrosion sans influencer de manière significative le potentiel de corrosion global [51]. La Figure I.11 présente les diagrammes d'Evans illustrant le déplacement du potentiel de corrosion en présence d'un inhibiteur.

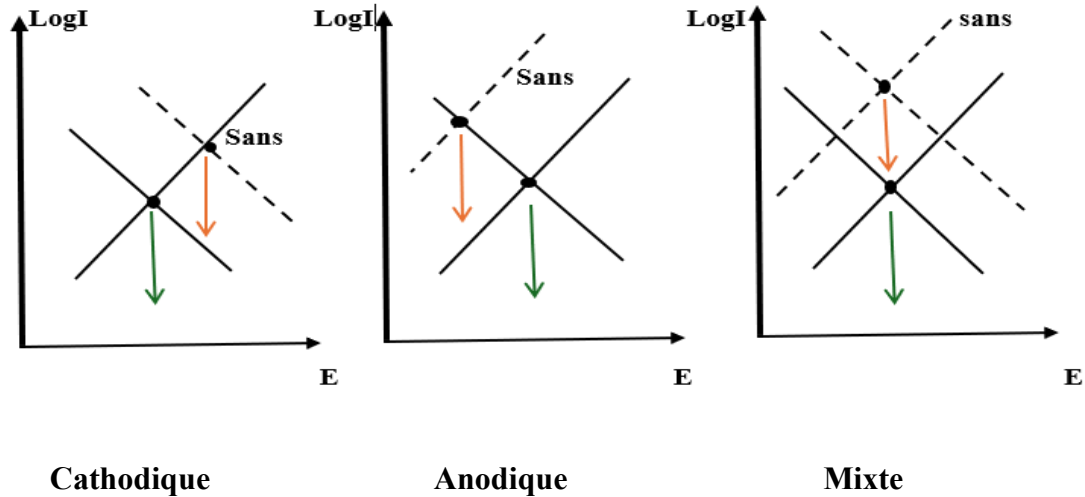


Figure.I.11 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [52].

I.10.5. Domaines d'application des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés en fonction de leur domaine d'application. Par exemple, en milieu acide, ils sont principalement utilisés pour prévenir l'attaque chimique de l'acier, tandis qu'en milieu neutre, ils servent à protéger les circuits d'eau de refroidissement. Dans les milieux organiques, de grandes quantités d'inhibiteurs sont employés, notamment dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Les inhibiteurs pour peintures, comme les pigments inorganiques, jouent également un rôle crucial. En ce qui concerne les phases gazeuses, des inhibiteurs de corrosion sont utilisés pour assurer une protection temporaire des objets emballés lors du transport et du stockage [51]. Ces composés, ayant une pression de vapeur élevée, s'adsorbent sur les surfaces métalliques, créant ainsi une barrière contre la corrosion atmosphérique

I.10.6. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

Les milieux acides sont couramment utilisés dans l'industrie. Le choix de l'inhibiteur ou de la formulation inhibitrice dépendra du type de corrosion observée, notamment de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, ainsi que de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes. Trois grandes catégories de composés sont principalement utilisées pour l'inhibition en milieu acide : les composés azotés, notamment les amines, qui possèdent un centre actif azoté ; les composés soufrés, caractérisés par un centre actif soufré ; et les alcools acétyléniques. [53].

I.10.7. Phénomène d'adsorption

I.10.7.1. Type d'adsorption

Les molécules organiques s'adsorbent principalement par deux modes : l'adsorption électrostatique (physique) et la chimisorption

✓ **Adsorption physique** (physisorption)

L'adsorption physique, ou physisorption, implique des liaisons faibles de type Van der Waals (forces électrostatiques) entre les ions ou les dipôles des molécules de l'inhibiteur et la surface métallique chargée électriquement. D'un point de vue des interactions électrostatiques, une molécule organique peut se comporter de manière similaire lors de l'adsorption sur deux métaux différents, à condition que leurs potentiels présentent un écart comparable par rapport aux potentiels de charge nulle respectifs. [30].

✓ **Adsorption chimique** (chimisorption)

La chimisorption implique des énergies de liaison élevées et entraîne une modification significative de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces en jeu sont similaires à celles qui interviennent lors de la formation des liaisons chimiques. Ce type d'adsorption est souvent irréversible (ou difficilement réversible), spécifique à chaque métal, et conduit à la formation d'une couche monomoléculaire.

L'adsorption chimique est l'interaction la plus significative qui se développe entre un inhibiteur et le métal. Dans ce processus, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique, ce qui implique un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales insaturées de la surface du métal. Cela permet la formation de liaisons de coordination ou covalentes. Le transfert d'électrons est favorisé par la présence de liaisons multiples, d'hétéroatomes et de substituants ayant un effet donneur. Le principe d'acide et de base de Lewis a été utilisé par certains chercheurs pour expliquer l'adsorption chimique des inhibiteurs de corrosion. En effet, l'efficacité inhibitrice suit généralement la tendance suivante pour une série de composés organiques : $O < N < S < P$.

Pour les composés aromatiques ou les systèmes insaturés, la densité électronique peut être modifiée par l'introduction de substituants, ce qui peut augmenter ou diminuer l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. De plus, la chimisorption est un processus relativement lent, dépendant de la température, et caractérisé par une grande énergie d'activation [51].

I.10.7.2. Les isothermes d'adsorption

A) Définition de l'isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de l'espèce en solution. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont les plus couramment utilisés, Isotherme de Langmuir, Isotherme de Temkin et celle de Frumkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes en nous attachant à expliciter les conditions nécessaires à leur validité dans chacun des cas [50].

B) Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption constitue une étape clé du transfert de matière entre un fluide et un solide adsorbant. Il se déroule généralement en plusieurs phases. La figure I.12 illustre un matériau (adsorbant) et les différents domaines où les molécules organiques ou inorganiques peuvent interagir avec la surface solide [55]. L'adsorption se décompose en trois principales étapes, chacune jouant un rôle dans la détermination de la vitesse globale du processus :

- 1- Diffusion extragranulaire** : il s'agit du transport du soluté depuis le fluide environnant jusqu'à la surface externe des particules adsorbantes.
- 2- Diffusion intragranulaire** : le soluté pénètre ensuite dans la structure poreuse du matériau, se déplaçant de la surface externe vers les sites actifs situés à l'intérieur des grains.
- 3- Réaction d'adsorption** : une fois parvenue aux sites actifs, la molécule interagit directement avec ceux-ci. Après adsorption, elle est considérée comme fixée et ne participe plus aux échanges dynamiques [56].

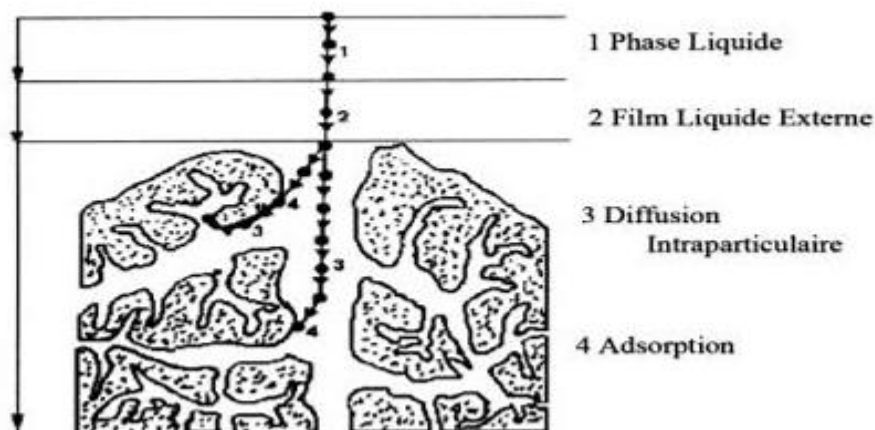


Figure.I.12. Représentation du mécanisme d'adsorption [56]

C) modèles d'adsorption

✓ Isotherme de Langmuir

Ce modèle repose sur l'hypothèse qu'un nombre limité et fixe de sites d'adsorption est disponible à la surface, chaque site pouvant accueillir une seule molécule. Les interactions entre les particules adsorbées sont négligées, ce qui implique une énergie d'adsorption constante. L'isotherme de Langmuir considère que l'inhibiteur forme une monocouche sur la surface métallique, avec une fraction de surface couverte notée Θ , tandis que la partie non recouverte, soit $(1 - \Theta)$, réagit avec l'acide comme si aucun inhibiteur n'était présent. Le rapport $\Theta / (1 - \Theta)$ est relié à la concentration de l'inhibiteur C_{inh} par l'équation de Langmuir. Dans ce cadre, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur ainsi qu'à la fraction de sites disponibles, soit $(1 - \Theta)$:

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

À l'inverse, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites déjà occupés par les molécules adsorbées:

$$V_{\text{dés}} = K_{\text{dés}} \Theta \quad (\text{I.2})$$

A l'équation

$$K_{\text{ads}} (1-\Theta) C_{\text{inh}} = K_{\text{des}} \Theta \quad (\text{I.3})$$

Selon Langmuir le taux de recouvrement de la surface Θ avec ($0 < \Theta < 1$), liée à la concentration de l'inhibiteur C par l'équation:

$$\Theta / (1 - \Theta) = K C_{inh} \quad (I.4)$$

Ce qui donne :

$$(C / \Theta) = 1 / K + C_{inh} \quad (I.5)$$

K désigne la constante d'adsorption, également appelée constante d'équilibre, qui caractérise l'intensité ou l'affinité du processus d'adsorption entre l'inhibiteur et la surface métallique:

$$K = K_{ads} / K_{des} [57]. \quad (I.6)$$

✓ Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante :

$$e^{-(2a\theta)} = k_{ads} \cdot c \quad (I.7)$$

L'isotherme de Temkin établit une relation linéaire entre le taux de couverture de surface θ et le logarithme naturel de la concentration $\ln C$. Dans ce modèle, le paramètre aaa reflète la nature des interactions entre les molécules adsorbées : une valeur positive indique une attraction, tandis qu'une valeur négative traduit une répulsion [51].

✓ Isotherme de frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) e^{(-2\alpha\theta)} = K \quad (I.8)$$

Le paramètre α traduit l'influence du taux de recouvrement sur l'énergie d'adsorption des espèces. Une valeur positive de α indique des interactions attractives entre les molécules adsorbées à la surface, tandis qu'une valeur négative correspond à des interactions répulsives. Lorsque α tend vers zéro, l'isotherme de Frumkin se rapproche alors du modèle de Langmuir [58].

D) Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est généralement applicable lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Il s'agit d'un modèle empirique qui prend en compte à la fois l'hétérogénéité de la surface adsorbante et les interactions potentielles entre les molécules adsorbées [59,60]. Les paramètres caractéristiques de l'adsorption, K et α , peuvent être déterminés à partir de la forme linéarisée de l'isotherme de Freundlich suivante:

$$\ln \Theta = \ln K + \alpha \ln C \quad (1.9)$$

Où

Θ : est le taux de recouvrement ;

C : la concentration en inhibiteur ;

K : le coefficient d'adsorption

I.10.8. Cinétiques d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet d'évaluer le temps requis pour atteindre l'équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle fournit également des indications sur le mécanisme d'adsorption ainsi que sur les modes de transfert entre les phases liquide et solide. Divers modèles cinétiques ont été développés afin de décrire ce processus et de mieux comprendre la nature des interactions se produisant à l'interface solide-liquide [61].

I.10.9. Relation entre la structure moléculaire des inhibiteurs et efficacité Inhibitrice

Parmi les inhibiteurs de corrosion acide, on retrouve une grande variété de substances organiques, telles que des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou ramifiées. Ces inhibiteurs s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique sans perturber les mécanismes des réactions électrochimiques partielles. En bloquant ces sites, ils réduisent la vitesse de corrosion cathodique, anodique ou mixte, en fonction de la proportion des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité varie, entre autres, en fonction de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Plusieurs paramètres structuraux peuvent influencer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion, parmi lesquels on peut citer :

- **L'aire moléculaire projetée sur la surface métallique** : Cette aire dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal/solution.
- **Le poids moléculaire des composés** : À concentration égale, l'augmentation du poids moléculaire des composés, comme les amines, nitriles ou mercaptans, peut accroître l'efficacité inhibitrice. Ce phénomène est généralement attribué à l'effet inductif des groupements méthyle.
- **La configuration moléculaire** : Il a été démontré que des composés comme les sulfites et les amines aliphatiques ont une configuration particulière qui peut influencer l'efficacité inhibitrice. Certains auteurs suggèrent que la présence de ces inhibiteurs réduit la surface du métal réactive électrochimiquement.
- **L'effet de synergie** : Il s'agit de l'action combinée de deux inhibiteurs présents dans la solution. Dans ce cas, l'efficacité inhibitrice est supérieure à celle des deux inhibiteurs pris séparément.

La synergie est obtenue par des composées possédant plusieurs groupements fonctionnels : c'est l'effet de la synergie intramoléculaire. Plusieurs travaux ont été réalisés afin de corréler l'effet des substituants à l'efficacité d'inhibition des molécules à base de pyridine, d'aniline, d'amines aliphatiques de sulfides.

Généralement, la substitution d'un hydrogène par un élément donneur d'électrons augmente la densité électronique au niveau du groupement fonctionnel et favorise la chimisorption, il en résulte donc une meilleure efficacité inhibitrice.

Plusieurs auteurs, dans leurs travaux sur les imines cycliques, ont montré que l'augmentation de l'angle de la liaison C–N–C avec le nombre de carbones, conduit à une meilleure disponibilité des électrons libres sur l'azote. Ce résultat explique l'efficacité inhibitrice remarquable de l'imine cyclique à 9 atomes de carbone.

Lorsque la surface recouverte augmente, des interactions latérales entre les espèces adsorbées peuvent se manifester, ce qui peut influencer l'efficacité de l'inhibition. En particulier, pour les

molécules comportant de longues chaînes hydrocarbonées, les interactions de Van der Waals entre le substrat et l'électrolyte entraînent souvent une adsorption forte, ce qui conduit à une meilleure inhibition. Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs possèdent une portion non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, composée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, ainsi qu'une partie polaire, hydrophile, qui comprend un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-OH$ (hydroxyle), ou $-PO_3^{-2}$ (méta-phosphate). Ces molécules se fixent à la surface grâce à leur groupe fonctionnel, tandis que leur portion non polaire bloque partiellement la surface active. figure I.13 [50].

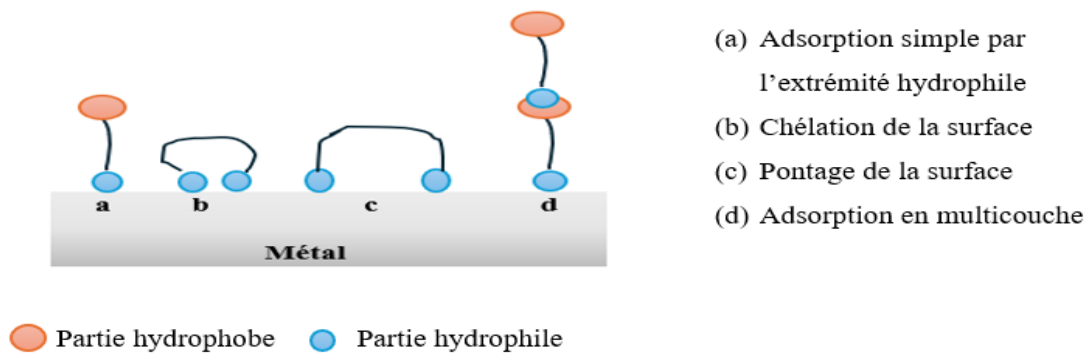


Figure.I.13. Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [50].

I.10.10. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le mécanisme d'action de l'inhibiteur, son pouvoir protecteur se caractérise par le ralentissement de la corrosion, ce qui se traduit par une diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur est exprimé par le pourcentage de réduction du courant de corrosion, généralement calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr inh}}}{I_{\text{corr}}} \cdot 100 \quad (1.10)$$

I_{cor} est le courant de corrosion sans inhibiteur et $I_{corr\ inh}$ est le courant de corrosion en présence de l'inhibiteur. Les valeurs des courants de corrosion peuvent être obtenues expérimentalement, principalement grâce à des dispositifs électrochimiques. Ces études utilisent des techniques comme la polarisation [62].

I.10.11. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Les environnements acides sont couramment utilisés dans les procédés industriels. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans de telles conditions dépend essentiellement du type de corrosion rencontré, en tenant compte notamment de la nature de l'acide utilisé, de la température, ainsi que de la présence éventuelle de substances organiques ou inorganiques dissoutes.

Dans les milieux aqueux, le caractère polaire des molécules d'eau favorise leur adsorption à la surface métallique. Ainsi, pour qu'un inhibiteur organique puisse s'adsorber, il doit d'abord remplacer les molécules d'eau déjà fixées à la surface (figure I.14). Selon Bockris [63], ce processus d'adsorption d'un inhibiteur organique sur la surface métallique peut être représenté par la réaction suivante :



Le paramètre n représente le nombre de molécules d'eau déplacées de la surface métallique pour chaque molécule d'inhibiteur organique adsorbée. Ce nombre est indépendant du degré de recouvrement de la surface ou de la charge du métal, mais il dépend directement de la surface géométrique occupée par la molécule organique comparée à celle d'une molécule d'eau. Autrement dit, plus la molécule inhibitrice est volumineuse, plus elle remplace de molécules d'eau lors de son adsorption sur le métal.

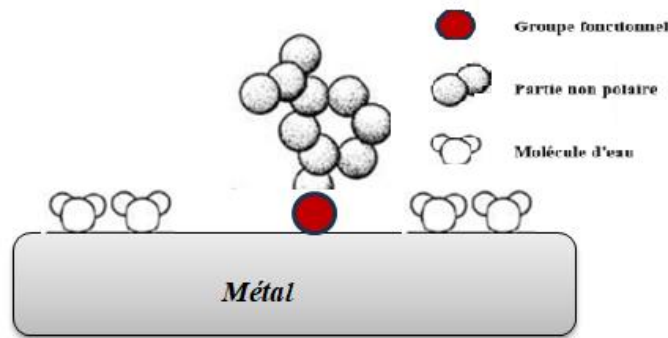


Figure. I.14. Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

Dans le cadre de l'inhibition de la corrosion en milieu acide, on distingue principalement trois grandes catégories de composés utilisés :

1. **Les composés soufrés**, comprenant notamment les molécules possédant un centre actif soufré ainsi que les alcools acétyléniques.
2. Les **alcools acétyléniques** constituent une catégorie importante des composés utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide, notamment dans l'industrie pétrolière lors des opérations de décapage ou de nettoyage.
3. **Les composés azotés**, caractérisés par la présence d'un centre actif azoté ; parmi eux, on retrouve notamment les bases de Schiff, connues pour leur efficacité inhibitrice

I.11. Généralités sur les bases de SCHIFF

I.11.1. Historique

Les premières synthèses de ce type de composés remontent à 1864, réalisées par Hugo Schiff, d'où leur nom de bases de Schiff. Ces molécules se caractérisent par la présence d'une double liaison carbone-azote ($C=N$), appelée aussi fonction imine, où l'atome d'azote est lié à un groupement organique. [64,65].

I.11.2. Définition d'une base de SCHIFF

Les bases de Schiff sont généralement obtenues par une réaction de condensation entre une amine primaire et un composé carbonyle (comme un aldéhyde ou une cétone). Cette réaction s'accompagne de l'élimination d'une molécule d'eau

Les bases de SCHIFF sont des composés ayant toujours un doublet libre d'électrons porté par l'atome d'azote qui lui confère un caractère nucléophile très fort, et permet d'attaquer facilement les centres actifs de faibles densité électronique tels que l'atome de carbone du groupement carbonyle et les ions des métaux de transitions [66,67]. En synthèse organique, les réactions des bases de SCHIFF sont utiles par la présence de la liaison carbone-azote [68,69]. Leur structure leur permet de s'adsorber efficacement sur les surfaces métalliques grâce au doublet non liant de l'azote, ce qui en fait de bons inhibiteurs de corrosion, particulièrement en milieu acide

I.11.3. Mécanisme réactionnel de formation

La synthèse des bases de Schiff (Figure I.15) est généralement accompagnée par la formation de molécules d'eau, ce qui peut entraîner une réaction réversible par hydrolyse du produit formé. Pour limiter cette réversibilité et favoriser la formation de la base de Schiff, la réaction est habituellement menée dans un solvant alcoolique, et parfois sous reflux afin d'accélérer la réaction et améliorer le rendement [70, 71].

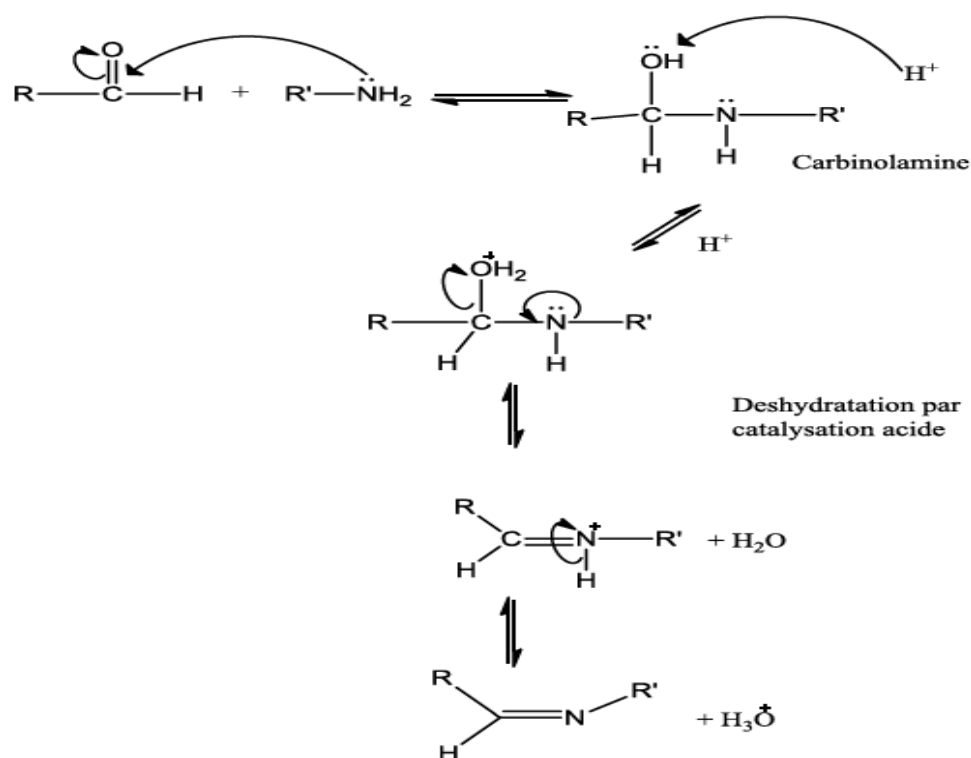
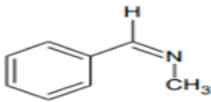
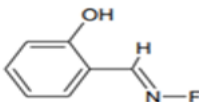
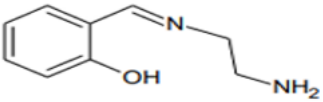

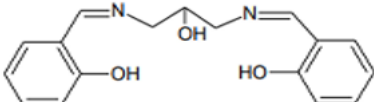



Figure.I.15. Mécanisme de formation de la base de Schiff.

I.11.4. Classification des bases de SCHIFF

Les bases de SCHIFF sont généralement des ligands mono, bi, tri, tétra, penta, hexa dentées (**Tableau I.1**) selon le nombre de sites donneurs qu'elles possèdent capables de se coordonner à l'ion métallique.

Tableau I.1: Exemples de différents types des bases de Schiff.

Base de Schiff mono-dentée [72,73]	Base de Schiff bidentée [72,74]
	
Base de Schiff tridentée [72,74]	Base de Schiff tétra dentée [72,74]
	
Base de Schiff penta dentée [72,74]	Base de Schiff hexa dentée [75,76]
	

I.11.5. Propriétés spectroscopiques des bases de Schiff

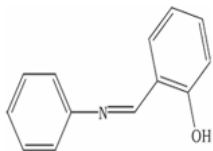
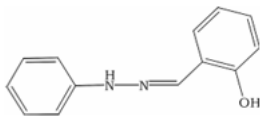
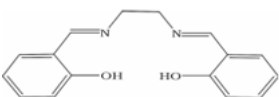
Les fréquences de vibration du groupement azométhine (C=N) dans les base de Schiff se situent généralement entre 1600 et 1700 cm^{-1} , leur position variant en fonction des substituants présents sur les atomes de carbone et d'azote. Cette caractéristique rend la spectroscopie infrarouge (IR) particulièrement adaptée à l'identification de la fonction imine, car elle permet de détecter avec précision la bande d'absorption associée à cette liaison double C=N [77].

La RMN du proton H^1 est aussi un moyen puissant pour l'élucidation des caractéristiques structurales des bases de Schiff en solution, ainsi que l'UV particulièrement pour l'étude des tautomerismes céto-énolique et thione-thiolique.

L'UV-Vis des composés contenant un chromophore non-conjugué sont caractérisés par des spectres de transition de type $n-\pi^*$ dans l'intervalle 235-272 nm [78-79].

I.12. État de l'art sur les bases de Schiff en tant qu'inhibiteurs de corrosion

1-R. S. Abdel Hameed1. [80] a évalué l'efficacité de Trois bases de Schiff dérivés de l'acide salicylique sur la corrosion de l'aluminium dans une solution de HCl à 1,0 M. L'étude a été réalisée par des essais de perte de masse, la mesure du potentiel libre, les courbes de polarisation et d'impédance électrochimique.

	2-[(Phenylimino)methyl]-phenol
	1,1'-N,N'-Bis-(2-hydroxybenzylidene)-ethane-1,2 diamine (Composé II)
	2-(Phenyl-hydrazonomethyl)-phenol (Composé III)

Il a été démontré que l'ensemble des composés étudiés se comportent comme des inhibiteurs mixtes leurs efficacité diminue dans l'ordre suivant : Composé III > Composé II > Composé I, et que leurs adsorption sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir

2-Doaa . F et all[81] ont étudié trois nouveaux composés de bases de Schiff basés sur des surfactants cationiques :

(E)-3-(decylideneamino)-N,N,N-trimethylpropan-1 aminium methyl sulfate (DSMS),

(E)-N-(3-(decylideneamino)propyl)-N,N-dimethylbutan-1-aminium bromide (DSBB)

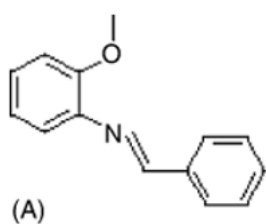
(E)-3-(decylideneamino)-N-ethyl-N,N-dimethylpropan-1-aminium iodide (DSEI)

Sur la corrosion de l'aluminium en milieu HCl 0,5M par des méthodes gravimétriques, potentiodynamique et par la spectroscopie d'impédance électrochimique.

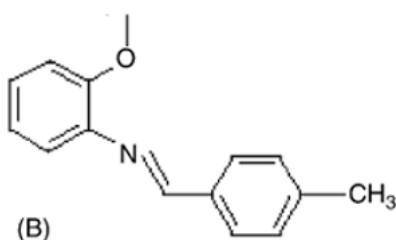
Les trois composés synthétisés ont présenté de bonnes propriétés tensioactives et inhibitrices. Leur efficacité augmente avec la concentration mais diminue à mesure que la température s'élève. De plus l'adsorption de ces trois inhibiteurs suit l'isotherme de Langmuir

Grâce à leurs adsorptions sur le substrat métallique, ces surfactants montrent la capacité de développer une couche protectrice dans les milieux acides corrosifs à différentes températures. Le processus d'adsorption semble être spontané et physique, basé sur les petites valeurs négatives de ΔG°_{ads} . Ces surfactants agissent comme des inhibiteurs mixtes.

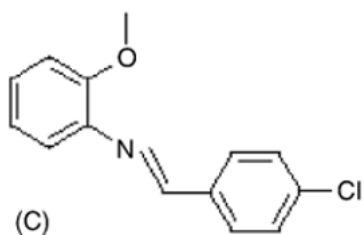
3-L'effet inhibiteur de quatre bases de Schiff benzylidène à savoir : (2-méthoxy-phényl)-amine (A), (2-méthoxy-phényl)-(4-méthyl-benzylidène)-amine (B), (4-chloro-benzylidène)-(2-méthoxy-phényl)-amine (C) et (4-nitro-benzylidène)-(2-méthoxy-phényl)-amine (D)



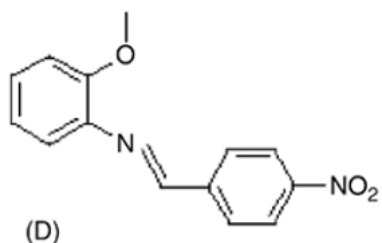
(2-méthoxy-phényl)-amine



(2-méthoxy-phényl)-(4-méthyl-benzylidène)-amine



(4-chloro-benzylidène)-(2-méthoxy-phényl)-amine



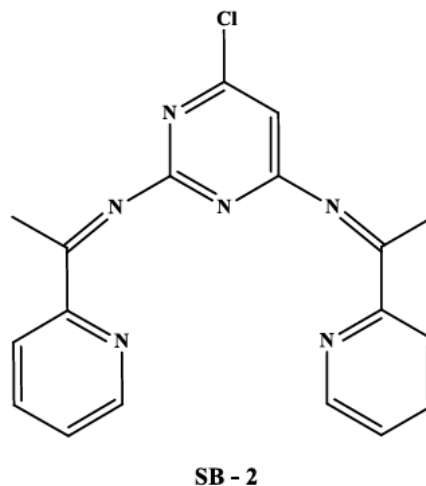
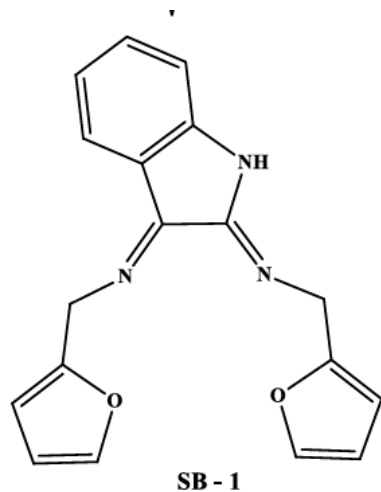
(4-nitro-benzylidène)-(2-méthoxy-phényl)-amine

sur la corrosion de l'aluminium dans une solution de HCl à 1 M a été étudié par **H. Ashassi-Sorkhabi et al. [82]**. L'étude a impliqué l'utilisation des courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la mesure de perte de poids pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs. Les résultats montrent que tous les composés de type base de Schiff présentent une efficacité remarquable en tant qu'inhibiteurs de corrosion, avec une efficacité qui augmente en fonction de la concentration et diminue avec la température. Les courbes de polarisation indiquent que ces inhibiteurs agissent de manière mixte. En outre, les performances des inhibiteurs dépendent de manière significative des groupes fonctionnels substitués sur le noyau benzénique. L'adsorption des composés suit une isotherme de Langmuir et repose sur un mécanisme physique.

4-Nathiya, R.S et all [83] ont synthétisé avec succès deux nouvelles bases de Schiff

SB-1 [(4E)-N-((Z)-2-((furan-2-yl)methylimino) indolin 3-ylidene)(furan-2-yl)methanamine]

SB-2 [(7Z,8Z)-6-chloro-N2,N4-bis(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)pyrimidine-2,4-di amine],



Et démontré leur efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'aluminium dans une solution de H_2SO_4 à 1 M, en utilisant à la fois des méthodes électrochimiques et gravimétrique.

Les résultats ont montré que l'ajout de ces bases de Schiff augmentait considérablement l'efficacité inhibitrice. Les courbes de polarisation ont révélé que les deux bases de Schiff agissaient comme des inhibiteurs de type mixte, avec une capacité particulièrement forte du composé SB-2 à s'adhérer aux sites actifs de l'aluminium, assurant ainsi une protection efficace contre la corrosion dans des milieux acides.

Les études d'impédance électrochimique (EIS) ont également montré que l'efficacité de l'inhibition (I.E.%) augmentait notablement avec la concentration des bases de Schiff. À une concentration de 500 ppm, les rendements d'inhibition maximaux étaient de 97% pour SB-1 et de 95% pour SB-2. Le processus d'adsorption a suivi une isotherme d'adsorption de Langmuir, suggérant une adsorption à la fois physique et chimique. Les images de microscopie électronique à balayage (SEM) des échantillons inhibés ont révélé que les composés de SB-1 et SB-2 formaient une couche protectrice efficace sur la surface de l'aluminium.

5-Ankit Sharma et all [84] ont synthétisé une base de Schiff, nommée la 3,4,5-trihydroxy-N-(3,4-diméthoxybenzylidène) benzohydrazide, par condensation sous irradiation micro-ondes, ce qui a permis d'obtenir un rendement élevé. Par la suite ils ont essayé son application dans la corrosion de l'aluminium dans des solutions de HCl de différentes concentrations (0,5 N, 1 N et 2 N).

Les propriétés inhibitrices ont été évaluées à l'aide de la méthode de perte de poids et des études électrochimiques. Les résultats des mesures des courbes de polarisation ont indiqué que l'inhibiteur agit comme un inhibiteur mixte. En complément, les études d'impédance ont montré la formation d'une couche protectrice à la surface du métal, ce qui contribue à limiter les effets de la corrosion. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'aluminium obéit à l'isotherme de Langmuir, suggérant un mécanisme d'inhibition cohérent et efficace.

6-L'étude de *Uzma Nazir et all [85]* porte sur la synthèse et l'évaluation de trois nouvelles bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion pour l'alliage d'aluminium AA2219-T6 dans un milieu acide (HCl 0,1 M).

Trois nouvelles bases de Schiff synthétisées, sont des dérivées de composés phénoliques :

1. **UA** : N-(4-((4-((phenylimino)methyl)phenoxy)methoxy)benzylidène)benzenamine
2. **UB**:N-(3-méthoxy-4-((2-méthoxy-4(phenylimino)methyl)phenoxy)methoxy)benzylidène)benzenamine
3. **UC** :N-(3-éthyl-4-((2-éthyl-4-((phenylimino)methyl)phenoxy)methoxy)benzylidène)benzenamine

Les structures de ces dernières ont été caractérisées par : FT-IR, RMN ¹H, RMN ¹³C et GC-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse)

L'étude de la corrosion est effectuée en utilisant plusieurs techniques électrochimiques et physico-chimiques : Méthode de perte de poids, Polarisation de Tafel, Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les résultats montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur et que ces composés agissaient comme des inhibiteurs mixtes.

L'adsorption des bases de Schiff sur la surface de l'alliage suivent l'isotherme de Langmuir. Les calculs théoriques ont suggéré que le mécanisme d'adsorption était dominant chimiquement, ce qui a été confirmé par l'étude de l'enthalpie d'adsorption (ΔG_{ads}).

Les substitutions méthoxy ($-OCH_3$) et éthoxy ($-OC_2H_5$) dans les composés UB et UC respectivement ont un impact positif sur l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. Ces

groupes sont des donneurs d'électrons, augmentant la capacité de ces bases de Schiff à se lier à la surface métallique et à inhiber la corrosion de manière plus efficace que le composé UA.

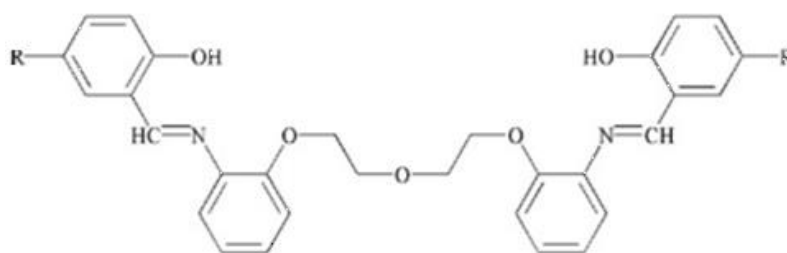
7-A. Yurt et al [86] ont examiné l'effet de trois Schiff bases récemment synthétisées sur l'inhibition de la corrosion de l'aluminium dans une solution de HCl à 0,1 M en utilisant des techniques électrochimiques telles que la courbe de polarisation, l'impédance électrochimique et la résistance de polarisation. Les résultats montrent que ces Schiff bases agissent comme des inhibiteurs mixtes, réduisant à la fois la dissolution anodique de l'aluminium et l'évolution cathodique de l'hydrogène. L'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur, et l'adsorption des molécules sur la surface de l'aluminium suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'adsorption est thermodynamiquement favorable, comme le montrent les valeurs négatives de ΔG_{ads} . L'ajout de groupes fonctionnels tels que le brome et le chlore dans la structure moléculaire des Schiff bases améliore leur adsorption sur la surface métallique. Enfin, les paramètres chimiques quantiques révèlent que l'efficacité des inhibiteurs dépend de la densité de charge des centres d'adsorption et des moments dipolaires des molécules.

8-Trois Schiff bases ont été synthétisées par **Serpil Şafak et al [87]** pour évaluer l'efficacité à inhiber la corrosion de l'aluminium dans une solution de HCl à 0,1 M. à savoir

(D1) : 1,5-bis[2-(2-hydroxybenzylidèneamino)phénoxy]-3-oxopentane,

(D2) : 1,5-bis[2-(5-chloro-2-hydroxybenzylidèneamino)phénoxy]-3-oxopentane

(D3) : 1,5-bis[2-(5-bromo-2-hydroxybenzylidèneamino)phénoxy]-3-oxopentane



D1: R=H
D2: R=Cl
D3: R=Br

L'étude a été réalisée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique, des courbes de polarisation (Tafel) et de la microscopie électronique à balayage

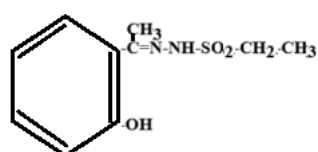
Les résultats des tests électrochimiques ont révélé que ces composés agissent comme inhibiteurs cathodiques, avec une efficacité décroissante dans l'ordre : D3 > D2 > D1. L'adsorption des molécules sur la surface de l'aluminium suit l'isotherme de Temkin, et les calculs quantiques ont permis de mieux comprendre les raisons de l'efficacité d'inhibition déterminées expérimentalement.

9-L'effet inhibiteur de certaines Schiff bases sur la corrosion de l'aluminium AA3102 dans une solution de HCl à 0,1 M a été étudié à l'aide des tests d'évolution de l'hydrogène et de la spectroscopie d'impédance électrochimique par *A. Aytac et all[88]*.

Les bases de Schiff, nommées :

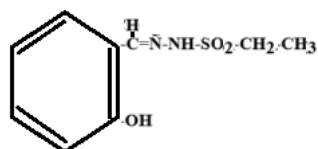
- 2-hydroxyacétophénone-éthansulfonylhydrazone,
- Salicylaldéhyde-éthansulfonylhydrazone,
- 5-bromosalicylaldéhyde-éthansulfonylhydrazone
- 5-chlorosalicylaldéhyde-éthansulfonylhydrazone,

Ont été synthétisées à partir de salicylaldéhyde et des amines correspondantes.



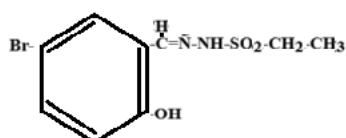
2-hydroxyacétophénone-thansulfonylhydrazone,

(A)



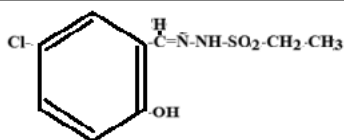
salicylaldéhyde-éthansulfonylhydrazone,

(B)



5-bromosalicylaldéhyde-thansulfonylhydrazone

(C)



5-chlorosalicylaldehyde-thiosemicarbazone

(D)

Les tests d'évolution de l'hydrogène ont montré que la résistance à la corrosion était considérablement améliorée en présence des inhibiteurs. Ces résultats ont été confirmés par les mesures d'impédance, où l'ajout des inhibiteurs a entraîné une augmentation de la résistance de polarisation et une diminution de la capacité de l'interface. Il a été suggéré que l'efficacité des inhibiteurs dépend de leur concentration et de leur structure moléculaire. Les meilleures efficacités d'inhibition ont été obtenues pour le composé **C** et **D**, selon les deux méthodes.

L'efficacité protectrices des bases de Schiff est donnée dans l'ordre suivant : **A** < **B** < **D** < **C**. Les composés **C** et **D** sont les plus efficaces, car elles possèdent des atomes électro-négatifs comme le chlore et le brome en position para sur le cycle phénolique.

Lorsqu'un phénol possède des substituants chlore et brome en position para, une molécule d'oxygène, sous forme de radical, se lie au groupe hydroxyle du noyau benzénique, formant ainsi un radical phénolique avec Cl ou Br. La résonance dans ces radicaux phénoliques adsorbés permet de stabiliser la structure du radical et d'offrir une barrière électronique contre la dissolution des atomes d'aluminium.

Le plus efficace des inhibiteurs est le **composé C**, car il possède un poids moléculaire plus élevé que le **composé D**. En plus des autres forces d'adsorption, les forces de dispersion aident à l'adsorption. Le groupe méthyle sur le **composé A** crée un **hindrance stérique**, réduisant ainsi l'adsorption de ces molécules à la surface de l'aluminium, ce qui rend le **composé A** moins efficace.

10-A. O. Aliyu et all[89] ont réalisé une étude qui porte sur l'efficacité de certaines bases de Schiff synthétisées en tant qu'inhibiteurs de corrosion, en utilisant des méthodes gravimétriques et FTIR. Les bases de Schiff, comprenant le ligand (L), le ligand de cuivre (CuL) et le ligand de fer (FL), ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'efficacité des inhibiteurs a été étudiée pour la protection de l'aluminium contre la corrosion dans des milieux acides d'acide chlorhydrique (HCl, 0,1 M) et d'acide

sulfurique (H_2SO_4 , 0,05 M), en utilisant la méthode gravimétrique. Les principaux résultats montrent que l'efficacité de l'inhibition de la corrosion augmente avec la concentration de l'inhibiteur, mais diminue avec l'élévation de la température et le temps d'immersion. Le modèle d'adsorption de Langmuir correspond le mieux aux modes d'adsorption des inhibiteurs, et l'adsorption était spontanée, endothermique, ordonnée et conforme au mécanisme d'adsorption physique. Les bases de Schiff synthétisées sont donc considérées comme des produits utiles pour l'inhibition de la corrosion de l'aluminium dans les milieux HCl et H_2SO_4 . Cependant, l'efficacité inhibitrice est meilleure dans l'acide sulfurique que dans l'acide chlorhydrique, en raison de la soutenance de la passivation.

Conclusion.I.13

En conclusion, l'étude bibliographique sur la corrosion de l'aluminium et ses mécanismes de protection met en évidence la complexité de ce phénomène, qui peut se manifester sous diverses formes selon l'environnement et les conditions auxquelles le métal est exposé. La corrosion de l'aluminium, bien qu'il forme naturellement une couche protectrice d'oxyde, peut néanmoins être accélérée par certains facteurs, notamment la présence d'ions chlorure et des variations de pH. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, et plus spécifiquement des bases de Schiff, se démarquent comme des inhibiteurs de corrosion efficaces, offrant une protection accrue à l'aluminium.

Références bibliographiques

- [1] Ph. Gimenez, J. J. Rameau, and M. C. Reboul, Experimental pH Potential Diagram of Aluminum for Sea Water, *Corrosion*, 37, 673–682, <https://doi.org/10.5006/1.3577557>, (1981).
- [2] E. Luminita Din-Stirbu, Thèse de Doctorat, Comportement à la Corrosion des Alliages d'Aluminium Utilisés dans l'Industrie Automobile pour la Fabrication de Radiateur Chauffage, Génie des Matériaux, Pitesti Roumanie, (2005).
- [3] C. Vargel, *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, elsevier ed, (2004)
- [4] M.S. Hunter, P. Vowle, Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum, *J Electrochem Soc*, 103, 482, <http://doi.org/10.1149/1.2430389> (1956).
- [5] J. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM international, davis, j. edition, (1999).
- [6] T. Ribeiro, PhD thèse, Etude Théorique et Expérimentale de l'Adsorption d'Inhibiteurs de Corrosion Respectueux de l'Environnement sur Surfaces d'Aluminium, Paris Centre, (ED388), (2013).
- [7] E. McCafferty, J. P. Wightman, Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method, *Surf and Interface Analysis*, 26, 549–564, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199807\)26:8%3C549](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199807)26:8%3C549), (1998).
- [8] H. Uchi, T. Kanno, R. S. Alwitt. «Structural Features of Crystalline Anodic Alumina Films ». *Journal of The Electrochemi Soc*, 148, B17–B23, <https://doi.org/10.1149/1.1344528>, (2001).
- [9] J. Ahn, J. W. Rabalais, Composition and Structure of the Al₂O₃0001-(1×1) Surface, *Surf Sci*, 388, 121–131, [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00383-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00383-X), (1997).
- [10] C. F. Walters, K. F. McCarty, E. A. Soares, M. A. Van Hove, The Surface Structure of Al₂O₃ Determined by Low-Energy Electron Diffraction : Aluminum Termination and

Evidence for Anomolously Large Thermal Vibrations, Surf Sci, 464 :L732–L738, [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00687-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00687-7) , (2000).

[11] J.C. Scully, The Fundamentals of Corrosion, International Series of Monographs on Materials Science and Technology, 2nd Ed. Pergamon International, Oxford, 17, (1975).

[12] M. C. Reboul, T. J. Warner, A Ten Step Mechanism for the Pitting Corrosion of Aluminium Alloy, Corrosion Reviews, 471-496, <https://doi.org/10.1515/>, (1997).

[13] E. Deltombe, M. Pourbaix, Comportement Electrochimique de l'Aluminium, Diagramme d'Equilibre Tension pH du Systeme Al-H₂O `a 25°C, Tech. Rep. 42, (1956)

[14] Y. HADJ-ALI, Thèse de doctorat, Elaboration et Caractérisation de l'Aluminium à Grains Fins, Tizi-Ouzou, (2022).

[15] A. ALIOUALI, thèse de doctorat, Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux, Batna, (2017)

[16] S. HAROUAKA, Thèse de doctorat Influence de la température et de l'agitation du liquide de refroidissement sur la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile, Skikda, (2013)

[17] L. Wang, J. Liang, H. Li, L. Cheng, and Z. Cui, Quantitative study of the corrosion evolution and stress corrosion cracking of high strength aluminum alloys in solution and thin electrolyte layer containing Cl⁻, Corr Sci, 178, 109076, <http://doi: 10.1016/j.corsci.2020.109076>, (2021).

[18] D. Damborenea, Stress corrosion cracking behaviour of 8090 Al-Li alloy at 313 K, The effect of grain structure, Corr Sci, 41, 1079-1088, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00152-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00152-8) (1999)

[19] N. ZAZI, Thèse doctorat, Influence du vieillissement et du laminage à froid sur la microstructure, associés aux propriétés mécaniques et chimiques des alliages Aluminium Magnésium, Tizi-Ouzou, (2011).

[20] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, Corr Sci, 41, 1743–1767, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00012-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00012-8) . (1999),

- [21] G. BOISIER, Thèse doctorat, nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : applications aux couches d'anodisations colmatées, Toulouse, (2008).
- [22] K. Dob, Thèse de doctorat, Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux, Skikda, (2018).
- [23] Z. Szklarska-Smialowska , Pitting corrosion of aluminum, Corros. Sci., 41, 1743–1767, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00012-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00012-8), (1999).
- [24] E. McCafferty, The electrode kinetics of pit initiation on aluminum, Corros. Sci, 37, 481–492, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)00150-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)00150-5), (1995).
- [25] P. Natishan, E. McCafferty, G. Hubler, Surface charge considerations in the pitting of ion-implanted aluminum, J. Electrochem. Soc., 135, 321–327, <http://doi.org/10.1149/1.2095608> (1988).
- [26] Z. Szklarska-Smialowska, “Pitting corrosion of aluminum,” Corrosion Science, 41, 1743–1767, [http://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00012-8](http://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00012-8), (1999).
- [27] R. Ambat, A. J. Davenport, G. M. Scamans, A. Afseth, Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium, Corros Sci, 48, 3455–3471, http://ecsd.org/site/terms_use . (2006).
- [28] X. Zhang, Y. Lv, T. Hashimoto, J.-O. Nilsson, and X. Zhou, Intergranular corrosion of AA6082 Al–Mg–Si alloy extrusion : The influence of trace Cu and grain boundary misorientation, J of All and Comp, 853, 157228, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom> (2021).
- [29] C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, Dunod, (1999).
- [30] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, and M. G. S. Ferreira, Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection, in Intermetallic Matrix Composites, Elsevier, 425–462. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-85709-346-2.00015-7> . (2018)
- [31] H. Uhlig, corrosion et protection. Ed. Dunod, 87, 231- 240. ISBN2 100-04191-6, (1970).

- [32] P.Olav Gartland, Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines, *Corr. Ocean USA*, 83, (1998).
- [33] R. Ambat, A. J. Davenport, G. M. Scamans, and A. Afseth, Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium, » *Corros Sci*, 48, 3455–3471, <http://doi:10.1016/j.corsci.2006.01.005>, (2006).
- [34] R. Ambat, E.S. Dwarakadasa, Effect of hydrogen in aluminum and aluminum alloys, review. *Bull. Mater. Sci.* 19, 103-114 <https://doi.org/10.1007/BF02744792>, (1996).
- [35] W. R. Osório, L. C. Peixoto, P. R. Goulart, and A. Garcia, Electrochemical corrosion parameters of as-cast Al–Fe alloys in a NaCl solution, *Corros Sci*, 52, 2979–2993, <http://dx.doi.org/10.1>, (2010).
- [36] X. Wu, P. Asoka-Kumar, K. G. Lynn, K. R. Hebert, Detection of Corrosion-Related Defects in Aluminum Using Positron Annihilation Spectroscopy, *Electrochem Soc*, 141, 3361–3368, <http://doi:10.1149/1.2059340> (1994)
- [37] J. Safrany, Anodisation de l'aluminium et de ses alliages, *Techniques de l'ingénieur*, (2001).
- [38] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, *Techniques de l'ingénieur*, (1990).
- [39] C. Fiaud, C. Lemaître, N. Peberé, Inhibiteurs de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, *Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle), Mécanique et ingénierie des Matériaux*, Lavoisier, Hermès Sci Pub Paris, 245-266. (2002).
- [40] ISO 8044, corrosion des métaux et alliages. Termes principaux et définition », Norme internationale, numéro de référence ISO 8044, Genève, Suisse. (2000).
- [41] : S. Audisio, G. Béranger, F. Derrien, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment*, PPUR Presses polytechniques, 213-223, (2010).
- [42] M. Heniquez Gonzalez, Thèse de doctorat. Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂ Toulouse. (2011).

- [43] F. Constantin. Thèse de doctorat, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Lyon. (2011).
- [44] E. Hamer Norman, Scope and importance of inhibitor technology , Corrosion, NACE, 28 41, (1973)
- [45] S. Zamfir, R. Vidu, V.Brînzoi, Corrosion of Metallic Materials, Didactic and Pedagogical Publishing, RA Bucharest, 230, 973-30-2928-9, <https://doi.org/10.5772/57418>, (1994).
- [46] B E. Brycki, L H. Kowalczyk, A. Szulc. Olga. « Corrosion inhibitors, principles and recent applications, 3, 33, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72943>, (2018).
- [47] E. Schaschl. « Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. », In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, Nat Assoc Corros Eng, 28-41, <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-021-00547-0> .
- [48] A .Y. El-Etre, « Inhibition of aluminum corrosion using Opuntia extract » Corros. Sci. 45, 2485–2495, [http://doi:10.1016/S0010-938X\(03\)00066-0](http://doi:10.1016/S0010-938X(03)00066-0), (2003).
- [49] M. G. Alvarez, P. Lapitz, S.A. Fernández, J.R. Galvele, Passivity breakdown and stress corrosion cracking of α -brass in sodium nitrite solutions , Corros. Sci. 47, 1643, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.08.020>, (2005).
- [50] S Kharef, Thèse de doctorat, Etude du comportement à la corrosion d'un alliage de nickel dans un milieu chloruré : effet de quelques inhibiteurs organiques, Skikda, (2017).
- [51] AEK. Khadraoui, Thèse de doctorat, Etude du pouvoir bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétales vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier, Blida, (2014).
- [52] H. Marmi, Thèse de doctorat, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, Biskra, (2017)
- [53] D. Welid, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation de nouveaux composés bases de Schiff polyphénoliques et tétradentates à pont soufré et évaluation de leur pouvoir antioxydant, M'sila, (2024).

- [54] P. Bommersbach, Thèse de doctorat, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, Lyon, (2005).
- [55] F. Kaoua, A. Gaid, H. Ait-Amar, A .Tazairt, Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur différents types d'argile kaolinitique, Bul Soci chim France, 4, 581- 588, (1987).
- [56] N. Sedira, Thèse de doctorat, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Souk Ahras, (2013).
- [57] N. Ishikawa, Y. Chimi, O. Michikami, Y. Ohta, K. Ohhara, M. Lang, R, Neumann, Study of structural change in CeO₂ irradiated with high-energy ions by means of X-ray diffraction measurement, 266, 3033-3036, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.03.159>, (2008).
- [58] M. Sahin, S. Bilgic, H. Yilmaz, The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums. Appl Surf Sci, 195, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00783-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00783-8), (2002).
- [59] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, Musiani, Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. II. Impedance investigation, M. J. App. Electrochem, 18, 384–393, <https://doi.org/10.1007/BF01093752>, (1988).
- [60] G. Annadurai, L.Y. Ling, and J.F Lee, « Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis » J Coll and Inter Scie, 36–42, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.002> (2008)
- [61] Y. Bentahar, Thèse de doctorat, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Nice-Sophia Antipolis , (2016).
- [62] C. BOULECHFAR, Thèse de doctorat, Synthèse, caractérisation et étude théorique de nouveaux complexes à base des métaux de transition, Skikda, (2022).
- [63] H. Hamani, Thèse de doctorat, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, Setif, (2015).

- [64] R. Vadivel, R Jayakumar, Promising Antibacterial Activity of Simple Schiff Bases. » Organic & Medicinal Chem 5, 1-6. <http://dx.doi.org/10.19080/OMCIJ.2018.05.555662>, (2018).
- [65] K S. Munawar, S M. Haroon, S A. Hussain, H Raza, Schiff Bases. Multipurpose Pharmacophores with Extensive Biological Applications, Basic & applied sci. 14, 217-229, <https://doi.org/10.6000/1927-5129.2018.14.34>, (2018).
- [66] S K. Tadavi, A A. Bendre, Synthesis and characterization of a novel Schiff base of 1, 2-diaminopropane with substituted salicylaldehyde and its transition metal complexes. Single crystal structures and biological activities transition metal chemistry, J. Mol. Struct, 1152, 223-231, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.112> (2018).
- [67] S. Shaygan, Cobalt (II) complexes with Schiff base ligands derived from terephthalaldehyde and ortho-substituted anilines. Synthesis, characterization and antibacterial activity, Appl scie, 8, 1-12, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.112>, (2018).
- [68] W. Al-Zoubi, Biological Activities of Schiff Bases and their complexes. A review of recent works, I J org chem, 3, 73-95, <http://doi.10.4236/ijoc.2013.33A008> , (2013).
- [69] I P. Ejidike, P A Ajibade, Synthesis characterization and biological studies of metal (II) complexes of (3E)-3-[(2-{(E)-[1-(2, 4-dihydroxyphenyl) ethylidene] amino} ethyl) imino]-1 phenylbutan-1-one Schiff base, Molecules, 20, 9788-9802, <https://doi.org/10.3390/molecules20069788>, (2015).
- [70] G. Ibrahim, E, Chebli, M A Khan, G M Bouet, Metallic complexes from 2-furaldehyde semicarbazone and 5-methyl-(2-furaldehyde) semicarbazone, Transit. Metal Chem. 24, 294-298, <https://doi.org/10.1023/A:1006980908726>, (1999)
- [71] K. Mokhnache, A. Karbab, N. Charef, SCHIFF BASES : CLASSIFICATION AND APPLICATIONS, J. Mar Chim Heterocycl. 19, 16-22, <https://www.researchgate.net/publication/348818942>, (2020).
- [72] M .N Uddin, S. S. Ahmed, S M R. Alam, REVIEW: Biomedical applications of Schiff base metal complexes, J of Coordi Chem, 73, 3109-3149, <https://doi.org/10.1080/00958972.2020.1854745>, (2020).

- [73] F. Fenanir, Thèse de doctorat, Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules a effet thérapeutique contenant des ligands (Base de SCHIFF), Sétif, (2009).
- [74] N. Ghichi, A. Djedouani, The Crystal Structure, Hirshfeld Surface interactions, optical/Nonlinear Optical properties and evaluation of the antioxidant activity of 8-(3-chloropropanamido) quinolin-1-ium chloride: Experimental and theoretical studies, *J Mol Stru* 1271, 134014, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134014>, (2023).
- [75] L. Salmon, P Thuéry, A bis(acetylacetonato)uranium(IV) complex of the Schiff base *N,N'*-bis(3-hydroxysalicylidene)-2-methyl-1,2-propanediamine, *Chem. Com., Acta Cryst*, 762, m246-m248,, <https://doi.org/10.1107/S010827010300838>, (2003)
- [76] T. Le Borgne. E. Rivière, Syntheses, X-Ray Crystal Structures, and Magnetic Properties of Novel Linear M^IIU^IV Complexes (M=Co, Ni, Cu, Zn), *Chem Eur. J.* 8, 773. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020215\)](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020215)) (2002).
- [77] M. Asadi, Z. Asadi, N. Savaripoor, Structural investigation of oxovanadium(IV) Schiff base complexes: X-ray crystallography, electrochemistry and kinetic of thermal decomposition », *Spectrochimica Acta Part A*, 136 625-634, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.076>, (2015).
- [78] B. Naureen, G.A. Miana, KH. Shahid, Iron (III) and zinc (II) monodentate Schiff base metal complexes: Synthesis, characterisation and biological activities, *J of Mol Stru*, 1231 129946, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.129946>, (2021)
- [79] V. Tahmasebi, G. Grivani, G. Bruno, Activité Catalytique Des Complexes-Base De Schiff D'oxovanadium et de Cuivre : Synthèse, Caractérisation et Etude Electrochimique, *J. Mol. Struct.* 1123 367-374, *Electrochimica Acta*, 388 (2021) 138550. <http://10.1016.4000/handle/123456789/2675>, (2016).
- [80] R. S. Abdel Hameed, Schiff Bases as corrosion inhibitor for aluminum alloy, *Tenside Surf. Det.* 56, 209–215, <http://dx.doi.org/10.3139/113.110622>, (2019)
- [81] F. Doaa Seyam, Study the Inhibition effect of Three Newly Synthesized Schiff Base Based Cationic Surfactants on Aluminum Corrosion in 0.5 M HCl Solution, *J. Chem.* 66, 87 - 99, <https://doi.org/10.21608/ejchem.2022.134981.5942>, (2023)

- [82] H. Ashassi-Sorkhabia, B. Shabanib, B. Aligholipoura, D. Seifzadeha, The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution *Applied Surface Science* 252 4039–4047 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.148>, (2006)
- [83] R.S.Nathiya, S. Perumal, M. Moorthy, Synthesis, Characterization and Inhibition Performance of Schiff Bases for Aluminium Corrosion in 1 M H₂SO₄ Solution. *J Bio Tribo Corros* 6, 5 <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0291-z>, (2020).
- [84] A. Sharma, S. K. Arora, M. Kumar Batra, R. Khandelwal, « Corrosion inhibition and Adsorption characteristics of 3,4,5-trihydroxy-n-(3,4-dimethoxy benzylidene) benzo hydrazide schiff base on aluminium in different concentration of Hydrochloric acid environment. » *J of Sci & Tech*, 15, 175-2, <http://doi:10.52711/2349-2988.2023.00029> (2023)
- [85] U. Nazir, Z. Akhter, N.Z. Alib, F. U. Shah, Experimental and the oretical insights into the corrosion inhibition activity of novel Schiff bases for aluminum alloy in acidic medium, *RSC Adv*, 9, 36455–36470, <https://doi.10.1039/c9ra07105a>, (2019).
- [86] A. Yur, S. Ulutas, H. Dal Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, *App Surf Sci*, 253 919–925, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.026>, (2006).
- [87] S. Safak, Berrin Duran , Aysel Yurt , Gülsen Türkoglu, Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution, *Corro Sci*, 54, 251–259, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.09.026>, (2012).
- [88] A. Aytac, U. Ozmen, M. Kabasakaloglu, Investigation of some Schiff bases as acidic corrosion of alloy AA3102, *Mate Chem & Phy*, 89, 176–181 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.09.003>, (2005).
- [89] A. O. Aliyu, F. E. Awe, M. D. Faruruwa and T. E. Abawua, Synthesis of Some Schiff Bases and Investigation of their Corrosion Inhibition Efficiencies for Aluminum in Acidic Media, *Com in Phy Sci*, 8, 42-57, <https://journalcps.com/index.php/volumes>, (2022),

Chapitre II

Techniques d'étude et conditions expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre présente les différentes méthodes expérimentales utilisées dans cette étude pour caractériser le composé synthétisé et évaluer leurs propriétés électrochimiques. Les techniques de caractérisation structurale incluent la spectroscopie UV-Visible, l'Infrarouge, la RMN et la spectroscopie Raman. Pour l'analyse électrochimique, nous avons utilisé des courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'analyse de surface a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS) et microscopie électronique à balayage (MEB). Ces méthodes combinées permettent d'assurer une étude approfondie et une bonne reproductibilité des résultats.

II.2. Synthèse

II.2.1.

Réactifs

Les réactifs utilisés pour la synthèse de la base de Schiff comprennent :

- **Hydrazine hydratée** (99,99 %),
- **2-bromobenzaldéhyde**.

II.2.2. Solvants

Les solvants doivent être capables de dissoudre les substances impliquées dans la synthèse. Les solvants organiques couramment utilisés pour cette procédure incluent :

- **Éthanol absolu** ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99,85 %, PROLABO),
- **Diméthylsulfoxyde** (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, 99 %, PROLABO).

II.3. Méthodes d'études

II.3.1. Méthode électrochimique

II.3.1.1. Évolution du potentiel à circuit ouvert

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a deux objectifs principaux :

- D'une part, il permet d'obtenir une première évaluation du comportement de la surface métallique en milieu corrosif, notamment en termes de corrosion ou de formation d'une couche passive [1,2].

- D'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre un régime stationnaire, condition essentielle pour réaliser des mesures potentiodynamiques fiables.

Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence [3]. Également désigné sous les termes de "potentiel en circuit ouvert", "potentiel spontané", "potentiel d'abandon", "potentiel de repos" ou encore "potentiel libre", ce paramètre électrochimique est l'une des premières grandeurs mesurables et ne perturbe en aucune manière l'état du système étudié [4,5].

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte donné, l'interface métal/solution évolue au fil du temps, modifiant ainsi le potentiel mesuré par rapport à une électrode de référence. Ce potentiel varie progressivement jusqu'à se stabiliser à une valeur caractéristique appelée « potentiel libre ou potentiel d'abandon » [6].

Ce potentiel n'est pas une propriété intrinsèque du métal lui-même. Il dépend des conditions expérimentales, telles que la nature du milieu (pH, température, composition de l'électrolyte) ainsi que de l'état de surface du métal. Il représente un équilibre dans lequel les vitesses d'oxydation et de réduction du métal sont égales, ce qui signifie qu'il n'y a pas de courant net traversant l'interface métal/solution.

Les courbes de la figure II.1, illustrent différents scénarios d'évolution du potentiel dans le temps,

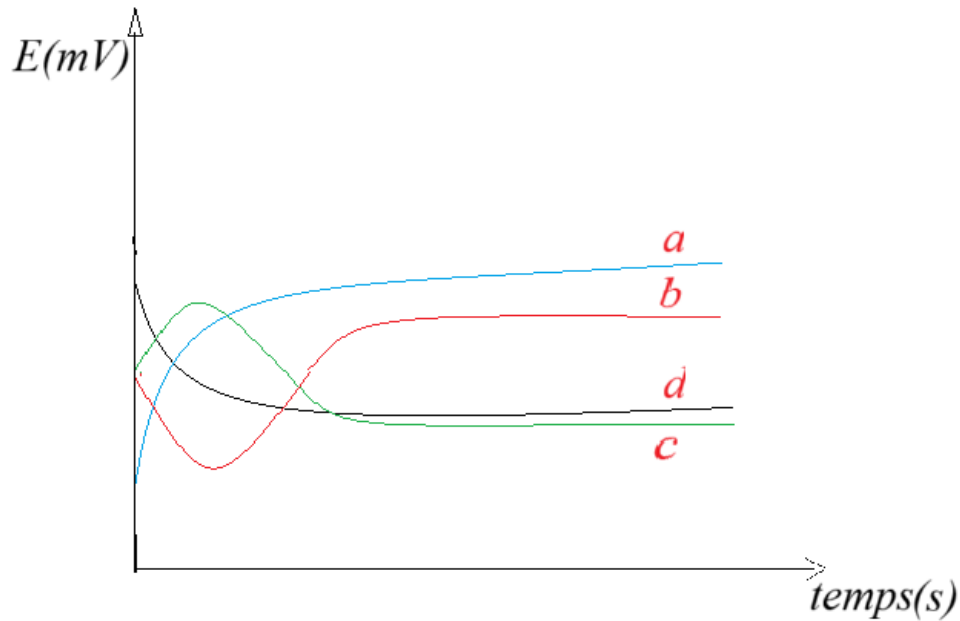


Figure .II.1. Les courbes de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps $E=f(t)$ [7]

Ces courbes fournissent des informations précieuses sur les phénomènes de corrosion ou de passivation. Voici les différentes évolutions possibles :

- ✓ Courbe a : Le potentiel augmente avec le temps. Ce cas correspond à une passivation, où une couche protectrice se forme à la surface du métal, le rendant moins susceptible à la corrosion.
- ✓ Courbe b : Le potentiel devient d'abord plus négatif, puis se stabilise à des valeurs plus positives. Ce comportement reflète une attaque initiale suivie d'une passivation, indiquant une corrosion suivie de la formation d'une couche protectrice.
- ✓ Courbe c : Le potentiel devient progressivement plus négatif. Cela indique une attaque continue du métal, sans formation de couche passive protectrice.
- ✓ Courbe d : Le potentiel devient d'abord plus noble (plus positif), puis se stabilise à des valeurs plus négatives. Cela montre que le métal se passive initialement, mais que la couche de passivation formée est instable et se détruit après un certain temps, exposant à nouveau le métal à la corrosion.

Ainsi, l'évolution du potentiel libre au cours du temps permet non seulement de suivre les phénomènes de corrosion et de passivation, mais aussi d'identifier la stabilité de la couche protectrice formée et de mieux comprendre le comportement électrochimique du matériau dans un milieu donné. Cependant cette mesure ne permet pas de déterminer les cinétiques

électrochimiques ni d'évaluer directement la vitesse de corrosion [8]. En effet, bien que ce potentiel reflète l'équilibre entre les réactions d'oxydation et de réduction à l'interface métal/solution, elle ne donne aucune information quant à la rapidité de ces réactions ou à l'intensité de la corrosion au fil du temps. Pour obtenir de telles informations, des méthodes supplémentaires, comme les courbes potentiodynamiques ou les mesures de densité de courant, sont nécessaires pour évaluer la cinétique de corrosion et déterminer la vitesse à laquelle le métal se corrode.

II.3.1.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont des outils essentiels pour étudier les propriétés électrochimiques des métaux. Elles illustrent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail, par rapport à une électrode de référence [9]. Ces courbes peuvent être tracées de deux manières principales :

1. **Méthode potentiocinétique** : On fait varier le potentiel appliqué au métal à l'aide d'un potentiostat et, pour chaque valeur du potentiel, on enregistre l'intensité du courant entre l'électrode de travail et une contre-électrode de platine. Cette méthode permet de tracer la courbe $I = f(E)$.
2. **Méthode intensiocinétique** : Ici, on fait varier l'intensité du courant entre les deux électrodes et on enregistre la variation du potentiel du métal. La courbe obtenue est alors $E = f(I)$.

Le tracé des courbes intensité-potentiel est délicat car l'état stationnaire prend souvent du temps à s'établir, surtout dans le domaine anodique. Ces courbes sont obtenues point par point, soit en maintenant la tension fixe (tracé potentiostatique), soit le courant fixe (tracé galvanostatique), afin d'obtenir respectivement une intensité ou une tension quasi-stationnaire. Le mode potentiodynamique, avec une vitesse de balayage très lente, peut également offrir des conditions quasi-stationnaires [10,11].

***Branches de Tafel**

La courbe de polarisation, tracée en échelle semi-logarithmique ($i = f(E)$), présente des portions linéaires appelées « branches de Tafel », qui correspondent aux processus de transfert de charges. Ces branches peuvent être exprimées sous la forme suivante :

- Pour la branche anodique

$$\Delta E = a_a + b_a \ln(i)$$

- Pour la branche cathodique

$$\Delta E = a_c + b_c \ln(i)$$

Où a_a et a_c sont des constantes, tandis que b_a et b_c sont les pentes des branches de Tafel.

L'extrapolation des droites obtenues dans le domaine logarithmique permet de déterminer le potentiel de corrosion, où le courant global est nul et les courants anodique et cathodique sont égaux en valeur absolue (Figure II.2). Cela permet également de calculer la densité de courant de corrosion. L'analyse des courbes intensité-potentiel fournit ainsi une grande quantité d'informations sur le comportement électrochimique d'un métal en contact avec une solution, en particulier en ce qui concerne sa capacité à se passiver ou sa tendance à subir une corrosion localisée, comme la corrosion intergranulaire ou la formation de piqûres.

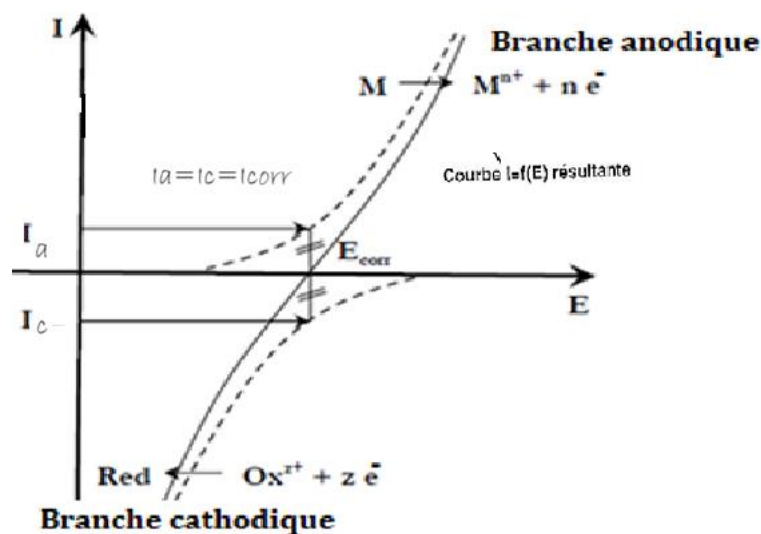


Figure .II.2. Courbe de polarisation (intensité- potentiel) $I = f(E)$.

Cependant, il est important de noter que la forme et les caractéristiques des courbes de polarisation dépendent de plusieurs facteurs, notamment l'état de surface du métal, sa structure interne, l'agitation du réactif, ainsi que la présence d'impuretés dans la solution. Ces paramètres peuvent influencer de manière significative les résultats expérimentaux, rendant parfois difficile la reproduction exacte des conditions réelles.

La détermination de la densité de courant de corrosion I_{corr} par un procédé électrochimique indirect a fait l'objet de nombreux travaux, parmi lesquels plusieurs ne présentent pas d'originalité par rapport aux premières contributions de Stern et ses collaborateurs [12]. Ces travaux ont principalement abouti à deux méthodes qui portent le nom de l'auteur. Ces méthodes sont essentiellement fondées sur la détermination du courant d'échange d'un couple redox dans le cadre de la cinétique électrochimique. Ainsi, au potentiel d'équilibre d'un système électrochimique correspond le potentiel de corrosion E_{corr} ainsi que le courant de corrosion I_{corr} .

Cependant, plusieurs défis se posent lors de la détermination de E_{corr} , notamment le fait qu'il s'agit d'un potentiel mixte, ce qui complique son interprétation par rapport à un potentiel redox classique. En effet, le potentiel de corrosion n'est pas directement associé à un seul couple redox, mais résulte de l'interaction complexe des réactions anodiques et cathodiques. Par conséquent, il est impossible de calculer de manière directe I_{corr} à partir de la seule valeur de E_{corr} .

Afin de surmonter cette difficulté, il est nécessaire d'examiner la courbe courant-tension dans la zone proche de E_{corr} , où les courants anodiques et cathodiques contribuent de manière significative au courant total. C'est dans cette région que les deux méthodes principales d'évaluation de I_{corr} trouvent leur application : la méthode d'extrapolation et la méthode locale.

La première méthode, dite « *méthode d'extrapolation* », repose sur l'estimation d' I_{corr} en prolongeant les branches de la courbe courant-tension dans les zones anodique et cathodique, jusqu'à leur intersection, ce qui permet de déterminer une valeur de I_{corr} au point de corrosion. La deuxième méthode, « *méthode locale* », consiste à déterminer directement I_{corr} à partir des courants mesurés localement à proximité du potentiel de corrosion, souvent à l'aide de méthodes numériques ou de dérivées de la loi de Tafel [13].

Les deux approches sont fondées sur la loi de Tafel, qui décrit la relation entre le courant d'une réaction électrochimique et la différence de potentiel par rapport à l'équilibre. Cette loi permet de modéliser le comportement de la densité de courant I en fonction du potentiel E , dans les régions où les courants anodiques et cathodiques dominent. Ainsi, les méthodes d'extrapolation et locale utilisent cette relation analytique pour évaluer I_{corr} en se basant sur des courbes courant-tension obtenues expérimentalement (Figure II.3).

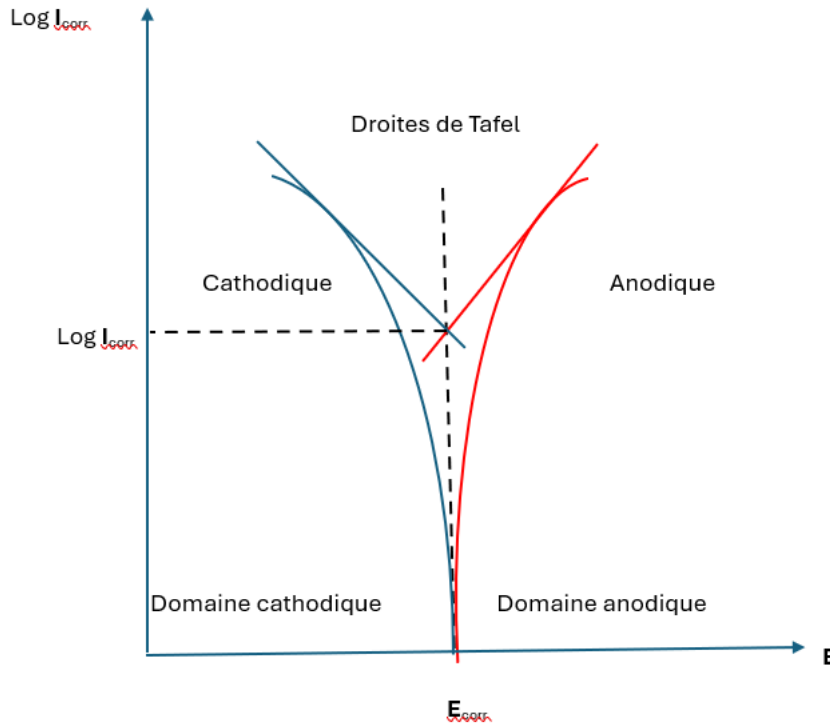


Figure II.3. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

II.3.1.3. Mesure de la résistance de polarisation (R_p)

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe de polarisation $I = f(E)$, au voisinage de E_{corr} . C'est la pente $\Delta E / \Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en (Ω / Cm^2) . Elle est définie par la formule de "Stern et Geary "[12].

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \frac{1}{I_{corr}} = \frac{k}{I_{corr}} \quad (\text{II.1})$$

β_a , β_c sont respectivement les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique, tandis que R_p est définie comme la tangente de la courbe de polarisation au potentiel de corrosion. La résistance de polarisation R_p est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion

La mesure de la résistance de polarisation consiste à tracer les courbes intensité – potentiel au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon concerné (Figure II.4), en faisant un balayage du potentiel de quelques millivolts autour du potentiel d'abandon. Au voisinage du potentiel d'abandon, on peut assimiler la courbe $i = f(E)$ à une droite [13].

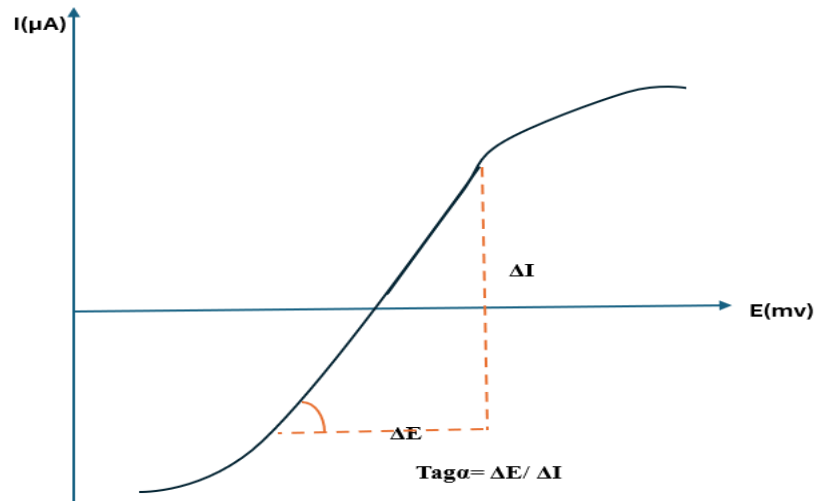


Figure.II.4. Courbe de la Résistance de Polarisation

II.3.1.4. Mesures d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non-stationnaire utilisée pour analyser les processus électrochimiques à l'interface électrode/solution [14]. Elle permet de mesurer la réponse d'un système à un signal alternatif à différentes fréquences, distinguant ainsi les différents phénomènes électrochimiques (transfert de charges, adsorption, diffusion, etc.) en fonction de leurs temps de relaxation [9]. Cela permet d'étudier en détail des processus comme la vitesse de corrosion, même en présence de couches protectrices, ainsi que l'efficacité des inhibiteurs de corrosion [15].

La SIE est également utilisée pour caractériser des phénomènes complexes, comme le transport de matière, et pour analyser les mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique. Elle est largement employée dans des domaines comme le génie électrique, l'électrochimie, la micro-électronique et l'industrie pharmaceutique. En offrant une approche dynamique, elle permet d'étudier des systèmes électrochimiques complexes et d'obtenir des informations cruciales pour des applications telles que la prévention de la corrosion et l'optimisation de dispositifs électroniques [16].

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe (Figure II.5).

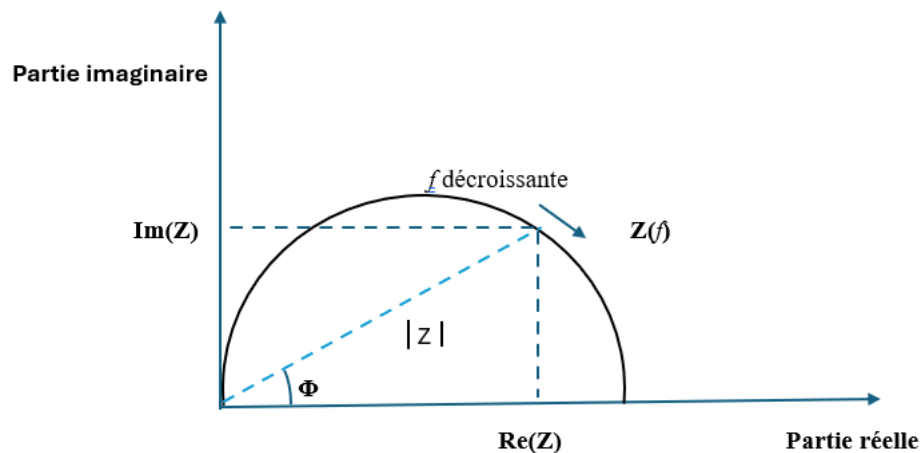


Figure II.5. Diagramme de Nyquist [17].

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples [17].

II.3.2. Méthodes d'analyses physico-chimiques

II.3.2.1 Spectroscopie infrarouge

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge sont couramment utilisées pour identifier les groupements fonctionnels présents dans un composé, ce qui permet d'élaborer une proposition structurale. Chaque type de liaison chimique présente des vibrations caractéristiques dont la fréquence est bien définie [18]. Lorsqu'un composé est exposé à un rayonnement électromagnétique dans des conditions normales de température et de pression, les atomes et groupements fonctionnels qui le composent absorbent une partie de l'énergie du rayonnement infrarouge, ce qui induit des vibrations au niveau des liaisons moléculaires. Ces vibrations peuvent être de différents types, principalement des vibrations d'élongation (étirement des liaisons) ou de déformation (changement d'angle entre les liaisons) [19].

Le spectre infrarouge correspond à des énergies de vibration des liaisons moléculaires, et ce domaine est généralement divisé en trois sous-zones en fonction de la longueur d'onde (λ) ou du nombre d'ondes (ν) :

- **Proche infrarouge** : de 0,8 à 2,5 μm (ou de 4000 à 12 500 cm^{-1}) ;
- **Moyen infrarouge** : de 2,5 à 25 μm (ou de 400 à 4000 cm^{-1}) ;
- **Lointain infrarouge** : de 25 à 1000 μm (ou de 10 à 400 cm^{-1}) [20].

Ces différentes zones permettent d'étudier des interactions moléculaires variées et de mieux comprendre la structure d'un composé en fonction des vibrations spécifiques des liaisons présentes.

II.3.2.2 Spectrophotométrie ultraviolet visible UV vis

La spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible est une technique très commune utilisée dans les laboratoires, fondée sur la capacité des molécules à absorber des radiations lumineuses à des longueurs d'onde spécifiques. Cette méthode repose sur le fait que les transitions électroniques dans la gamme de l'ultraviolet et du visible impliquent des énergies significatives, comprises entre environ 13 000 et 50 000 cm^{-1} (soit de 160 à 665 kJ/mol). Ces énergies sont de l'ordre de grandeur des énergies de liaison des molécules, ce qui signifie que les rayonnements UV-visible peuvent parfois entraîner la rupture de certaines liaisons chimiques [21,22]

Cependant, dans la plupart des cas, l'absorption de ces rayonnements entraîne des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Ces transitions sont caractéristiques de la structure électronique des molécules et permettent ainsi d'obtenir des informations cruciales sur leur composition et leurs propriétés [23,24].

II.3.2.3 Résonance magnétique nucléaire RMN

Les spectres RMN¹H des ligands et des complexes ont été enregistrés en utilisant comme solvants le diméthyle sulfoxyde (DMSO) et le chloroforme (CDCl_3), à l'aide d'un appareil Bruker à une fréquence de 300 MHz. La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode puissante d'analyse de la matière, applicable tant à l'état liquide qu'à l'état solide. Elle repose sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques, notamment ceux qui possèdent un moment magnétique, comme les protons. La RMN est considérée comme l'une

des techniques spectroscopiques les plus performantes et est la méthode privilégiée par les chimistes organiciens pour déterminer la structure des molécules.

La technique de RMN est particulièrement utile pour les éléments possédant un nombre impair de protons, tels que ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P , qui sont les plus couramment étudiés. Lorsqu'un proton absorbe de l'énergie, cela se traduit par un signal de résonance, dont l'emplacement sur l'échelle des déplacements chimiques (exprimé en ppm, partie par million) reflète l'environnement chimique spécifique du proton. Chaque zone de déplacement chimique est associée à un type de proton particulier, ce qui permet d'identifier des structures moléculaires. En outre, l'intensité relative des signaux est proportionnelle au nombre de noyaux concernés, ce qui facilite encore l'identification et l'analyse des différents groupes de protons dans la molécule [25].

II.3.2.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient sous forme de poudre, de dépôts ou massifs. Cette méthode est particulièrement courante en laboratoire pour l'analyse des matériaux inorganiques tels que les minéraux, métaux, alliages, et céramiques. Le principe de la diffraction des rayons X repose sur l'interaction entre les faisceaux de rayons X et les atomes du cristal. Ces faisceaux, produits par un tube à rayons X, sont envoyés sur l'échantillon et déviés par les atomes présents dans le cristal. Les rayons X diffractés interfèrent entre eux, créant des zones d'interférence constructive qui génèrent un signal intense dans des directions précises.

Ce signal est capté par un détecteur et est ensuite transformé en un diffractogramme, une courbe qui montre des pics distincts à des angles de diffraction spécifiques. Ces pics représentent la signature de l'arrangement atomique à l'intérieur du cristal, fournissant des informations sur la distance entre les atomes ou encore la distance entre les plans intracristallins. Grâce à ces informations, il est possible de déterminer la structure cristalline d'un matériau.

La spectroscopie de diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour analyser la structure cristalline des ligands et de leurs complexes. Elle est également particulièrement utile pour identifier les composés formés à la surface de matériaux comme,

que ce soit après immersion dans une solution sans inhibiteurs ou avec des inhibiteurs à leur concentration optimale.[16]

Les analyses par diffraction des rayons X dans ce contexte ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre D5000 avec une configuration Bragg-Bretano. L'instrument a fonctionné sous une tension de 45 kV et un courant de 30 A, utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ pour l'étude des échantillons par XRD (X-ray diffraction). Cette configuration permet une analyse détaillée de la structure cristalline et de la composition des matériaux étudiés.

II.3.2.5 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS), également appelée X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), est une technique de caractérisation de surface non destructive qui repose sur l'effet photoélectrique, découvert par Heinrich Hertz en 1887 [26] et expliqué par Albert Einstein en 1905 [27]. La technologie moderne de l'XPS a été développée dans les années 1950 par Kai Siegbahn [28], qui a reçu le prix Nobel de physique en 1981 pour ses contributions à cette méthode.

L'XPS permet d'analyser les propriétés de surface, la composition chimique et l'épaisseur des films minces présents à la surface des échantillons. Elle est particulièrement utile pour étudier une grande variété de matériaux, tels que les minéraux, métaux, polymères et biofilms [29, 30]. Cette technique permet de déterminer les éléments chimiques présents à la surface, à l'exception des éléments hydrogène (H) et hélium (He), d'analyser l'état chimique dans lequel ces éléments se trouvent et de fournir des données quantitatives sur les espèces chimiques présentes à la surface de l'échantillon [31-34].

Dans le cadre de cette étude, un rayonnement $\text{AlK}\alpha$ (1486,6 eV) est utilisé, associé à une ligne de référence de carbone C 1s à 284,4 eV, afin d'ajuster les énergies de liaison et de corriger les effets de changement d'énergie de charge dans le système Kratos Axis Ultra XPS. Grâce à une plage d'énergie de passage de 20 eV, cette configuration permet d'obtenir un spectre haute résolution, avec une résolution énergétique exceptionnelle, garantissant ainsi des mesures d'une grande précision et d'une qualité optimale

II.3.3 Analyses de surface

II.3.3.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante permettant d'observer en haute résolution les surfaces des échantillons et d'étudier l'évolution de la corrosion des matériaux. Elle repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière, ce qui permet de produire des images détaillées de la surface analysée [35]. Lorsqu'un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon, celui-ci émet des particules, notamment des électrons secondaires, qui sont ensuite détectées par des capteurs spécifiques. Ces détecteurs permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface étudiée, offrant ainsi des informations très précises sur la morphologie et les caractéristiques microstructurales des matériaux, y compris les effets de la corrosion. [16]

Une des forces de la MEB réside dans sa capacité à observer les surfaces à des échelles de résolution extrêmement fines, permettant de sélectionner les zones les plus pertinentes pour l'étude de la corrosion. L'observation détaillée des surfaces corrodées permet de suivre l'évolution des produits de corrosion et d'étudier leur répartition et leur structure. Grâce à cette technique, il est possible de mieux comprendre les mécanismes de la corrosion et d'évaluer l'impact de différents facteurs sur l'intégrité des matériaux [35].

II.4. Méthodes et conditions expérimentales

II.4.1. Matériaux d'étude

II.4.1.1. Matériau

Dans cette étude, nous avons étudié un échantillon d'aluminium 1050 (A5) de pourcentage 99.5%. Le chiffre 1 signifie la série est d'aluminium pur non allié à plus de 99% avec des traces de fer et de silicium comme impuretés. Le taux de fer et de silicium désigne le niveau de pureté dans chaque alliage de cette série

- 1 Aluminium pur (série 1000)
- 50 à 99,50% d'aluminium

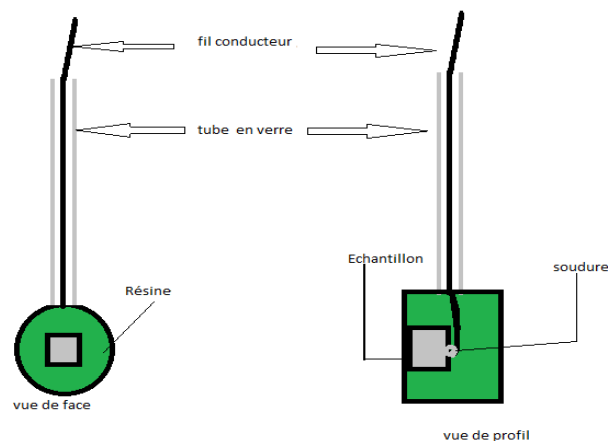
Le tableau suivant regroupe les compositions chimiques de l'aluminium 1050

Tableau. II.1. : Compositions chimiques de l'aluminium AA1050

Elément	Zn	Mg	Cu	Mn	Fr	Si	Al
Teneur%	0,070	0,05	0,05	0,05	0,4	0,25	Reste

II.4.1.2. Préparation de l'électrode de travail

L'aluminium est coupé à l'aide d'une tronçonneuse sous la forme d'un carré de surface $0,25\text{cm}^2$, puis lié à un fil conducteur et enrobé dans une résine durcissable et inerte chimiquement (Figure II.6). L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique et abandonné à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier.

**Figure II.6.** Electrode de travail

II.4.1.3. Préparation de la surface

Afin d'obtenir des résultats fiables reproductibles, l'échantillon subit avant chaque essai un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface au papier abrasif de granulométrie croissante allant de 600 jusqu'à 2400 sous un jet d'eau pour avoir une surface miroir. Le polissage est établi à l'aide d'une polisseuse et suivi d'un dégraissage à l'acétone et un rinçage à l'eau distillée puis un séchage sous un flux d'air pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillée et la surface d'échantillon avant les mesures.

II.4.2. Milieu

La solution corrosive est une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (1M), obtenu par dilution à partir de l'acide sulfurique commercial (95-98%).

Les solutions inhibitrices sont aussi préparées par ajout d'inhibiteurs à différentes concentrations à la solution corrosive

II.4.3. L'inhibiteur

Les produits utilisés sont des bases de Schiff synthétisées

Ortho-BBBH: 1,2-bis (2-bromobenzylidene) hydrazine

Para-BBBH : 1,4-bis (2-bromobenzylidene) hydrazine

BBHBH : 1,2-bis (2-bromo,4-hydroxybenzylidene) hydrazine

II.5. Montage des essais électrochimiques

Nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes figure II.7(a) :

- Une électrode de référence à l'Ag/AgCl
- Une contre-électrode en platine,
- Une électrode de travail, constituée par le matériau d'étude Al 1050

L'étude électrochimique a été réalisée dans le laboratoire de recherche à l'université de Guelma (LAIGM). La chaîne électrochimique comprend un potentiostat /galvanostat 273A EG&G PAR de la société Princeton applied research (PAR) et une unité de traitement informatique comprenant un microordinateur PC doté d'un logiciel « power suite software » permettent le calcul des paramètres électrochimiques et une cellule d'électrolyse. Le schéma de la chaîne électrochimique est donné dans la figure II.7 (b)

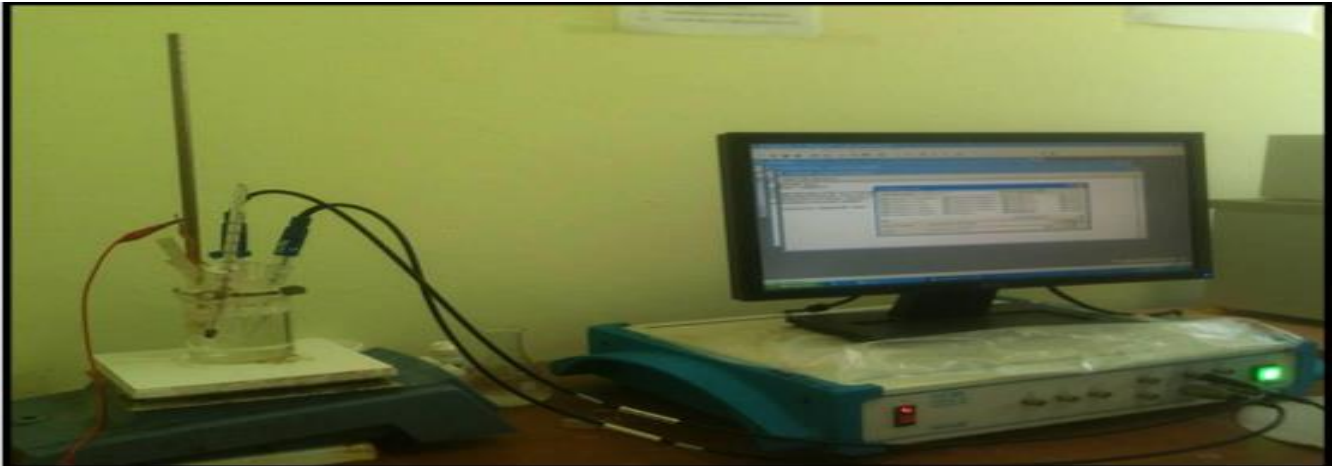


Figure. II.7. La chaîne de corrosion électrochimique

II.6. Condition d'essais électrochimique

Après 45 minutes d'immersion dans la solution corrosive (H_2SO_4 1M), un potentiel de circuit ouvert (E_{ocp}) stable a été atteint, ce qui a permis de débiter les mesures électrochimiques. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été obtenues dans une plage de potentiel allant de -800 à -450 mV/Ag/AgCl, avec une vitesse de balayage de 1mV/s. Les mesures d'impédance sont réalisées au potentiel de circuit ouvert, sur une plage de fréquences allant de 50 kHz à 10 MHz, avec une perturbation du signal de 10 mV en amplitude

Les données obtenues ont ensuite été traitées et analysées à l'aide du logiciel Ec-Lab.

II.7. Conditions d'essais spectroscopique et analytique

La morphologie de la surface de l'aluminium a été analysée à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). La pureté et la structure de l'échantillon ont été confirmées par spectroscopie FTIR, UV et ^1H NMR. Les échantillons ont été immergés pendant 24 heures dans de l'acide sulfurique à 1 M, en l'absence et en présence de la concentration optimale (600 ppm pour le ortho-BBBH et para BBBH, et 350ppm pour le BBHBH) à température ambiante. Ensuite, les échantillons ont été retirés, nettoyés à l'eau distillée et séchés à l'aide d'un souffleur d'air froid.

Pour l'analyse SEM, nous avons utilisé un microscope Tescan Vega 3 avec une tension d'accélération de 20 kV, tandis que les mesures de DRX ont été effectuées avec un instrument HITACHI S3400N. La composition chimique du film du BBBH adsorbés sur l'aluminium a été déterminée par XPS (spectromètre VSW), en utilisant la source de radiation Al K α (1486,6 eV) et en prenant l'énergie de liaison C1s (284,6 eV) comme référence.

Un spectre ^1H NMR à 270 MHz a été collecté sur un spectromètre Jeol GSX WB, utilisant le solvant CDCl₃.

Le spectre UV a été collecté sur un spectromètre Varian Cary 5000

Les spectres infrarouges du produit obtenu ont été enregistrés à l'aide du spectromètre Nicolet iS10 FT-IR, dans la plage de fréquences de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} , avec les fréquences d'absorption (ν) données en cm^{-1} .

Enfin, le spectre Raman a été enregistré sur un appareil T64000 HORIBA Jobin Yvon Raman, dans une plage de fréquences de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

II.8. Théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

La géométrie moléculaire du composé intitulé a été optimisée en utilisant les méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT) [36,37]. Avec des pourcentages variables d'échange Hartree-Fock (HF), une variété de fonctionnelles hybrides, hybrides meta-GGA et hybrides séparées par gamme ont été utilisées : M06L (0 % d'échange HF) [46], M06 (27 % d'échange HF) [38], M062X (54 % d'échange HF) [38], B3LYP (20 % d'échange HF) [39] et TPSSh (10 % d'échange HF) [40]. L'ensemble de bases de qualité triple- ζ def2-TZVPP a été utilisé en combinaison avec ces calculs [41].

Toutes les analyses computationnelles ont été effectuées à l'aide du logiciel ORCA [42] version 5.0.4, et les résultats ont été visualisés avec le logiciel Avogadro [43]. En utilisant le package programmatique Multiwfn 3.7 [44], des calculs pour l'indice condensé de Fukui [45] et le gradient de densité réduit (RDG) [46] ont été réalisés. Les résultats obtenus ont été visualisés avec le programme VMD [47]. Cependant, le calcul du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) [48] a été effectué à l'aide du package ORCA, et les résultats ont été visualisés à l'aide du programme UCSF Chimera (version 1.10.2) [49]. Des descripteurs globaux basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité conceptuelle (DFT) ont été

calculés, incluant des paramètres tels que l'énergie de l'orbital moléculaire occupé le plus élevé (HOMO), l'énergie de l'orbital moléculaire inoccupé le plus bas (LUMO), l'écart d'énergie (ΔE_{gap}), le moment dipolaire (μ), l'énergie totale (TE), l'électronégativité (χ), le potentiel chimique (π), la dureté globale (η), la mollesse globale (σ) et l'électrophilicité globale (ω) [50-55].

II.9. Conclusion

En conclusion, les méthodes expérimentales présentées dans ce chapitre offrent une approche complète et fiable pour l'analyse de la base de Schiff et de ses propriétés électrochimiques. Grâce à une combinaison de techniques structurales, électrochimiques et d'analyse de surface, nous avons pu obtenir des informations détaillées sur la composition, la stabilité et l'efficacité de ces composés. Ces méthodes, soigneusement sélectionnées, assurent une bonne reproductibilité des résultats et permettent de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans leurs interactions avec la surface de l'aluminium.

Références bibliographiques

- [1] C. MlqENDIBIDE, Thèse de doctorat, Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de PZDPM Knitrures de métaux de transition pour application mécanique, Lyon, (2003).
- [2] P. BOMMERSBACH, C. ALEMANY-DUMONT, J. P. MILLET, B. NORMAND, Formation and behaviour study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods. *Electrochimica Acta*, 51, 1076-1084 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.001>, (2005)
- [3] H. Mazille, g. Beranger, Corrosion des métaux et alliages. Mécanismes et phénomènes, Hermes ed, Traité MIM, Paris, (2002)
- [4] C.Vargel, Corrosion de l'aluminium, paris : dunod, 50,1 100- 04191-6, (1999).
- [5] I. G. Murgulescu, O.M. Radovici, Introducere în chimie fizică, Iv, Electrochimie, editura academieii române, bucurești, (1986).
- [6] S. AUDISIO, H, MAZILLE, C. SINICK, Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel, Centre d'actualisation scientifique et technique, Lyon, (1984);
- [7] T, Vișan, m electrochimie si coroziiune pentru doctoranzii elcor » , vol 1 , bucurești : Printech , 319p.isbn 973-652-587-2, (2002).
- [8] S R PECH. Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma, Thèse de doctorat, Lyon (2006);
- [9] S. Kherraf, Thèse de doctorat, Etude du comportement à la corrosion d'un alliage de nickel dans un milieu chloruré : effet de quelques inhibiteurs organiques, Skikda, (2017).
- [10] W. Neil, C. Garrard, The corrosion behaviour of aluminium-silicon carbide composites in aerated 3.5% sodium chloride, *Corr Sci*, 36, 837-851, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90174-0](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90174-0), (1994).

- [11] B. Breslin, L. P. Friery, W. M. Carrol, The electrochemical behaviour of al-zn-in and a1-znhg alloys in aqueous halide solutions, Corro Sci, 36, 85-97, [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90111-2](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90111-2), (1994).
- [12] M. Stern, A.L. Geary. Electrochemical polarization i: « a theoretical analysis of the slope of polarization curves ». J elect soc, 104, <http://doi.10.1149/1.2428496>, (1957).
- [13] H. Uhlig, Corrosion and corrosion control, john wiley & sons, inc new york, 464, 0-471-89563-6. <http://doi:10.1002/9780470277270>, (2008).
- [14] C.Gabrielli, Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances, Techniques d'ingénieur, traité analyse et caractérisation, 2210, (2002).
- [15] A Larabi, Thèse de doctorat, Etude electrochimique du comportement du poly(4-vinylpyridine)et de quelques composes organiques azotes en tant qu inhibiteurs de corrosion en acide, Tlemcen, (2015).
- [16] C. BOULECHFAR, Thèse de doctorat, Synthèse, caractérisation et étude théorique de nouveaux complexes à base des métaux de transition, en science, Skikda, (2022).
- [17] W. Berkani, Thèse de doctorat, Modélisation des spectres d'impédance électrochimique par circuits électriques équivalents. Application à la cémentation du cadmium sur électrode à disque tournant, Bejaia, (2014).
- [18]: R. J. H. Clark, R. E. Hester, Spectroscopy for Surface Science, John Wiley and Sons Ed, 26, New York, (1998).
- [19] D. Daniel, A. Lecloux, Synthesis and Characterization of Spin-Delocalized Carboxylate-Bridged Cu(I)-Cu(II)Mixed-Valence Complexes Having Only Oxygen Donor Ligands, J.Am. Chem.Soc, 120, 6810-6811. (1998).
- [20] D. Browning, Methodes spectroscopiques, Edition Masson, Paris, (1974).
- [21] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Thomson Brooks/Cole, (2007)
- [22] R. A. Rikouh, Thèse de doctorat, Synthèse et étude de l'effet anti corrosif d'une série de bases de Schiff symétrique sur acier doux, Sétif, (2020).

[23] É. Biéumont, Spectroscopie moléculaire : structures moléculaires et analyse spectrale, De Boeck Supérieur, (2008).

[24] F. Rouessac, A. Rouessac, and G. Ourisson, Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes, Dunod, (1998)

[25] P. Arnaud, Chimie Organique. Chimie Inorganique, 17^{ème} Ed, C. Dunod, (2004)

[26] H. Hertz, L'influence du rayonnement ultraviolet sur la décharge électrique, Annalen der Physik und Chemie, 267, 983-1000, <https://doi.org/10.1002/andp.18872670827>, (1887).

[27] A. Einstein, Du point de vue heuristique concernant la production et la transformation de la lumière, Annalen der Physik, 17, 132-148, <https://doi.org/10.1002/andp.19053220607>, (1905).

[28] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, Almquist and Wiksells, Uppsala (1967).

[29] A. J. Wikiel, Thèse de doctorat, Role of extracellular polymeric substances on biocorrosion initiation or inhibition, Allemagne, (2013).

[30] M. Genet, C. Dupont-Gillain, P. Rouxhet, XPS analysis of biosystems and biomaterials, Medical Applications of Colloids, 177-307, <https://doi.org/10.1002/sia.3831>, (2008).

[31] L. FAUQUIER, Thèse de doctorat, Nouvelles approches d'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) pour le développement et le contrôle des technologies FDSOI avancées, Grenoble, (2017).

[32] D. Briggs, M P. Seah, Practical Surface Analysis Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd Ed, John Wiley & Sons, (1990).

[33] V. Cushman, S. Chatterjee, G. H. Major, N. J. Smith, A. Roberts, M. R. Linford, Trends in Advanced XPS Instrumentation, Thermo Fisher Scientific Inc, 31014 (2016).

[34] J. F. Watts, J. Wolstenholme, An introduction to surface analysis by XPS and AES, John Wiley & Sons, England, (2003).

- [35] H. MARMI, Thèse de doctorat, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, BISKRA, (2017).
- [36] A.D. Becke, Density functional calculations of molecular bond energies, *J. Chem. Phys.*, 84, 4524–4529, <https://doi.org/10.1063/1.450025>, (1986).
- [37] R.J. Maurer, C. Freysoldt, A.M. Reilly, J.G. Brandenburg, O.T. Hofmann, T. Björkman, S. Lebègue, A. Tkatchenko, Advances in density-functional calculations for materials modeling, *Annu. Rev. Mater.*, 49, 1–30, <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218-010143>, (2019)
- [38] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Account.* 120 215–241, <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>, (2008).
- [39] I.Y. Zhang, J. Wu, X. Xu, Extending the reliability and applicability of B3LYP, *Chem. Commun.* 46, 3057–3070, <https://doi.org/10.1039/c000677g> (2010).
- [40] V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J. Tao, J.P. Perdew, Comparative assessment of a new nonempirical density functional: molecules and hydrogen-bonded complexes, *J. Chem. Phys.*, 119 12129–12137, <https://doi.org/10.1063/1.1626543>, (2003).
- [41] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 3297–3305, <https://doi.org/10.1039/b508541a>, (2005).
- [42] F. Neese, The ORCA program system, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2 73–78, <https://doi.org/10.1002/wcms.81>, (2012).
- [43] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, Avogadro: an advanced semantic, *J. Cheminform.* 4 17, <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>, (2012).

- [44] T. Lu, Q. Chen, Realization of conceptual density functional theory and information-theoretic approach in Multiwfn program Ed, in: S. Liu (Ed.), *Conceptual Density Functional Theory*, Wiley, 1st ed, 631–647, <https://doi.org/10.1002/9783527829941.ch31> (2022).
- [45] J.I. Seeman, K. Fukui, Frontier molecular orbital theory, and the woodward- hoffmann rules. Part II. A sleeping beauty in chemistry, *Chem. Rec.* 22 1–30, <https://doi.org/10.1002/tcr.202100300>, (2022).
- [56] D. Morales-Pumarino, J. E. Barquera-Lozada, Electron density and its reduced density gradient in the study of π π interactions, *Int. J. Quantum. Chem.* 123 e27051, <https://doi.org/10.1002/qua.27051>, (2023).
- [47] C. Wu, S. Liu, S. Zhang, Z. Yang, Molcontroller: a VMD graphical user interface featuring molecule manipulation, *J. Chem. Inf. Model.* 60 5126–5131, <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c00754>, (2020).
- [48] F. Bouhadouache, H. Allal, M. Taier, M. Damous, S. Maza, S. Bousba, A. Boussadia, E. Zouaoui, A DFT study of the adsorption of vanillin on Al(111) surfaces, *Struct. Chem.*, <https://doi.org/10.1007/s11224-023-02277-y>, (2024).
- [49] E.C. Meng, T.D. Goddard, E.F. Pettersen, G.S. Couch, Z.J. Pearson, J.H. Morris, T. E. Ferrin, UCSF ChimeraX, Tools for structure building and analysis, *Protein. Sci.* 32 e4792, <https://doi.org/10.1002/pro.4792>, (2023).
- [50] H. Allal, Y. Belhocine, E. Zouaoui, Computational study of some thiophene derivatives as aluminium corrosion inhibitors, *J. Mol. Liq.* 265, 668–678, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.099>, (2018).
- [51] B. Sakki, M.E. Said, B. Mezhoud, H. Allal, Y. Larbah, A. Kherrouba, A. Chibani, A. Bouraiou, Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of pyridinium salts derivatives for API 5L Gr.B steel in acidic media, *J. Adhes. Sci. Technol.* 36 2245–2268, <https://doi.org/10.1080/01694243.2021.2008193>, (2022).
- [52] N. Ammouchi, H. Allal, E. Zouaoui, K. Dob, D. Zouied, M. Bououdina, Extracts of *Ruta chalepensis* as green corrosion inhibitor for copper CDA 110 in 3% NaCl medium :

experimental and theoretical studies, *Anal. Bioanal. Chem.* 11, 830–850, <https://www.researchgate.net/publication/334986530>, (2019).

[53] S. Bousba, H. Allal, M. Damous, S. Maza, « Computational DFT analysis and molecular modeling on imidazole derivatives used as corrosion inhibitors for aluminum in acidic media », *Comput. Theor. Chem.* 1225 114168, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114168>, (2023).

[54] M. Damous, H. Allal, Y. Belhocine, S. Maza, H. Merazig, Quantum chemical exploration on the inhibition performance of indole and some of its derivatives against copper corrosion, *J. Mol. Liq.* 340, 117136, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117136>, (2021).

[55] H. Allal, H. Nemdili, M.A. Zerizer, B. Zouchoune, chemical descriptors, and pancreatic lipase (1LPB) inhibition by natural products: a DFT investigation and molecular docking prediction, *Struct. Chem.*, <https://doi.org/10.1007/s11224-023-02176-2>, (2023).

Chapitre III
Résultats et discussions

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous débutons notre étude expérimentale par la synthèse et la caractérisation du BBBH à l'aide de diverses méthodes physico-chimiques et spectroscopiques, telles que la spectroscopie FT-IR, UV-VIS, RAMAN, DRX et XPS. Ensuite, nous évaluons l'efficacité de ce composé en tant qu'inhibiteur de corrosion dans un milieu aqueux agressif (H_2SO_4 1 M) à température ambiante, sur un substrat d'aluminium A 1050. Pour cela, nous utilisons différentes techniques électrochimiques, incluant l'étude de l'évolution du potentiel d'abondance en fonction du temps, la détermination des courbes de Tafel, la mesure de l'évolution de la résistance de polarisation et les courbes d'impédance électrochimique.

L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique est confirmée par des analyses de surface réalisées via la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie XPS.

Enfin, une étude théorique utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory) est menée afin de valider et compléter les résultats expérimentaux obtenus.

III.2. Synthèse du BBBH

Selon Yang et al. [1], BBBH était synthétisé à partir de 2,5 mmol d'hydrazine hydrate (99,99 %) et 5 mmol de 2-bromobenzaldéhyde dans 20 mL d'éthanol. Le mélange a été agité pendant 35 minutes à température ambiante. Le produit se dépose sous forme d'une poudre jaune avec un bon rendement, celui-ci a été filtré et lavé à l'éthanol. La recristallisation donne des cristaux jaunes. La figure III.1 représente le schéma réactionnel de la synthèse.

$T_f > 260^\circ\text{C}$

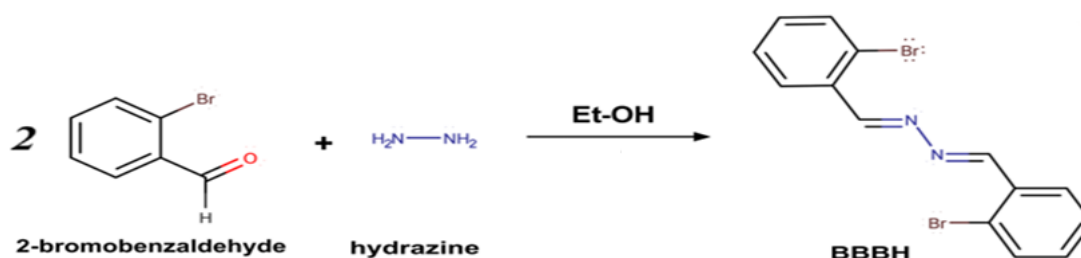


Figure. III.1. Synthèse du 1,2-bis (2-bromobenzylidène) hydrazine (BBBH)

III.3. Caractérisation des composés

Les méthodes analytiques utilisées pour l'identification de notre base de Schiff synthétisée incluent la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie (UV-VIS), la diffraction des rayons X (DRX) sur poudre, ainsi que la spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS). De plus, la résonance magnétique nucléaire RMN¹H et la spectroscopie RAMAN ont été employées pour caractériser le produit

III.3.1. Spectroscopie UV-VIS

Les spectres UV-Vis (Figure III.2) de BBBH ont été enregistrés dans du méthanol. Le ligand a montré des bandes intenses dans la région de 200 à 375 nm. Les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des cycles aromatiques ont été observées dans la région de 200 à 250 nm. Les bandes situées dans la région de 250 à 300 nm ont été attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupe C=N, tandis que celles dans la région de 325 à 375 nm ont été assignées aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ du même groupe.

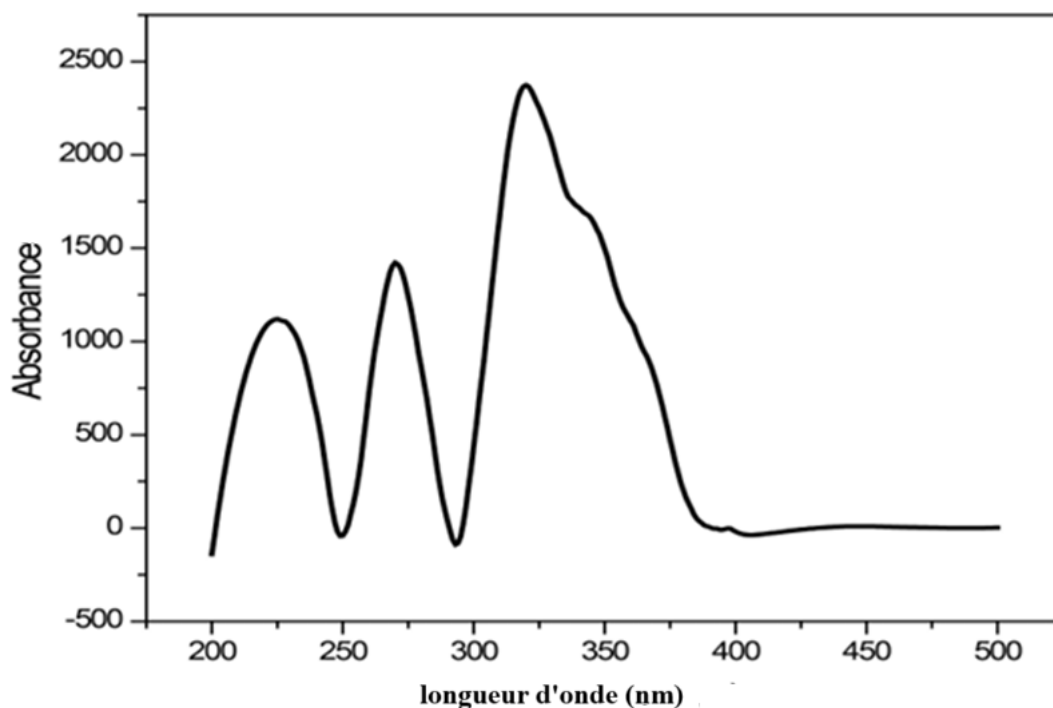


Figure. III.2. Spectre UV visible du BBBH

III.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

L'analyse spectrale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été réalisée pour caractériser les groupes fonctionnels des molécules de cristal de BBBH à l'aide de la technique du pellet KBr, dans la plage de 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , et est illustrée dans la figure III.3. Le spectre FT-IR de BBBH présente une bande très intense autour de 1665 cm^{-1} , attribuée à l'étirement de la liaison C=N [2,3]

Les vibrations d'étirement des liaisons C–C dans le cycle aromatique se manifestent dans la plage spectrale de 1326 à 1631 cm^{-1} [3] De plus, des vibrations d'étirement des liaisons C–H des noyaux aromatiques sont observées dans la région de 3289 – 3290 cm^{-1} . [4]

L'étirement de la liaison C–Br se distingue par une forte absorption à 668 cm^{-1} résultat qui est en accord avec les données de la littérature, où le mode d'étirement C–Br est généralement rapporté dans la plage de 660 – 560 cm^{-1} [5]

Les bandes observées autour de 1461 cm^{-1} et 1036 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux vibrations de flexion dans le plan des groupes C–H de la base de Schiff et à la vibration de la liaison N–N.

Enfin, plusieurs bandes dans la région de 526 à 412 cm^{-1} sont liées aux vibrations de flexion dans le plan des groupes C–H, correspondant aux vibrations de bascule et de cisaillement des anneaux phényliques terminaux.

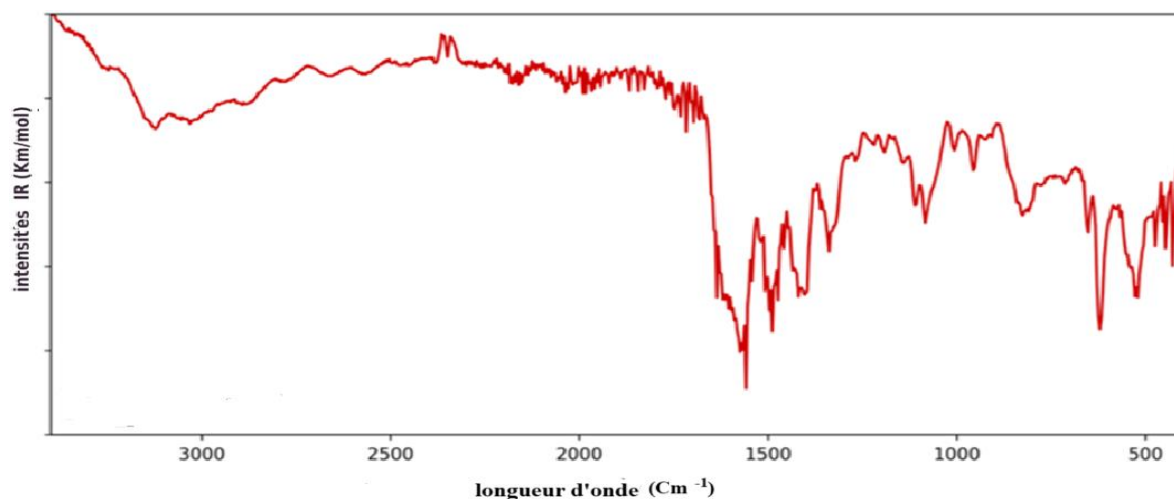


Figure.III.3. spectre IR du BBBH

III.3.3. RMN¹H :

La structure et la pureté de la base de Schiff synthétisée ont été confirmées par la spectroscopie RMN ¹H (Figure III.4.). D'après les spectres, deux doublets observés à 8,2 ppm et 7,7 ppm ainsi qu'un multiplet obtenu entre 7,3 et 8,3 ppm sont attribués aux protons aromatiques, ce qui confirme la position ortho de l'atome de brome. De plus, le pic à 9,1 ppm a été assigné au groupe azométhine caractéristique de BBBH (–HC=N).

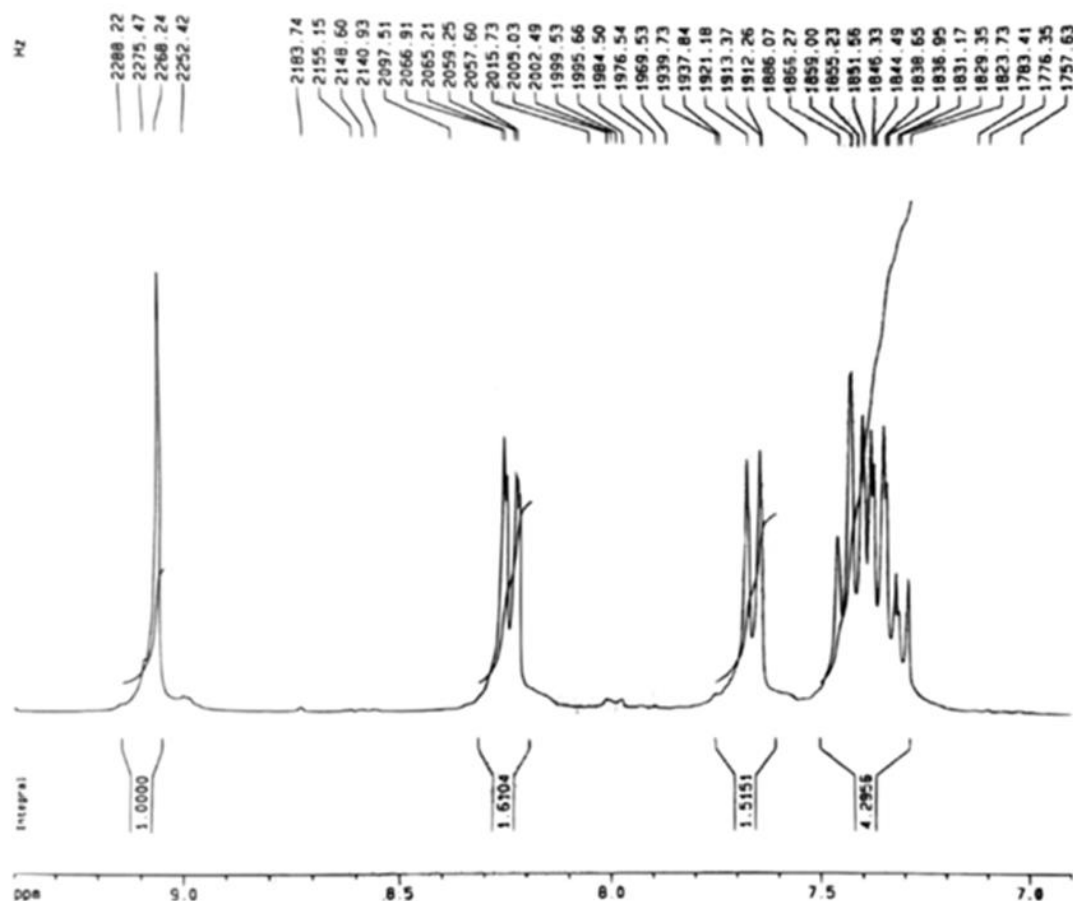


Figure.III.4. Spectre RMN ^1H du BBBH dans CDCl_3

III.3.4. Spectroscopie RAMAN

L'interprétation du spectre Raman (Figure III.5) du 1,2-Bis (2-bromobenzylidène) hydrazine (BBBH) révèle plusieurs caractéristiques vibratoires importantes. Les pics dans la plage 600-700 cm^{-1} sont associés aux vibrations de la liaison C–Br du groupe bromobenzylidène, tandis que les pics observés à 3137 cm^{-1} et 3118 cm^{-1} correspondent principalement aux vibrations d'étirement C–H dans les groupes benzylidène ou hydrazine. Un pic fort à 1402 cm^{-1} est attribué à des vibrations C–C dans les cycles aromatiques, et des vibrations d'étirement C–N sont possibles dans la plage 1000-1350 cm^{-1} . Les pics entre 1000 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} sont associés aux déformations C–H dans les cycles aromatiques, tandis que ceux autour de 1500-1600 cm^{-1} reflètent les vibrations des cycles aromatiques (mode G) et des groupes C=C dans les benzylidènes.

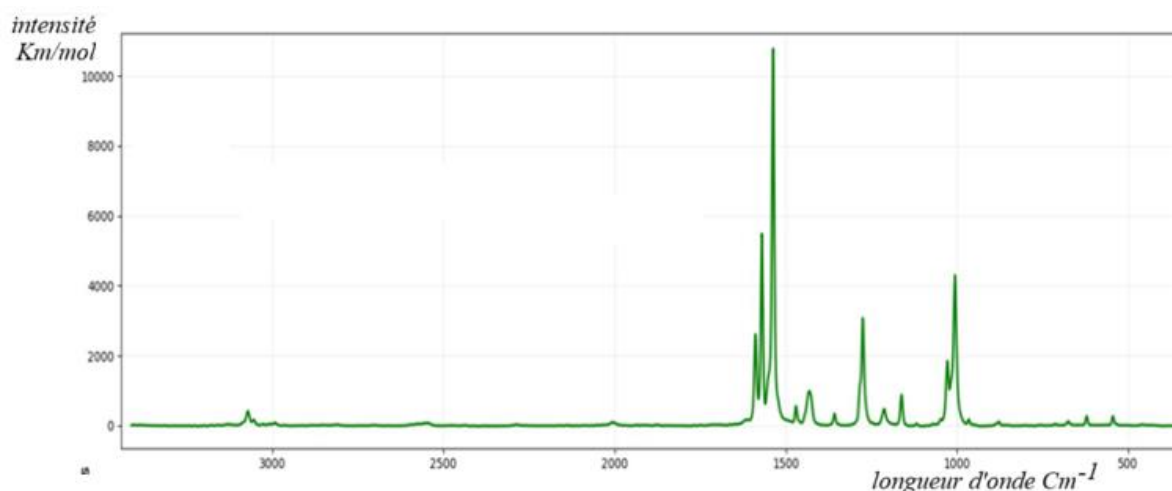


Figure.III.5. Spectre RAMAN

III.4. Etude électrochimique

III.4.1. Suivi du potentiel a circuit ouvert

Afin d'évaluer l'effet d'un inhibiteur de corrosion à différentes concentrations, une étude du potentiel en fonction du temps a été réalisée. Le graphe ci-dessous (Figure.III.6) présente l'évolution du potentiel au cours du temps pour une solution témoin ainsi que pour des solutions contenant l'inhibiteur à des concentrations allant de 300 à 600 ppm. Cette analyse permet de comparer la stabilité électrochimique et l'efficacité de l'inhibiteur selon la concentration utilisée.

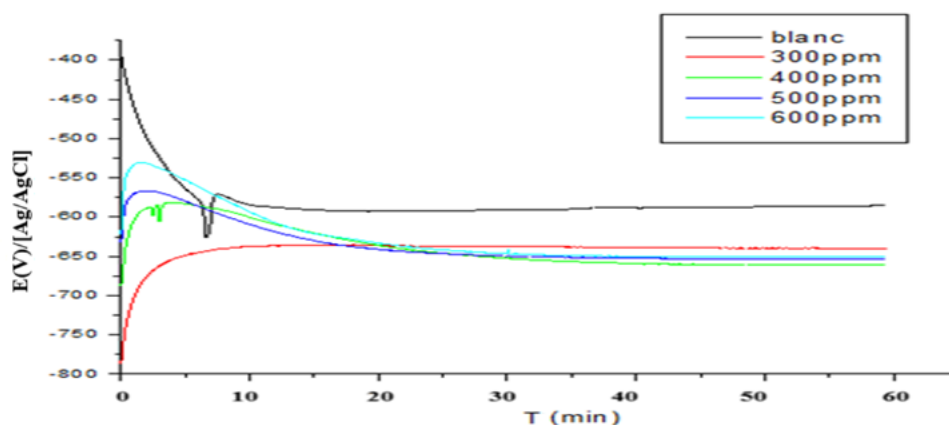


Figure.III.6. Evolution du potentiel du AA 1050 dans un milieu acide sulfurique 1M en fonction du temps en absence et en présence du BBBH à différentes concentrations

En absence d'inhibiteur, on observe une chute marquée du potentiel dès les premières minutes d'immersion, indiquant une attaque acide intense. Ce comportement est typique de l'aluminium exposé à un environnement acide fort, où la couche passive naturelle d'oxyde est rapidement détruite, laissant place à une dissolution continue du métal.

L'ajout de l'inhibiteur induit une modification significative de la réponse électrochimique :

- ✓ À 300 ppm, l'adsorption du composé commence à ralentir la réaction anodique, bien que la protection reste partielle.
- ✓ À 400 et 500 ppm, l'effet devient plus marqué, avec une stabilisation plus rapide et plus durable du potentiel, signe de la formation d'une couche protectrice efficace [6].
- ✓ À 600 ppm, une légère amélioration est encore observée, mais la proximité des courbes à 500 ppm suggère que la surface de l'aluminium est quasiment saturée en molécules inhibitrices [7].

Le 1,2-bis(2-bromobenzylidene) hydrazine agit par adsorption sur la surface métallique grâce à plusieurs sites actifs :

- ✓ Les groupes azométhines ($-\text{CH}=\text{N}-$) peuvent former des liaisons avec les sites actifs de l'aluminium via une chimisorption, créant un film barrière stable [8]
- ✓ Les atomes de brome et le squelette aromatique favorisent une adsorption plus forte par des interactions de type π et des effets inductifs, augmentant ainsi l'affinité de la molécule pour le substrat métallique [9].
- ✓ Le double noyau benzylidène confère une large surface de couverture, ce qui permet une adsorption plus dense et uniforme sur la surface métallique [6]

La présence de potentiels plus négatifs et stables en présence de l'inhibiteur est généralement interprétée comme un ralentissement de la cinétique anodique, signe que le métal est mieux protégé contre l'environnement agressif [6,10]

III.4.2. Courbe de polarisation

Les courbes de polarisation permettent d'obtenir un grand nombre de renseignements qualitatifs sur le comportement d'un métal plongé dans un milieu donné, en particulier son aptitude à la corrosion ou la passivation. La forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs (température, agitation, pH).

La densité du courant mesurée en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail, permet de tracer une courbe de polarisation qui donne des informations sur l'électrode. Le calcul de I_{corr} et $E_{(i=0)}$ est effectué par extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique vers le potentiel, le point d'intersection nous donne directement ; I_{corr} , $E_{(i=0)}$ pente de Tafel anodique et cathodique (B_a) et (B_c).

Les courbes de polarisation de l'aluminium AA1050 en milieu acide sulfurique 1M en l'absence et en présence du BBBH à différentes concentrations, sont présentées dans la figure III.7.

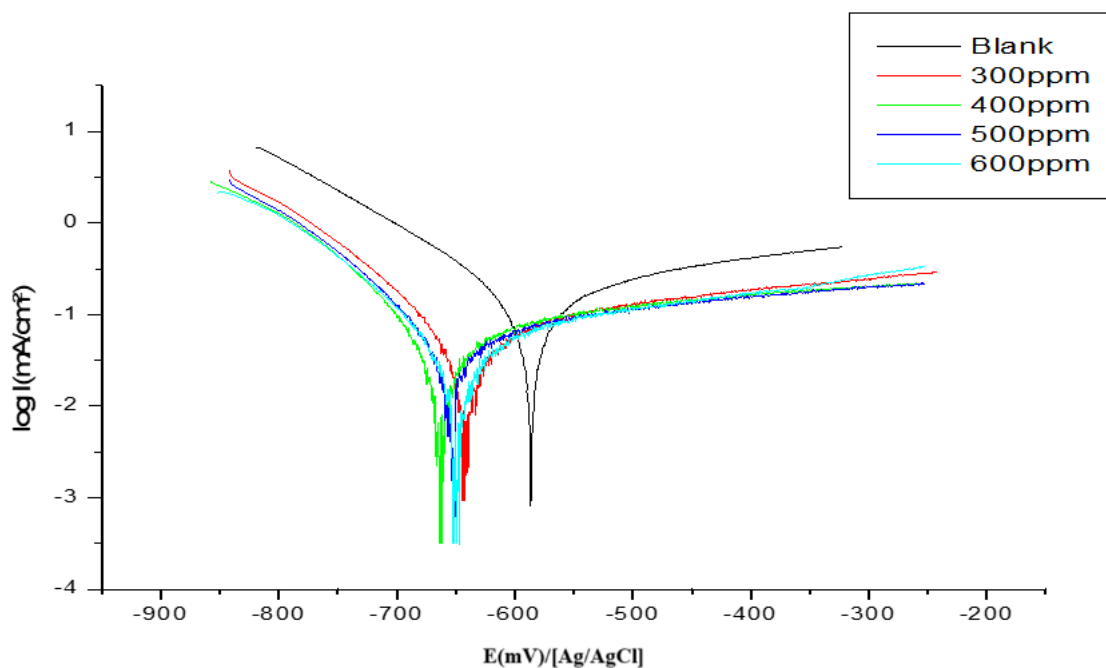


Figure.III.7. Les courbes de polarisation du AA1050 en milieu acide sulfurique 1M en absence et en présence du BBBH à différentes concentrations.

L'efficacité inhibitrice ($P(\%)$) a été calculée à partir du diagramme de Tafel en adoptant l'expression suivante [11]:

$$P(\%) = \frac{(i^{corr} - i_{corr})}{i^{corr}} \quad \text{III.1}$$

Les résultats obtenus sur l'Aluminium dans un milieu acide (H_2SO_4 1M) sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau.III.1. Paramètres électrochimiques du AA1050 dans H₂SO₄1M en absence et en présence de différentes concentrations du BBBH

	E _{corr} (mV) /Ag/AgCl	R _p (ohm.cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	B _a (mV/dec)	B _c (mV/dec)	Coef	P (%)
H ₂ SO ₄ (1M)	-586,23	221	117,223	272,8	122,1	0,997	
300 ppm	-643,775	528	42,09	251	88,6	0,989	64,09
400 ppm	-663,2	532	35,094	206	77,4	0,987	70,06
500 ppm	-652,37	582	28,77	175,3	74,3	0,986	75,45
600 ppm	-649,424	632	19,63	108,1	63,5	0,988	83,23

Les résultats du tableau III.1 mettent en évidence une efficacité remarquable de l'inhibiteur de corrosion sur l'aluminium en milieu acide, offrant ainsi une protection substantielle contre la dégradation du métal. La réduction significative du courant de corrosion (I_{corr}) passant de 117 223 μA/cm² à 19,63 μA/cm², indique une réduction drastique de la vitesse de corrosion, ce qui est un signe clair de l'efficacité de l'inhibiteur. Ce changement suggère que l'inhibiteur agit en limitant l'interaction entre l'aluminium et les espèces corrosives présentes dans la solution acide, ralentissant ainsi le processus de dégradation. Parallèlement, l'augmentation de la résistance de polarisation (R_p) de 221 Ω·cm² à 632 Ω·cm² avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur révèle que celui-ci forme une barrière protectrice à la surface de l'aluminium. Cette couche protectrice empêche l'acide d'atteindre la surface métallique [12], réduisant ainsi la vitesse de corrosion. L'efficacité de l'inhibition (P%) atteint un maximum de 83,23 % à 600 ppm, ce qui montre que l'inhibiteur devient de plus en plus efficace à mesure que sa concentration augmente, agissant ainsi comme une barrière de plus en plus impénétrable contre la corrosion. En termes de mécanisme d'action, l'inhibiteur, probablement une base Schiff, semble s'adsorber à l'interface entre le métal et la solution acide [13], formant une couche protectrice qui limite les sites actifs de corrosion sans modifier le mécanisme sous-jacent de la corrosion elle-même [14]. Enfin, le déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) de 76,97 mV vers la région cathodique, bien qu'inférieur au seuil classique de 85 mV,

suggère que l'inhibiteur adopte un comportement mixte. Cela signifie qu'il impacte à la fois les réactions anodiques (dissolution de l'aluminium) et cathodiques (réduction des ions H^+), contribuant à une réduction globale de la vitesse de corrosion [15,16]. De plus, l'adsorption de BBBH a provoqué une légère variation des pentes de Tafel anodiques (β_a) et cathodiques (β_c), ce qui confirme que BBBH contrôle les réactions aux électrodes anodiques et cathodiques [11]. Ce type de comportement est typique des inhibiteurs qui interfèrent simultanément avec les deux étapes du processus de corrosion, offrant ainsi une protection étendue et durable au métal.

L'évolution du courant de corrosion et la résistance de polarisation et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur est représentée dans la figure III.8

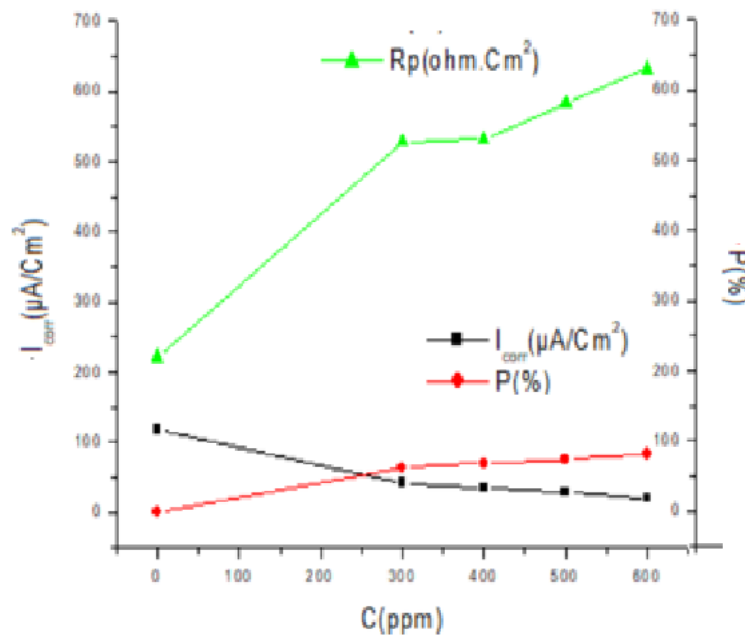


Figure.III. 8. Evolution de la densité de courant, résistance de polarisation et de l'efficacité inhibitrice du BBBH en fonction de la concentration

La résistance de polarisation augmente de manière significative avec la concentration en inhibiteur, ce qui est en accord avec la diminution de la densité de courant observée sur les courbes de polarisation. D'après les résultats obtenus, on peut en conclure que la résistance de polarisation et l'efficacité inhibitrice augmentent avec la concentration, atteignant une valeur maximale de 632 ohm.cm² pour une concentration de 600 ppm et un pourcentage d'efficacité de 83 %. Ainsi, la résistance est proportionnelle à l'efficacité inhibitrice. Par ailleurs, le

Le courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, et la valeur minimale du courant est observée à la concentration optimale, étant inversement proportionnelle à l'efficacité inhibitrice. La diminution du courant de corrosion (I_{corr}) et l'augmentation de la résistance de polarisation (R_p) résultent principalement de la réduction de l'attaque des ions SO_4^{2-} sur la surface de l'aluminium.

III.4.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

Les courbes d'impédances électrochimiques de l'Aluminium en présence et en absence du BBBH en milieu acide sont représentées dans la figure III.9.

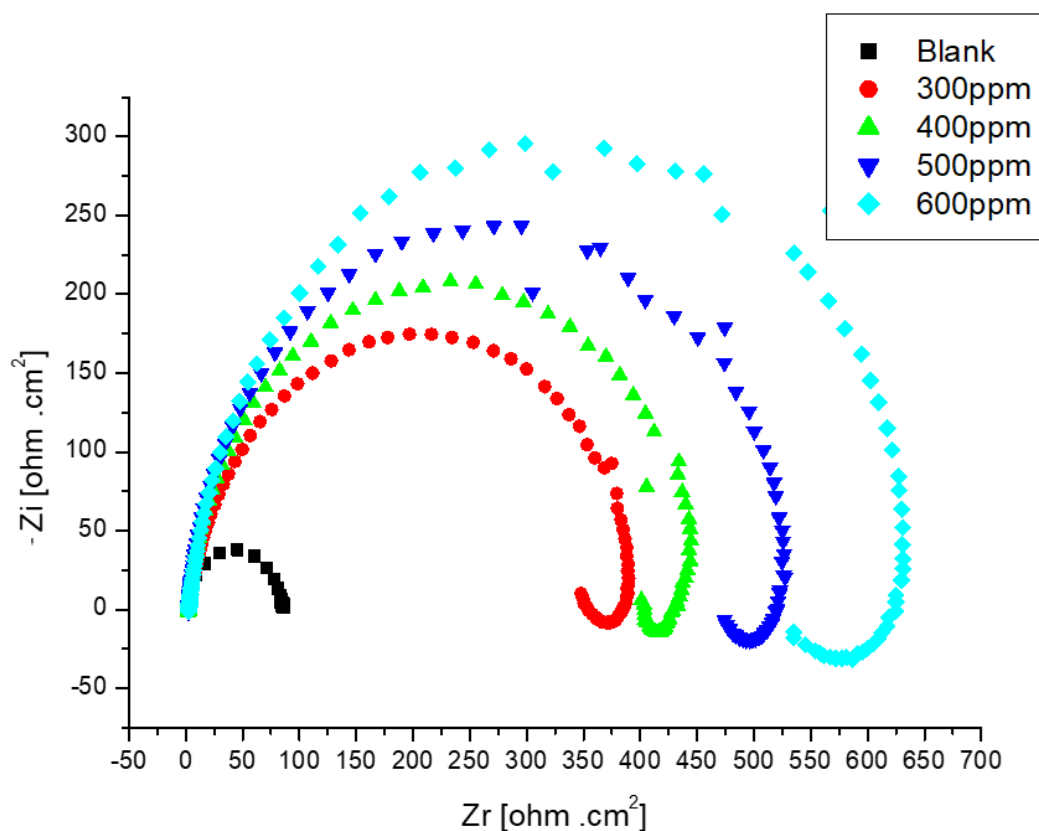


Figure.III.9. Diagrammes de Nyquist du AA1050 dans une solution H_2SO_4 à 1 M avec différentes concentrations de BBBH

Les diagrammes d'impédance obtenus en présence d'inhibiteurs présentent une seule boucle capacitive, similaire à celle observée en l'absence d'inhibiteur. Cela suggère que le processus de corrosion est contrôlé par un phénomène unique, à savoir le transfert de charge [17, 18].

Toutefois, les courbes de Nyquist obtenues ne forment pas de demi-cercles parfaits, ce qui peut être attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance interfaciale.

Il est également noté que la taille de la boucle augmente progressivement avec la concentration en inhibiteur, ce qui indique la formation d'une couche protectrice plus stable [21, 22].

III.4.4 Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par des composés organiques repose principalement sur l'adsorption de ces molécules à la surface du métal. Cette adsorption peut se manifester sous deux formes principales : l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Ces phénomènes sont influencés par plusieurs facteurs, tels que la charge du métal, la structure chimique des produits organiques et le type d'électrolyte utilisé. En particulier, l'adsorption chimique implique un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules de l'inhibiteur et les orbitales vacantes "d" de la surface du métal. Ce processus forme des liaisons de coordination. Les molécules organiques avec des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques, possédant des électrons π , sont particulièrement efficaces pour ce type de transfert d'électrons [23].

Concernant les bases de Schiff, l'inhibition de la corrosion repose également sur l'adsorption à l'interface métal/solution, réduisant ou bloquant les sites actifs où la corrosion pourrait se produire. Selon la nature des interactions entre l'inhibiteur et la surface métallique, cette adsorption peut être physique ou chimique. Pour valider ce mécanisme, plusieurs modèles d'isothermes ont été utilisés pour mieux comprendre le processus d'adsorption et l'effet de l'inhibiteur sur la surface métallique.

Dans cette étude, plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption, tels que ceux de Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich, ont été explorés pour identifier celui qui décrit le mieux l'adsorption et évaluer l'efficacité des inhibiteurs. Ces modèles permettent de sélectionner l'isotherme la plus adaptée en fonction des données expérimentales.

Les isothermes d'adsorption ont été déterminées en évaluant le taux de recouvrement de la surface métallique (Θ) en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Cette approche permet d'analyser l'efficacité de l'inhibiteur à différentes concentrations et d'étudier l'évolution de l'adsorption avec l'augmentation de la concentration. Le modèle d'isotherme le mieux adapté

est celui présentant le coefficient de corrélation R^2 le plus élevé, garantissant que les résultats obtenus sont statistiquement significatifs et reflètent fidèlement le processus d'adsorption

Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration d'inhibiteur (C_{inh}) par les équations suivantes [24] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{k} + C_{inh} \quad \text{Isotherme de Langmuir} \quad (III.3)$$

$$e^{-(2\alpha\theta)} = Kads \cdot C \quad \text{Isotherme de Temkin} \quad (III.4)$$

$$Ln\theta = LnK + \alpha LnC \quad \text{Isotherme de Freundlich} \quad (III.5)$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)e^{(-2\alpha\theta)} = K.C \quad \text{Isotherme de Frumkin} \quad (III.6)$$

Les isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin Freundlich qui sont montrés dans la figure III.10

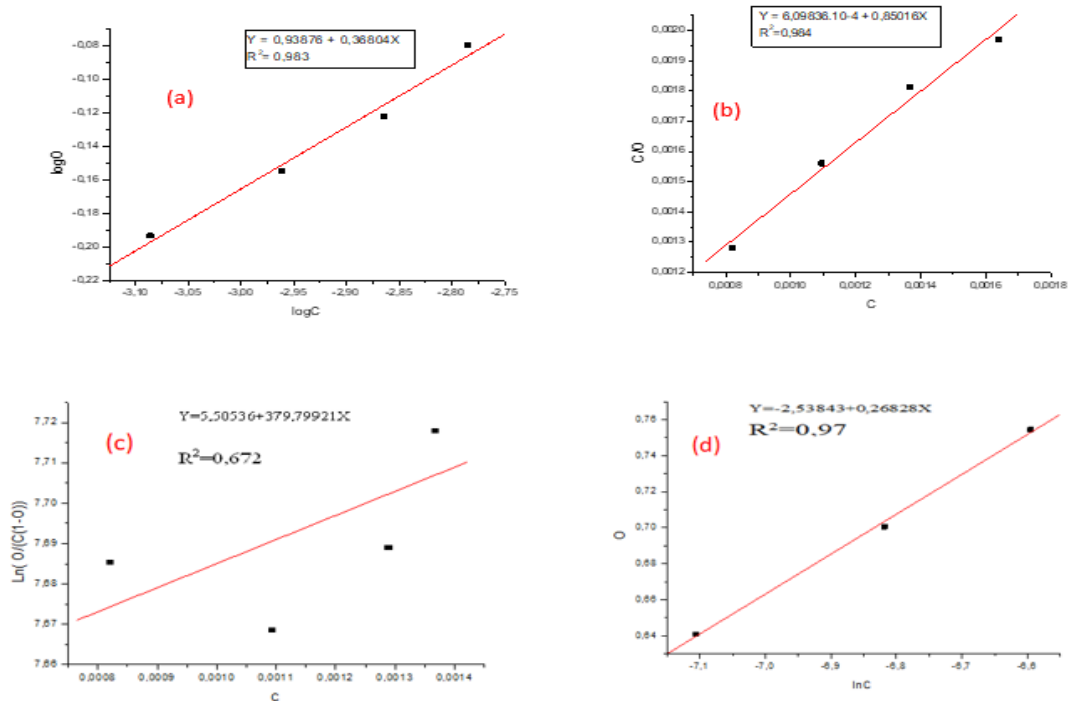


Figure. III.10. Les différents types d'isothermes d'adsorption ((a) Freundlich, (b) Langmuir, (c)Frumkin et (d) Tumkin) pour AA1050 dans 1M de H₂SO₄

Dans ce cas précis, les résultats indiquent que l'adsorption du BBBH sur la surface de l'aluminium suit l'isotherme de Langmuir, un modèle qui suppose une adsorption monomoléculaire sur des sites d'adsorption homogènes de la surface métallique. Ce modèle est particulièrement pertinent car il suggère que chaque site d'adsorption peut être occupé par une seule molécule d'inhibiteur, ce qui entraîne une couverture de la surface métallique et empêche la progression de la corrosion. Les résultats expérimentaux obtenus par l'analyse des isothermes confirment que l'inhibiteur BBBH fonctionne selon ce mécanisme, contribuant ainsi à la protection de l'aluminium contre la corrosion en bloquant efficacement les sites actifs.

La valeur de la constante d'adsorption est calculée à partir de la valeur de l'intersection de la courbe $C_{inh}/\theta = f(C_{inh})$ avec l'axe des ordonnées.

La valeur de ΔG est calculée à l'aide de l'équation suivante

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad III.6$$

R : Constante des gaz parfaits

T : Température

55,5 : Concentration de l'eau en solution ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) [25,26]

Les grandeurs thermodynamiques obtenues à partir des isothermes d'adsorption de Langmuir sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau.III.2. Valeurs de la constante d'adsorption (K_{ads}) et de l'énergie d'adsorption calculées pour l'inhibiteur de l'isotherme de Langmuir pour du AA1050

Inhibiteur	K_{ads}	ΔG_{ads}
BBBH	1639.78	- 28.27 Kj

Des valeurs élevées de K_{ads} ($> 100 \text{ M}^{-1}$) rapportées dans la littérature sont considérées comme indicatives d'un développement robuste et stable de la couche adsorbée sur la surface métallique [27,28], ce qui témoigne d'un processus spontané de l'inhibiteur.

L'adsorption sur l'aluminium est confirmée par les valeurs négatives de ΔG_{ads} , égales à $-28,27 \text{ kJ}$, ce qui indique que le processus est thermodynamiquement favorable et spontané.

Plusieurs études suggèrent que des valeurs de ΔG_{ads} proches de -20 kJ/mol ou moins négatives sont associées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal (physisorption), tandis que des valeurs proches de -40 kJ/mol ou plus négatives reflètent un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique, formant ainsi des liaisons covalentes (chemisorption) [29,30].

Dans notre cas, les valeurs de ΔG_{ads} pour le composé testé varient entre -20 kJ/mol et -40 kJ/mol , ce qui suggère que l'inhibiteur s'adsorbe à la surface métallique par des interactions physiques et chimiques simultanées. Ainsi, l'adsorption de l'inhibiteur BBBH résulte d'une compétition entre ces deux mécanismes [31,32].

III.5 caractérisations de surface

III.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse MEB a été réalisée pour étudier la morphologie de surface de l'aluminium. Un microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour examiner les morphologies de surface et les microstructures des échantillons d'aluminium, à la fois non traités et inhibés, dans un milieu acide contenant 1 M de H_2SO_4 . Les figures III.11 (a) et III.11 (b) montrent les micrographies MEB des échantillons d'aluminium avec et sans BBBH,

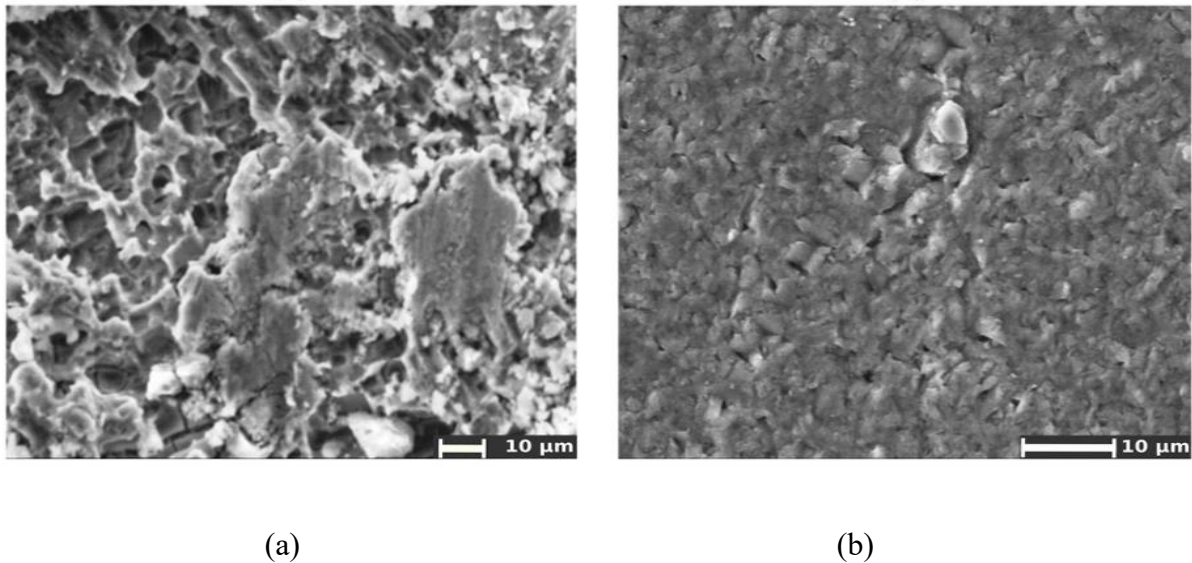


Figure.III.11. Images MEB de la surface du AA1050 avant (a) et après 24h d'immersion dans H_2SO_4 à 1M sans (b) et avec addition de 600 ppm de l'inhibiteur.

La figure à gauche montre la surface du métal immergée dans une solution de H_2SO_4 à 1 mol/L pendant 24 h, qui a été sévèrement endommagée (a). La surface est irrégulière et poreuse, des produits de corrosion se forment en raison de la dissolution du métal après l'attaque, c'est-à-dire qu'une réorganisation des produits de corrosion poreux en îlots est observée. La porosité permet la diffusion continue des ions agressifs et la poursuite de la corrosion du métal.

Cependant, en présence de l'inhibiteur la figure (b), les dommages à la surface de l'aluminium sont clairement réduits. On observe que les frontières entre les produits de corrosion ne sont plus visibles, et le nombre et le diamètre des trous ont diminué. Cette observation prouve clairement que notre base de Schiff possède une bonne capacité inhibitrice sur la surface de l'aluminium. Le BBBH peut former un film protecteur adsorbé sur les surfaces métalliques, réduisant ainsi le contact entre la surface et les solutions agressives.

III.5.2 Études de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un outil efficace pour obtenir des informations sur les paramètres microstructuraux de manière non destructive. Le diagramme de diffraction représente ainsi la signature légitime de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange. La figure III.12 présente les spectres de diffraction des rayons X du BBBH, et l'aluminium corrodé et inhibé.

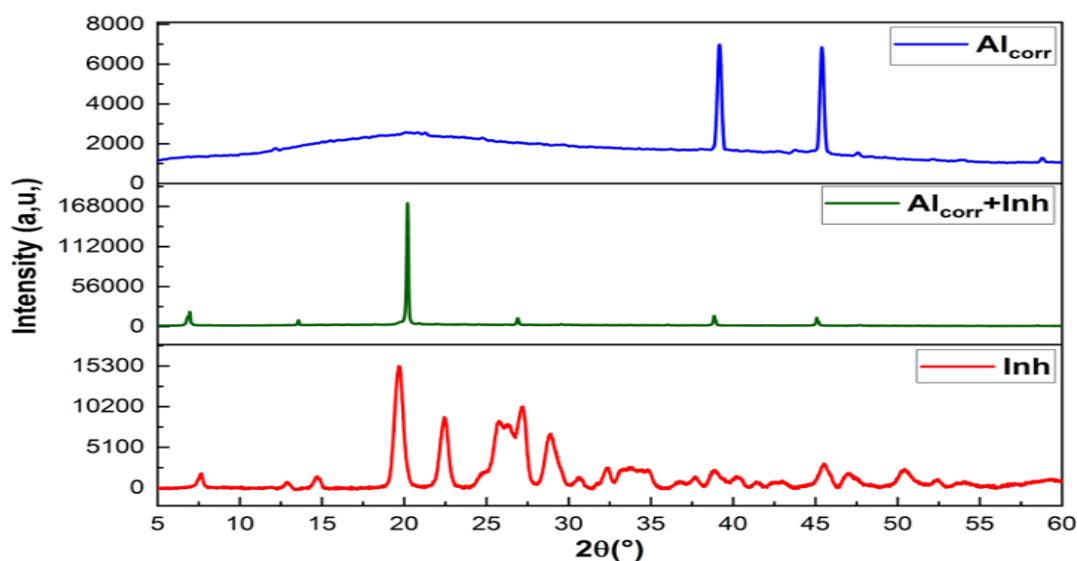


Figure.III.12. Comparaison entre le diagramme de diffraction des rayons X (XRD) du AA1050 après immersion dans une solution de 1 M H₂SO₄, de la poudre de BBBH du AA1050 corrodé contenant l'inhibiteur.

Dans la figure III.12, en l'absence d'inhibiteur, les pics à $2\theta = 39,03^\circ$, $45,43^\circ$, $47,58^\circ$ et $58,84^\circ$ correspondent aux pics caractéristiques de l'aluminium corrodé (noté Al_corr), indiquant la présence de structures cristallines spécifiques à l'aluminium dans son état corrodé.

En revanche, après traitement avec l'inhibiteur, quatre nouveaux pics apparaissent à $2\theta = 6,97^\circ$, $13,59^\circ$, $20,22^\circ$ et $26,92^\circ$. L'apparition de ces nouveaux pics suggère l'influence de l'inhibiteur sur la surface de l'aluminium, ce qui peut être interprété comme une preuve de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique. Ces nouveaux pics indiquent une modification de la structure cristalline de l'aluminium en raison de la formation de complexes entre l'inhibiteur et la surface métallique, ce qui suggère que l'inhibiteur interagit efficacement avec l'aluminium.

Cette observation confirme la coordination de l'inhibiteur avec l'aluminium, renforçant ainsi l'idée que l'inhibiteur forme un film protecteur adsorbé sur la surface métallique, réduisant ainsi la corrosion de l'aluminium. Ces résultats sont importants car ils fournissent une

compréhension approfondie du mécanisme d'action de l'inhibiteur, en particulier de la façon dont il modifie la structure de la surface métallique pour réduire la corrosion.

III.5.3. Spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS)

Les mesures XPS ont été effectuées sur le 1,2-bis(2-bromobenzylidène) l'hydrazine pure et de l'aluminium traité avec 600 ppm de BBBH à 298 K après une immersion de 24 heures dans de l' H_2SO_4 1 M.

Les spectres XPS de C1s et N1s de BBBH pure ainsi que de C1s, N1s, S2p, O1s et Al2p de la surface d'aluminium traitée avec BBBH ont été obtenus.

Une technique de déconvolution a été utilisée sur tous les spectres XPS pour révéler les formes complexes des espèces pertinentes. Les figures III.13(a) et III.13(b) montrent les trois pics déconvolués dans le spectre C1s.

Le premier se situe à 284,48 eV pour le BBBH pur (Figure III.13 (a)) et à 284,44 eV pour l'aluminium traité au BBBH (Figure III.13 (b)), ce qui est dû à la présence de $-\text{C}=\text{C}/-\text{C}-\text{C}$ dans l'anneau aromatique [33]. La deuxième contribution se situe à 285,78 eV et 284,75 eV pour le BBBH pure et l'aluminium traité au BBBH, respectivement, confirmant les liaisons carbone-azote (C-N/C=N) et carbone-soufre (C-S). Cependant, les pics à 288,44 eV et 288,62 eV indiquent différentes intensités de $\text{C}=\text{N}^+$ [34].

Tous ces pics avec des intensités variables indiquent l'adsorption des molécules de BBBH sur l'aluminium. La déconvolution du spectre O1s de l'aluminium traité au BBBH (Figure III.13(c)) fait apparaître trois pics : SO_4^{2-} à 527,82 eV [30], (Al_2O_3) avec une énergie de liaison de 533,54 eV et l'oxygène dans l'eau adsorbée explique le pic à 533,47 eV [35].

La figure III. 13 (d) montre la déconvolution du spectre N1s de BBBH pur, où l'on observe un pic à 399,17 eV, qui peut être attribué à la liaison double C=N [36]. Cependant, le spectre N1s à haute résolution de l'aluminium traité avec BBBH montre deux pics : à une énergie de liaison de 399,87 eV, correspondant à (structure =N) [37], et un autre à 401,89 eV, correspondant à la liaison N-Al [38], comme illustré dans la figure III.13 (e). Ce résultat indique la coopération de l'azote avec la surface de l'aluminium après adsorption, ce qui suggère que BBBH est bien adsorbé à la surface de l'Al.

La figure III.13(f) présente le spectre XPS S2p à haute résolution de l'aluminium après immersion dans la solution de suppression, montrant un signal unique correspondant aux doublets 2p_{3/2} et 2p_{1/2}, avec des énergies de liaison de 168,74 eV et 169,95 eV, respectivement, ce qui est attribué aux ions sulfate SO₄²⁻.

Enfin, le spectre Al2p obtenu à l'interface (Figure III.13 (g)) peut être résolu en trois pics distincts la liaison Al-Br à 73,74 eV, l'alumine (Al₂O₃) à 74,69 eV, et la liaison Al-OH à 75,14 eV [38].

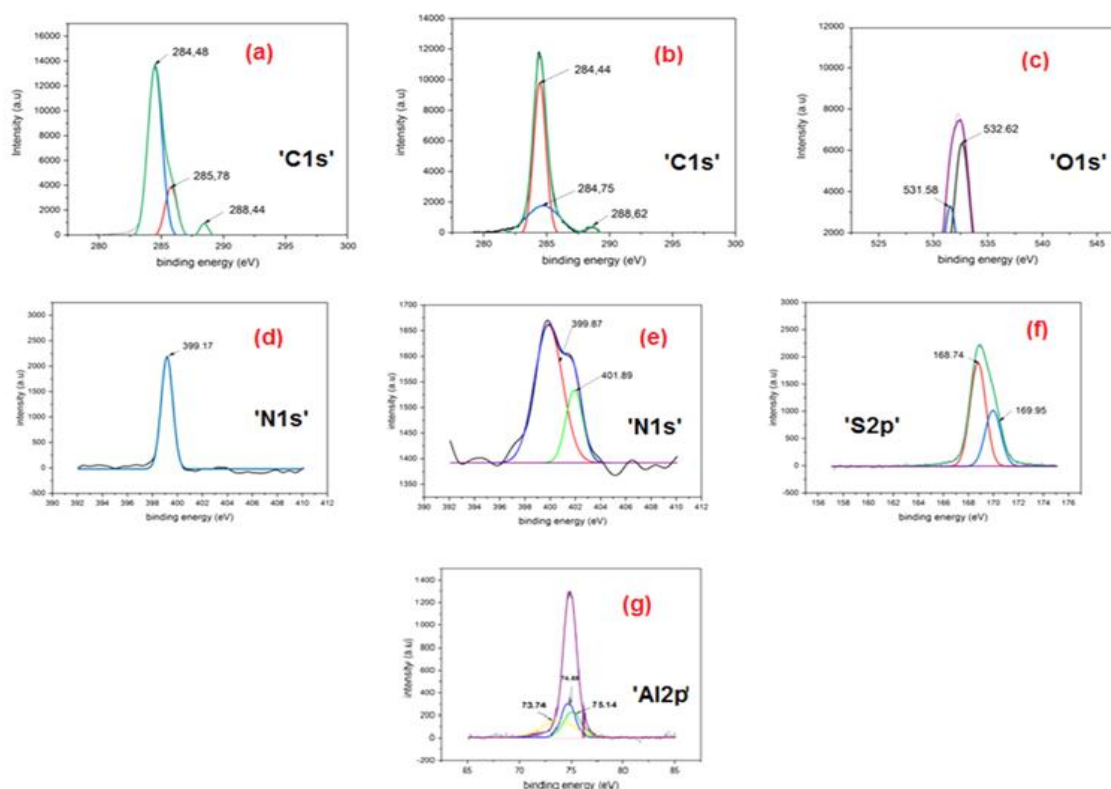


Figure. III.13. Profils déconvolués en XPS du BBBH pur (a) C1s, (d) N1s et du AA1050 traité au BBBH (b) C1s, (c) O1s, (e) N1s, (f) S2p et (g) Al2p..

*XPS Survey (spectres généraux)

Afin d'explorer la composition chimique de l'aluminium traité avec BBBH, des investigations XPS ont été menées pour obtenir des données de composition semi-quantitatives.

La figure III.14 montre un spectre général XPS, qui met clairement en évidence la présence d'oxygène (O), de carbone (C), d'aluminium (Al), d'azote (N), de soufre (S) et de brome (Br). La présence des pics de O et S peut être attribuée à la présence généralisée de H₂SO₄ dans

l'environnement. L'enquête XPS confirme ainsi la présence d'une couche protectrice de BBBH à la surface de l'aluminium.

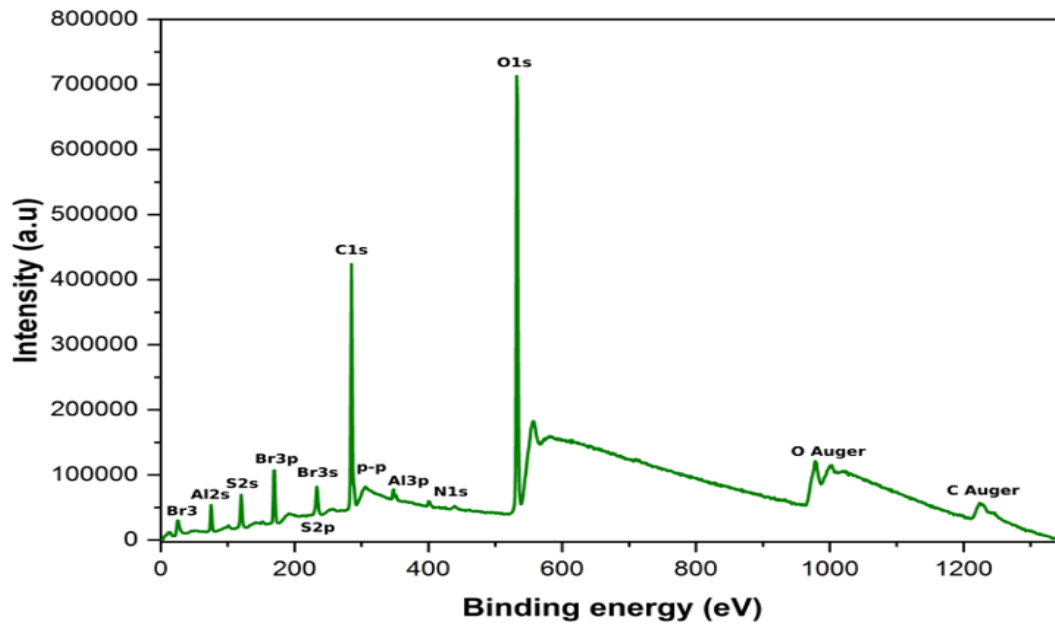


Figure. III.14. Spectres XPS généraux (survey) du AA1050 inhibé par BBBH

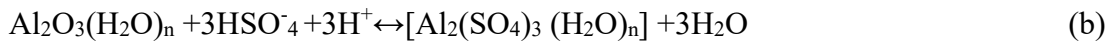
III.6. Mécanismes de corrosion de l'aluminium

Lorsque l'aluminium entre en contact avec l'oxygène et l'eau, il réagit naturellement pour former de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . De nombreux chercheurs ont proposé un mécanisme pour la corrosion de l'aluminium dans des solutions acides diluées, similaire à la corrosion du fer [39]. Bien que la surface de l'aluminium soit dépourvue d'oxydes, il existe encore un débat sur le processus par lequel la corrosion du métal se dissout dans des environnements acides et alcalins [41,42].

Étant donné que les réactions anodiques et cathodiques se produisent simultanément à la surface du métal, cela entraîne la création d'un métal chargé, et les vitesses d'oxydation et de réduction sont égales [14]. La réaction (a) montre que, sur la surface de l'aluminium, une pellicule protectrice d'oxyde se forme dans les zones anodiques.



Lorsque $[Al_2O_3(H_2O)_n]$ est produit, il peut être éliminé par l'action de l'acide sulfurique dilué sur la couche d'oxyde d'aluminium hydraté, avec les anions bisulfate comme suit.



Ce complexe est soluble dans un milieu acide et, par conséquent, il est désorbé de la surface, exposant des sites actifs libres qui peuvent être réattachés par les anions HSO_4^- ou SO_4^{2-} .

Il est plus plausible que les réactions cathodiques se produisent aux frontières des grains métalliques ainsi que celles séparant les zones anodiques elles-mêmes, étant donné que la surface de l'aluminium est recouverte d'oxydes, qui présentent souvent des caractéristiques diélectriques différentes. De cette manière, à mesure que les protons issus de la dissociation de l'acide pénètrent dans les zones cathodiques, ils sont réduits, ce qui entraîne la libération d'hydrogène (réaction (c)) et la consommation des électrons libres (zone anodique) lors de l'oxydation [39].



La figure III.15 résume le mécanisme de la corrosion de l'aluminium dans l'acide sulfurique

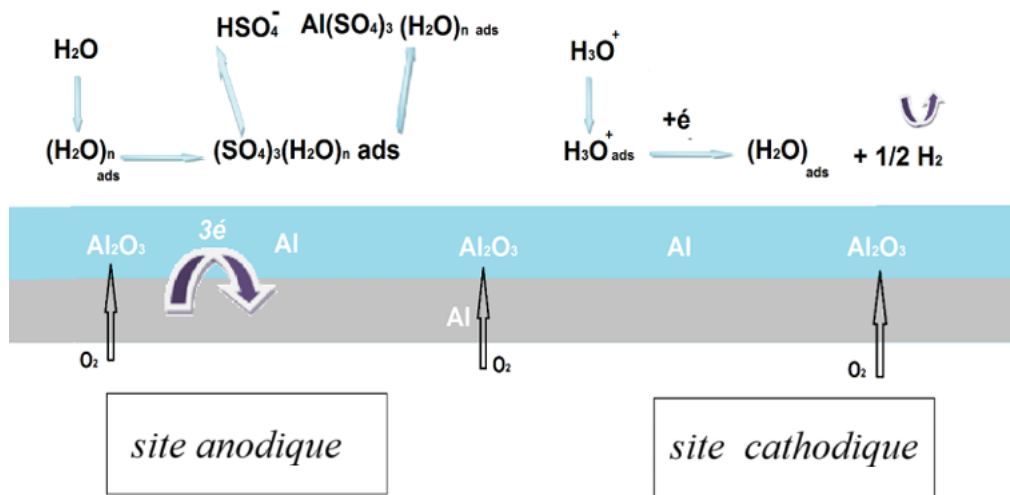


Figure.III.15. Le mécanisme de la corrosion de l'aluminium dans l'acide sulfurique

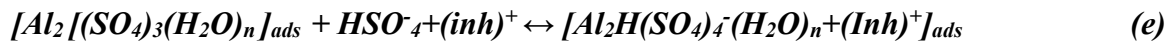
III.7. Mécanismes d'inhibition de la corrosion de l'aluminium

L'efficacité inhibitrice contre la corrosion de l'aluminium dans une solution aqueuse de H_2SO_4 . Cette étude démontre l'implication à la fois des interactions chimiques et physiques dans le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur BBBH à la surface de l'aluminium. Les

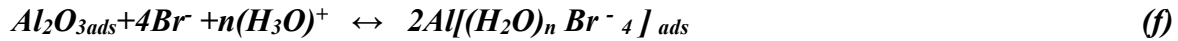
composants présents dans la solution et la structure moléculaire ont un impact, comme l'ont confirmé les études théoriques et expérimentales. Dans un milieu de H₂SO₄, des versions protonées et neutres de l'inhibiteur BBBH sont également possibles. Ainsi, l'équilibre qui en découle peut-être proposer.



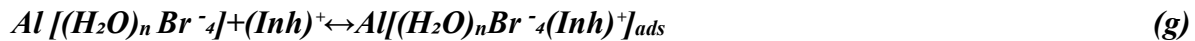
Les réactions d'oxydation changent lorsqu'on introduit BBBH dans la solution. Après l'absorption d'un anion bisulfate supplémentaire, l'espèce chimique Al₂[(SO₄)₃(H₂O)_n]_{ads} peut interagir électrostatiquement avec le cation de l'inhibiteur (INH)⁺. La base de Schiff à travers le groupe aryle, tandis que la partie hydrophobe de la base de Schiff s'oriente préférentiellement vers la solution, formant ainsi une barrière hydrophobe par la formation de [Al₂H [(SO₄)₄(H₂O)(INH)⁺]_{ads}.



Simultanément, un excès de charges négatives a été produit par les ions Br adsorbés à la surface de l'aluminium, comme l'indique l'équation (f).



Ensuite, selon l'équation (g), l'espèce chimique Al [(H₂O)_nBr⁻⁴] pourrait interagir électrostatiquement avec (Inh)⁺.



La taille moléculaire, le type de liaisons dans le métal ainsi que leur capacité à former des complexes (chimisorption) et la quantité de sites d'adsorption (physisorption) sont les modes d'interaction de la base de Schiff avec la surface métallique, ce qui peut être utilisé pour expliquer l'efficacité inhibitrice de BBBH sur l'aluminium dans une solution de H₂SO₄ à 1 M. Ainsi, la base de Schiff agit comme un centre d'adsorption car elle contient deux atomes d'azote, deux atomes de brome et des électrons π. En conséquence, l'inhibiteur s'adsorbe de manière chimique sur la surface de l'aluminium et utilise ces électrons pour former des liaisons covalentes de coordination. Il est évident qu'un atome d'azote peut être Il peut être facilement protoné, et un ion soufre (SO₄²⁻) peut l'adsorber physiquement. Le groupe brome (Br) qui libère des électrons supplémentaires pourrait être la cause de l'efficacité inhibitrice

de BBBH. La figure III.16 propose une représentation graphique des différents modes d'adsorption de la base de Schiff la plus fortement adsorbée à l'interface métal/acide.

Enfin, on peut dire que la corrosion est réduite en bloquant les sites actifs sur les surfaces métalliques. La capacité de protection de ce composé est due à ses atomes électronégatifs, tels que l'azote et le brome, qui se substituent sur le noyau benzénique. L'adsorption de la substance étudiée à la surface de l'aluminium est la principale raison de son efficacité inhibitrice.

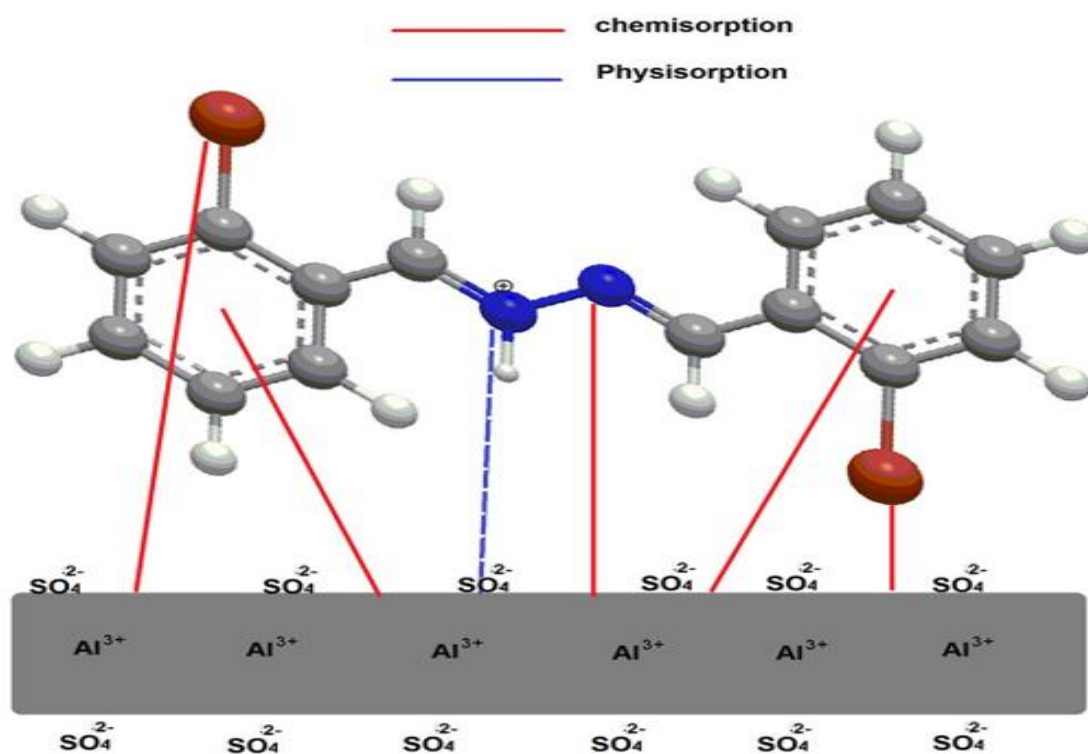


Figure. III.16. Schéma des différents types d'adsorption du BBBH sur du AA1050 dans H₂SO₄ 1 M

III.8. L'étude de l'influence des substituant

III.8.1. Influence de la position

Parmi les facteurs structuraux influençant l'efficacité des inhibiteurs organiques, la nature et la position des substituants sur le noyau aromatique. Ils jouent un rôle déterminant.

Après avoir étudié le comportement inhibiteur du 1,2-bis(2-bromobenzylidène) hydrazine (BBBH) portant les substituants brome en position ortho, cette partie du travail est consacrée

à l'évaluation comparative de son isomère para-substitué et mettre en évidence l'impact de la position du substituant sur l'efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium pur dans un milieu acide (H_2SO_4 1M).

Afin de mieux cerner l'influence de la position du substituant brome sur l'efficacité inhibitrice du composé BBBH, une étude électrochimique a été menée sur son isomère para-substitué dans les mêmes conditions expérimentales que celles appliquées à la forme ortho. Les paramètres électrochimiques obtenus sont regroupés dans le tableau III.3 et représentés dans la figure III.17.

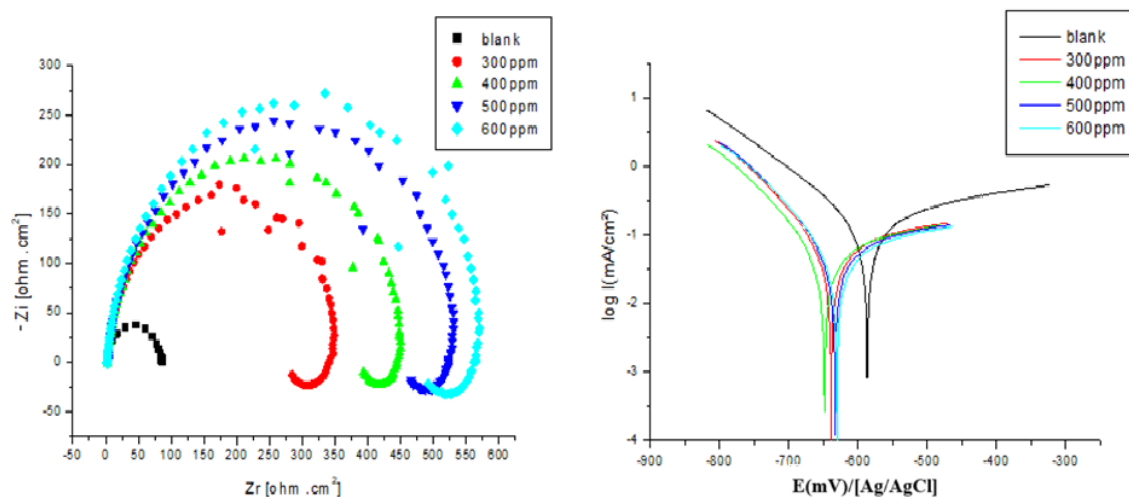


Figure. III.17. Le diagramme de Nyquist et Les courbes de polarisation du AA1050 en milieu acide sulfurique 1M en l'absence et en présence du para-BBBH à différentes concentrations.

Tableau. III.3. Paramètres électrochimiques du AA1050 dans H₂SO₄1M en absence et en présence de différentes concentrations du para-BBBH

	E _{corr} (mV) /Ag/AgCl	R _p (ohm.cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	B _a (mV/dec)	B _c (mV/dec)	Coef	V	P (%)
H ₂ SO ₄ (1 M)	-586,23	221	117,223	272,8	122,1	0,997		
300 ppm	-637,7	449	42,57	207	80,3	0,99	1,85	63,63
400 ppm	-604,53	477	36,76	177,9	77,9	0,98	1,6	68,64
500 ppm	-632,5	484	30,28	141,5	67	0,93	1,32	74,16
600 ppm	-629,35	598	21,039	95,7	54,2	0,95	0,91	82,05

Le composé para-BBBH montre une efficacité inhibitrice notable contre la corrosion de l'aluminium pur en H₂SO₄ 1M. Les tests de polarisation révèlent une diminution significative de la densité de courant de corrosion (I_{corr}), passant de 117,223 μA/cm² sans inhibiteur à 21,039 μA/cm² à 600 ppm, ce qui traduit une réduction de la corrosion de 82,05 %. La résistance de polarisation (R_p) augmente également, atteignant 598 Ω·cm² à cette concentration, ce qui suggère la formation d'une couche protectrice stable sur la surface métallique. Les courbes EIS corroborent ces résultats en montrant un diamètre des boucles de plus en plus grand avec l'augmentation de la concentration, indiquant une protection accrue de la surface. Globalement, para-BBBH agit comme un inhibiteur mixte efficace, réduisant les réactions anodiques et cathodiques.

La comparaison des deux isomères, ortho-BBBH et para-BBBH, permet d'évaluer l'impact de la position du substituant brome sur l'efficacité de chaque inhibiteur pour la protection de l'aluminium pur contre la corrosion. Le tableau ci-dessous présente les principales données

électrochimiques obtenues à 600 ppm pour les deux isomères, tandis que la figure associée montre les courbes de Tafel et l'EIS correspondantes.

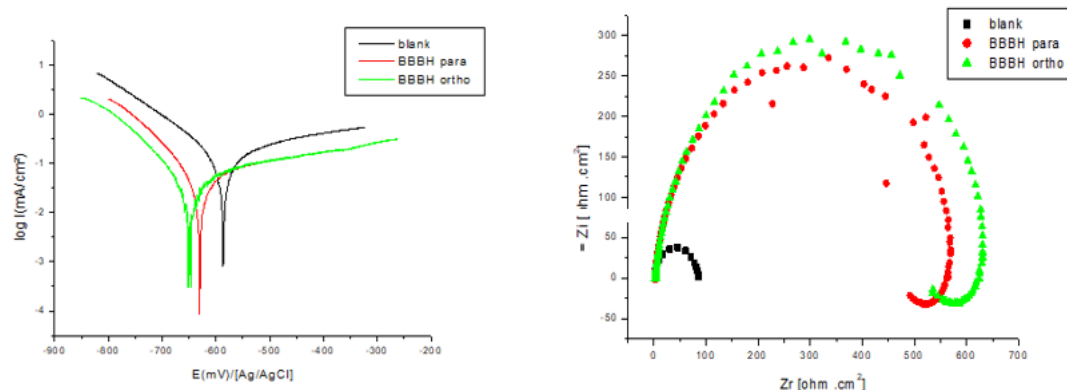


Figure. III.18. Courbes de Tafel et de l'EIS des inhibiteurs ortho-BBBH et para-BBBH à 600 ppm dans H₂SO₄ 1M

Tableau.III.4. Paramètres électrochimiques des inhibiteurs ortho-BBBH et para-BBBH à 600 ppm dans H₂SO₄ 1M

Conc de l'inhibiteur	E _{corr} (mV) /Ag/AgCl	R _p (ohm.cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	B _a (mV/dec)	B _c (mV/dec)	Coef	P (%)
H ₂ SO ₄ (1 M)	-586,23	221	117,223	272,8	122,1	0,997	
Ortho-BBBH 600 ppm	-649,424	632	19,63	108,1	63,5	0,988	83,23
Para-BBBH 600 ppm	-629,35	598	21,039	95,7	54,2	0,95	82,05

Les résultats électrochimiques montrent que les deux isomères, BBBH-ortho et BBBH-para, sont des inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'aluminium pur dans une solution d'H₂SO₄ 1M. À 600 ppm, l'efficacité d'inhibition atteint 83,23 % pour l'isomère ortho, légèrement supérieur à celle du para avec 82,05 %. Bien que les deux composés offrent une protection significative, l'ortho semble légèrement plus efficace, avec une densité de courant de

corrosion (I_{corr}) plus faible et une résistance de polarisation (R_p) plus élevée. Cependant, les deux isomères montrent une formation stable de la couche protectrice, avec des courbes EIS indiquant une résistance accrue à la corrosion. Ces résultats suggèrent que, bien que l'ortho soit légèrement plus performant, la différence entre les deux isomères n'est pas majeure, et les deux peuvent être considérés comme de bons inhibiteurs pour l'aluminium en milieu acide.

La position du substituant sur le noyau aromatique influence fortement la conformation, la distribution électronique, et donc la capacité d'adsorption d'un inhibiteur sur une surface métallique. En particulier, plusieurs études ont montré que les isomères para offrent souvent une adsorption plus régulière, tandis que les isomères ortho peuvent adopter des conformations plus planes favorables à une adsorption dense et localisée mais parfois limitée par des effets stériques [43-45].

III.8.2. Influence de l'ajout d'hétéroatome (hydroxyle)

L'étude des propriétés électrochimiques des composés organiques et essentielle dans la conception des nouveaux matériaux pour les applications en corrosion, une méthode efficace pour améliorer les performances électrochimiques d'un composé est la modification de sa structure chimique par l'introduction de substituants hétéroatomes.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à un dérivé benzylidène qui est le 1,2-bis(2-bromobenzylidène) hydrazine et à une version modifiée de ce dernier, dans laquelle une fonction hydroxyle (-OH) est introduite donc le composé et le 1,2-bis(2-bromo,4-hydroxybenzylidène) hydrazine.

Le groupement OH, porteur d'un atome oxygène, est un substituant fortement polaire capable d'influencer les interactions électroniques et les propriétés de surface du composé.

Pour mettre en évidence l'effet de cette modification deux techniques électrochimiques sont utilisées (tracé des courbes de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS))

Les résultats obtenus sur l'Aluminium dans un milieu acide H_2SO_4 1M sont représentés par la figure III.19 et regroupés dans le tableau III.5

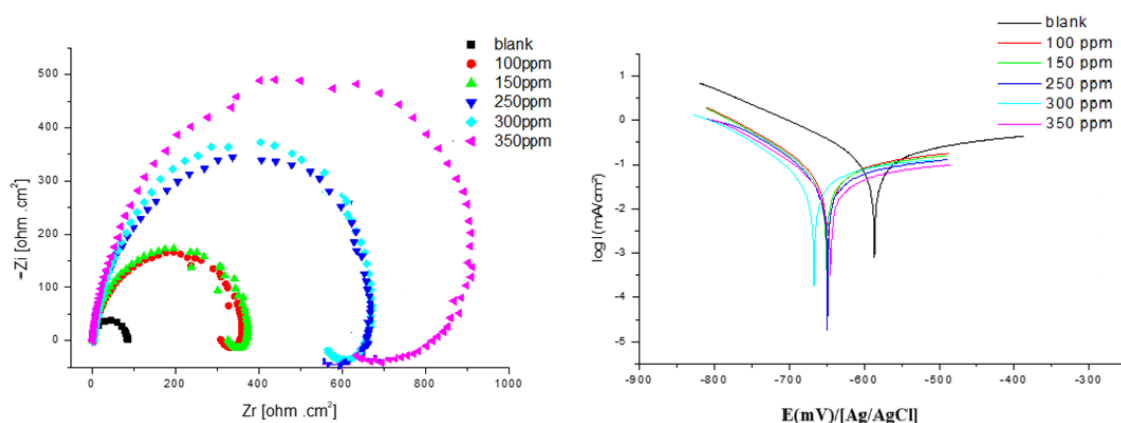


Figure. III.19. Le diagramme de Nyquist et Les courbes de polarisation du AA1050 en milieu acide sulfurique 1M en l'absence et en présence du BBHBH à différentes concentrations.

Tableau. III.5. : Paramètres électrochimiques du AA1050 dans H₂SO₄1M en absence et en présence de différentes concentrations du BBHBH

Conc de l'inhib	E _{corr} (mV) /Ag/AgCl	R _p (ohm.cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	B _a (mV/dec)	B _c (mV/dec)	Coef	P (%)	V _{corr}
H ₂ SO ₄ (1 M)	-586,23	221	117,223	272,8	122,1	0,997		
100 ppm	-647,649	456	55,047	252,7	96	0,991	53,03	2,4
150 ppm	-649,257	458	50,676	253,9	94,8	0,989	56,67	2,21
250 ppm	-648,04	532	33,2	188,9	79,9	0,98	71,67	1,448
300 ppm	-665,311	549	25,529	125,2	68	0,984	78,22	1,113
350 ppm	-643,16	631	18,24	116,2	65,8	0,983	84,43	0,795

Les données de Tafel montrent une efficacité inhibitrice vis-à-vis à la corrosion de l'aluminium 1050 dans H₂SO₄ 1M. L'ajout progressif de l'inhibiteur entraîne une diminution significative du courant de corrosion (I_{corr}) passant de 55,045 μA/cm² à 18,24 μA/cm² cela

indique une réduction de la vitesse de corrosion. Les pentes de Tafel β_a et β_c diminuent également avec l'augmentation de la concentration, ce qui témoigne d'une inhibition mixte. En termes d'efficacité inhibitrice (P%) celle-ci varie de 53,03% à 84,43% avec une diminution à des concentrations plus élevées, ce qui suggère une saturation de l'inhibiteur. La vitesse de corrosion (V_{corr}) suit également cette tendance diminuant de 2,4mm/an à 0,79mm/an.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) vient appuyer ces résultats. Les diagrammes de Nyquist montrent une augmentation significative du diamètre des boucles capacitives en présence de l'inhibiteur, ce qui reflète une élévation de la résistance à la charge de transfert (R_{ct}). Cette élévation indique une formation de film protecteur stable à la surface de l'aluminium, limitant l'accès des ions agressifs à la surface métallique. Par ailleurs, l'augmentation de la capacité de double couche (C_{dl}) à faible concentration, suivie de sa diminution à plus forte concentration, suggère une adsorption progressive de l'inhibiteur, conforme au modèle de Langmuir.

En conclusion le composé hydroxylé montre une efficacité notable dans la réduction de la corrosion, particulièrement à des concentrations intermédiaires, il semble être plus efficace dans un régime de concentration modérée avant d'atteindre un seuil de saturation.

Afin d'évaluer l'influence structurale du groupement (-OH) sur l'activité inhibitrice, une comparaison a été établie entre le composé de départ le 1,2-bis(2-bromobenzylidène) hydrazine, et son dérivé le 1,2-bis(2-bromo,4-bromobenzylidène) hydrazine. Les deux composés ont été testés dans les mêmes conditions expérimentales en milieu acide H_2SO_4 1M, et les paramètres électrochimiques ont été déterminés à différentes concentrations par les méthodes de polarisation Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.6. Et représentés sur les figures III.20, permettant une analyse comparative approfondie de leur efficacité anticorrosion.

Tableau. III.6. Comparaison des paramètres électrochimique des composés Ortho-BBBH

Avec BBHBH dans H₂SO₄ 1M

Conc de l'inhibiteur	E _{corr} (mV) /Ag/AgCl	R _p (ohm.cm ²)	I _{corr} (μA/cm ²)	B _a (mV/dec)	B _c (mV/dec)	Coef	P (%)
H ₂ SO ₄ (1 M)	-586,23	221	117,223	272,8	122,1	0,997	
Ortho-BBBH 600 ppm	-649,424	632	19,63	108,1	63,5	0,988	83,23
BBHBH 350 ppm	-643,16	641	18,24	116,2	65,8	0,983	84,43

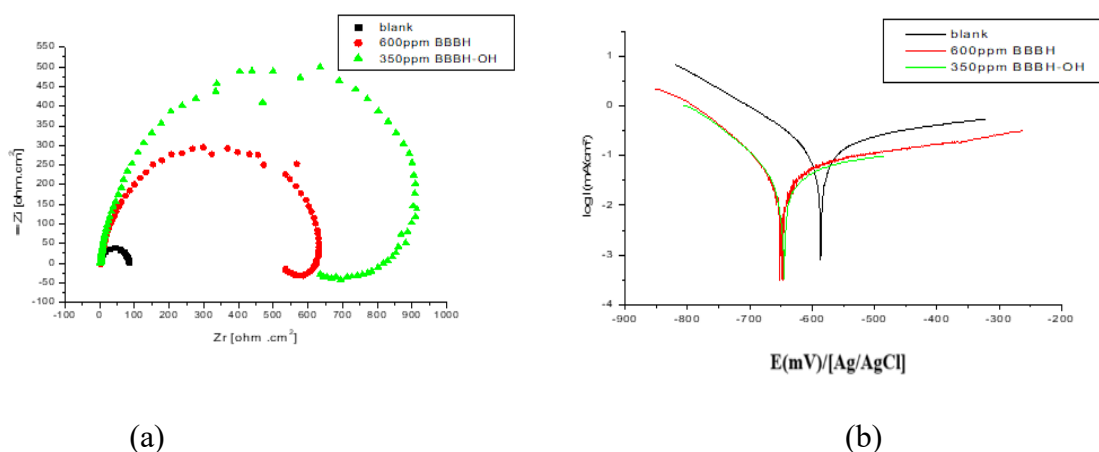


Figure. III. 20. Comparaison des courbes ((a)EIS et (b)Tafel) des composés ortho-BBBH et BBHBH dans H₂SO₄ 1M

La comparaison des résultats électrochimiques entre le composé de départ BBBH et son dérivé hydroxylé, le 1,2-bis(1,2-bromo-4-hydroxybenzylidène) hydrazine, permet de mettre en évidence le rôle fondamental du groupe hydroxyle dans l'amélioration de l'efficacité inhibitrice. Pour des concentrations similaires, le composé hydroxylé présente une résistance de polarisation (R_p) nettement plus élevée (jusqu'à 631 Ω.cm² contre 528 Ω.cm² pour le composé de départ), indiquant une meilleure protection de la surface métallique. Le courant

de corrosion (I_{corr}) diminue plus fortement avec le composé hydroxylé, atteignant $18,24 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 300 ppm, contre $19,63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ seulement à 600 ppm pour le BBBH, ce qui montre que la présence du groupement hydroxyle permet d'obtenir une efficacité comparable, voire supérieure, à des concentrations plus faibles. De même, le taux d'inhibition atteint 84,43 % pour le dérivé hydroxylé à 300 ppm, tandis que le BBBH de base atteint seulement 83,23 % à 600 ppm.

La même tendance est confirmée par les résultats d'impédance électrochimique (EIS), où l'introduction du groupe hydroxyle se traduit par un élargissement du diamètre des boucles de Nyquist, ce qui reflète une augmentation notable de la résistance de charge (R_{ct}) et une meilleure passivation de la surface métallique.

Ces résultats sont en accord avec la littérature, qui souligne que les groupes hydroxyles renforcent l'adsorption des inhibiteurs sur les surfaces métalliques grâce à des interactions supplémentaires (liaisons hydrogène, effet inductif, formation de ponts avec les centres actifs) [46–48]. La présence d'un groupement $-\text{OH}$ peut également favoriser une meilleure distribution électronique dans la molécule, augmentant ainsi son affinité pour le substrat métallique [47].

III.9. Résultats de la DFT

La structure la plus stable du composé chimique BBBH présentée dans la figure III. 18 a été déterminée après optimisation et génération de la structure (1E,2E)-1,2-Bis(2-bromobenzylidène) hydrazine, dans laquelle les groupes de substitution bromo ne sont pas du même côté (similaire à la configuration trans).

Il convient de noter que l'orientation des groupes bromo aux deux extrémités de la molécule de BBBH a été fixée par des interactions intramoléculaires des deux côtés entre les atomes d'azote N1 (N2) et l'atome d'hydrogène du noyau aromatique le plus proche H23 (H28), ainsi qu'entre les atomes de brome B18 (B20) et les atomes d'hydrogène H24 (H19) liés à l'atome de carbone alpha avec la fonction hydrazine, comme observé et montré dans la figure III.21

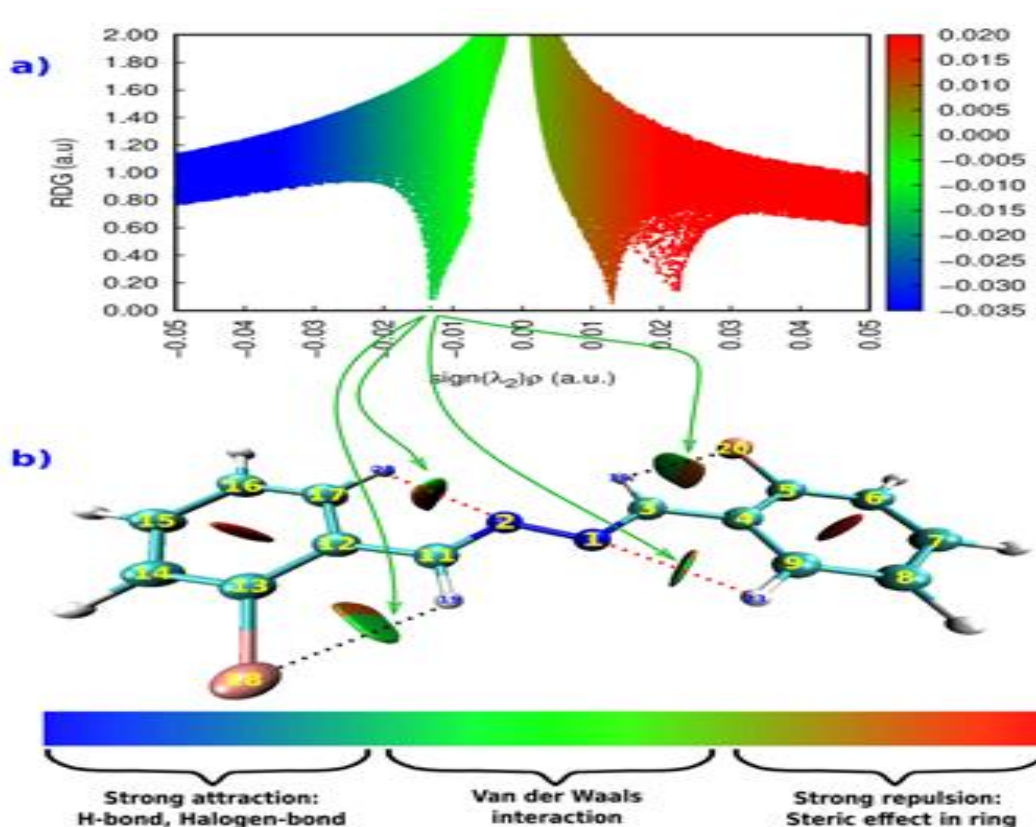


Figure.III.21. Le diagramme de dispersion 2D et l'analyse des isosurfaces RDG de l'inhibiteur BBBH étudié.

Cependant, il est largement rapporté dans la littérature que les orbitales moléculaires HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont liées à la capacité des molécules à donner des électrons (attaque électrophile) et à accepter des électrons (attaque nucléophile), respectivement [49–54]. En outre, une faible valeur de l'énergie entre l'HOMO et LUMO (ΔE_{gap}) signifie une réactivité chimique relativement élevée, une grande valeur de l'écart énergétique implique une molécule dure avec une faible réactivité chimique.

Le tableau III.7 résume les descripteurs globaux calculés pour le composé titre 1,2-bis(2-bromobenzylidène) hydrazine et son analogue non bromé, 1,2-dibenzylidènehydrazine (DBH) [55], en utilisant divers fonctionnels avec différents pourcentages d'échange Hartree-Fock (HF). Ces descripteurs incluent les énergies de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}), de l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (E_{LUMO}), et l'écart énergétique HOMO-LUMO (ΔE_{gap}).

Tableau. III.7. E_{HOMO} , E_{LUMO} et l'écart énergétique (ΔE_{gap}) du BBBH et de la 1,2-dibenzylidènehydrazine (DBH)."

		M06L	M06	M062X	B3LYP	TPSSh
		(0%)	(27%)	(54%)	(20%)	(10%)
BBBH	E_{HOMO} (ev)	-5,788	-6,719	-7,787	-6,391	-6,113
	E_{LUMO} (ev)	-2,952	-2,301	-1,6	-2,425	-2,761
	ΔE_{gap} (ev)	2,836	4,419	6,187	3,933	3,352
DBH[50]	E_{HOMO} (ev)	-5,6556	-6,555	-7,609	-6,2118	-5,9474
	E_{LUMO} (ev)	-2,6758	-2,0102	-1,2975	-2,1305	-2,4547
	ΔE_{gap} (ev)	2,9798	4,5448	6,3115	4,0813	3,4927

D'après les résultats obtenus à partir des calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), présentés dans le tableau 3, la molécule d'inhibiteur étudiée, BBBH, présente un faible écart énergétique, ce qui indique une réactivité chimique accrue par rapport à la molécule non substituée (DBH) ne contenant pas de groupe bromo. Cette observation est valable pour tous les fonctionnels de densité examinés, y compris M06L, M06, M06-2X, B3LYP et TPSSh. Ce résultat constant confirme que l'introduction d'un groupe bromo en position ortho du noyau phényle augmente la réactivité chimique de la molécule DBH, ce qui augmente par conséquent la probabilité de son adsorption sur une surface métallique.

La figure III.22 illustre la structure moléculaire optimisée du composé titre, incluant la numérotation atomique utilisée dans les calculs DFT, ainsi que les distributions de la densité des orbitales moléculaires de frontière (HOMO ; énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée et LUMO ; énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée). L'examen de cette figure permet de conclure que la distribution des deux niveaux d'énergie,

HOMO et LUMO, dans le composé titre est concentrée sur l'ensemble de la molécule (en particulier sur le C=N de la base de Schiff et l'anneau phényle), à l'exception du substituant bromo, où la densité du LUMO est absente. Cette observation suggère que le C=N de la base de Schiff et l'anneau phényle représentent les centres réactifs les plus favorables pour donner et/ou accepter des électrons de la surface métallique, tandis que le substituant bromo constitue uniquement un site réactif favorable pour accepter des électrons.

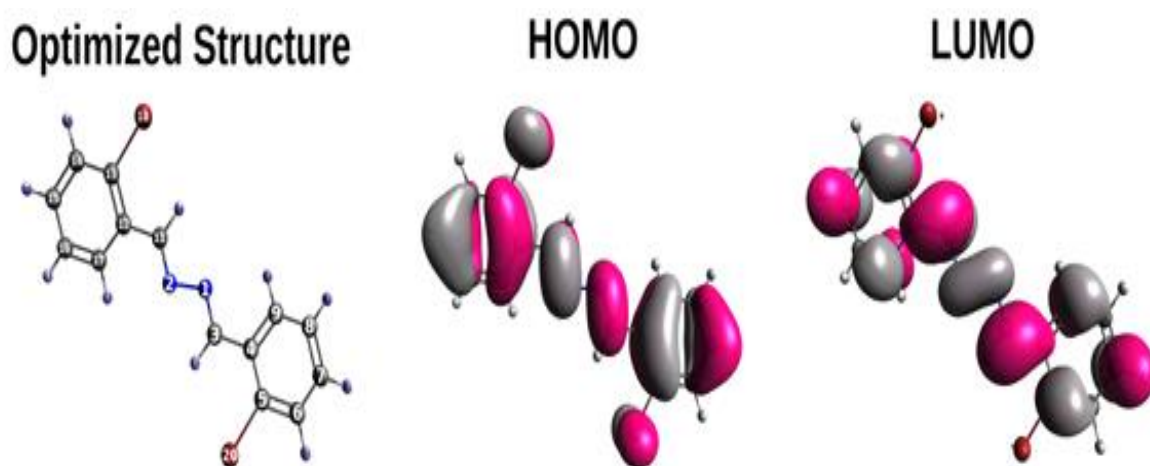


Figure.III.22. Géométrie moléculaire optimisée et les orbitales moléculaires de frontière (HOMO et LUMO) de l'inhibiteur BBBH étudié.

De plus, l'examen des charges de l'analyse de la population naturelle (NPA) pour l'inhibiteur BBBH étudié, résumées dans le tableau III.8, révèle que les atomes N1 et N2 portent une charge négative significativement élevée. Cette observation implique que ces atomes agissent comme des centres de charge négative, capables de donner des électrons (agissant comme des centres nucléophiles) aux orbitales d inoccupées de la surface du cuivre.

Tableau. III.8. Distributions de charges atomiques de l'analyse de population naturelle (NPA) pour l'inhibiteur

Atomes	NPA
N1	-0,304
N2	-0,304
C3	-0,101
C4	-0,154
C5	-0,038
C6	-0,243
C7	-0,174
C8	-0,214
C9	-0,154
Br10	-0,042
C11	-0,100
C12	-0,153
C13	-0,039
C14	-0,243
C15	-0,174
C16	-0,214
C17	-0,154
Br18	-0,042

Cette observation valide pleinement les résultats du potentiel électrostatique moléculaire (MEP), où les deux atomes d'azote N1 et N2 dans la fonction hydrazine portent le potentiel électrostatique le plus négatif (Figure III.23).

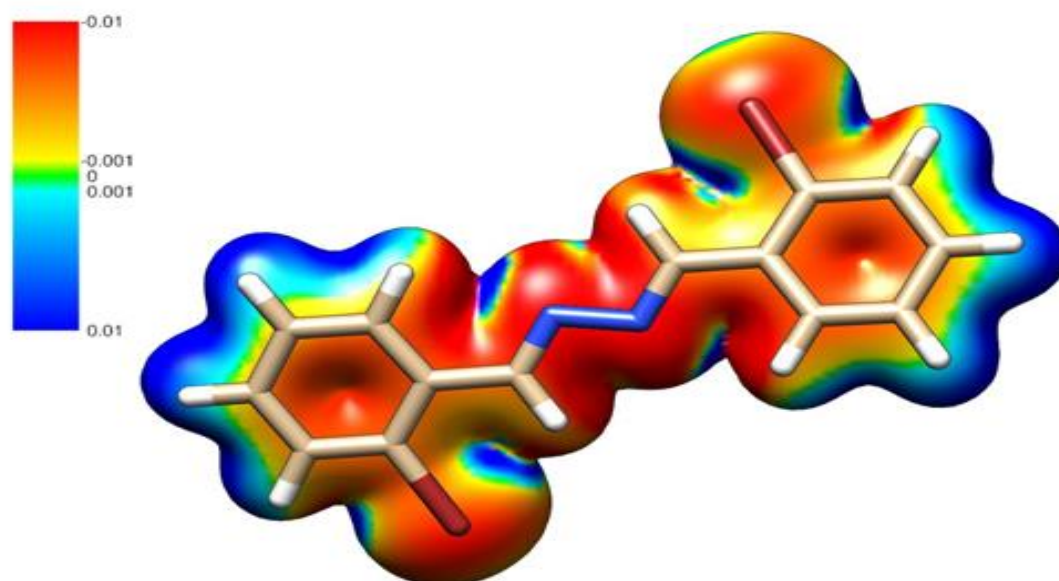


Figure. III.23. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) généré de l'inhibiteur BBBH étudié.

Cela implique que les atomes d'azote N1 et N2 dans la fonction hydrazine au sein de la molécule BBBH représentent les sites les plus réactifs, capables de donner des électrons aux orbitales inoccupées des atomes de la surface métallique. De plus, des régions du MEP moins chargées négativement (représentées en rouge et en orange) sont observées sur les atomes de brome et au centre des anneaux aromatiques (Figure III.19) indiquant un excès d'électrons à ces centres. Cet excès agit comme un site électrophile, facilitant les attaques électrophiles. Inversement, des régions MEP positives (représentées en bleu) sont situées sur les atomes d'hydrogène des anneaux aromatiques, indiquant une déficience en électrons et, par conséquent, une acceptation d'électrons.

La réactivité locale a également été étudiée à travers l'analyse des fonctions de Fukui [56]. La figure III.21 illustre les cartes isosurfaces de Fukui correspondant aux attaques nucléophiles et électrophiles (f_k^+ et f_k^-). De plus, les données supplémentaires (Tableau III. 9) présentent de manière exhaustive tous les indices de Fukui calculés, f_k^+ , et f_k^- en utilisant la méthodologie Hirshfeld.

Tableau.III.9. Fonctions de Fukui condensées (f_k^+ , f_k^-), électrophilicité locale (ω_k^+ , ω_k^-) et douceur locale (δ_k^+ , δ_k^-) de l'inhibiteur BBBH étudié.

Atms	f_k^+	f_k^-	ω_k^+	ω_k^-	δ_k^+	δ_k^-
N1	0,04948	0,04051	0,24236	0,19846	0,02495	0,02043
N3	0,04922	0,03982	0,24111	0,19505	0,02482	0,02008
C3	0,04534	0,07951	0,22211	0,38950	0,02286	0,04009
C4	0,03023	0,01907	0,14810	0,09343	0,01525	0,00962
C5	0,02960	0,02570	0,14500	0,12588	0,01493	0,01296
C6	0,02452	0,02730	0,12010	0,13373	0,01236	0,01377
C7	0,05922	0,06025	0,29011	0,29514	0,02986	0,03038
C8	0,03302	0,02880	0,16174	0,14109	0,01665	0,01452
C9	0,02434	0,03243	0,11921	0,15887	0,01227	0,01635
Br10	0,09820	0,06819	0,48104	0,33405	0,04952	0,03439
C11	0,04538	0,07957	0,22232	0,38976	0,02288	0,04012
C12	0,03052	0,01872	0,14950	0,09169	0,01539	0,00944
C13	0,02972	0,02558	0,14557	0,12530	0,01498	0,01290
C14	0,02463	0,02713	0,12063	0,13291	0,01242	0,01368
C15	0,05939	0,05978	0,29094	0,29285	0,02995	0,03014
C16	0,03310	0,02858	0,16213	0,14001	0,01669	0,01441
C17	0,02433	0,03194	0,11917	0,15646	0,01227	0,01611
Br18	0,09896	0,06793	0,48475	0,33273	0,04990	0,03425
H19	0,01921	0,02766	0,09411	0,13547	0,00969	0,01395
H20	0,02052	0,02127	0,10051	0,10420	0,01035	0,01073
H21	0,02855	0,03214	0,13985	0,15745	0,01440	0,01621
H22	0,02276	0,02223	0,11147	0,10889	0,01147	0,01121
H23	0,01418	0,01661	0,06947	0,08137	0,00715	0,00838
H24	0,01944	0,02784	0,09524	0,13640	0,00980	0,01404
H25	0,02060	0,02118	0,10092	0,10375	0,01039	0,01068
H26	0,02863	0,03193	0,14025	0,15642	0,01444	0,01610
H27	0,02280	0,02206	0,11166	0,10806	0,01149	0,01112
H28	0,01413	0,01627	0,06921	0,07968	0,00712	0,00820

Les cartes isosurfaces de Fukui représentant les attaques électrophiles (f_k^-) et nucléophiles (f_k^+) sont réparties de manière uniforme sur l'ensemble de la molécule, ce qui indique que tous les atomes au sein de la structure moléculaire de BBBH sont des sites potentiels pour des attaques électrophiles et/ou nucléophiles, comme montré dans la figure III.24. Les résultats ont également révélé que les sites les plus réactifs pour l'attaque nucléophile étaient Br10 et Br18, respectivement. En revanche, les atomes C3 et C11 sont les sites les plus réactifs aux attaques électrophiles.

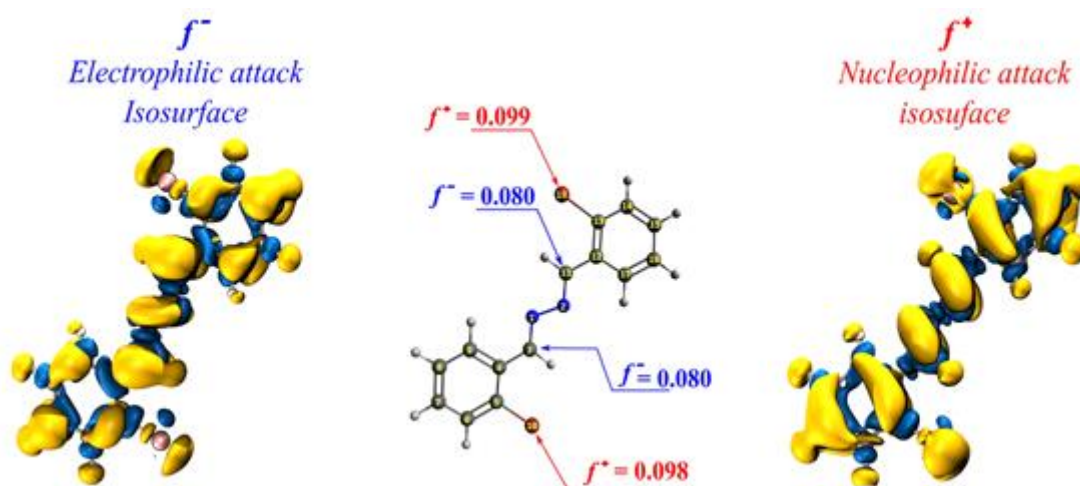


Figure.III. 24. Les cartes isosurfaces de Fukui des attaques nucléophiles (à droite) et électrophiles (à gauche) de l'inhibiteur BBBH étudié.

*Attribution vibratoire

Les propriétés vibratoires du composé étudié ont été évaluées en enregistrant et en calculant les spectres FT-IR et FT-Raman. Des spectres théoriques ont été générés pour compléter les résultats expérimentaux. Les spectres expérimentaux FT-IR et FT-Raman, ainsi que leurs homologues théoriques correspondants, sont présentés dans la figure III. 25 et la figure III.26, respectivement.

Tout d'abord, les résultats comme montré dans les figures III. 25 et III.26 révèlent une similarité remarquable entre les spectres expérimentaux et prédits FT-IR et FT-Raman du composé étudié. Ce haut degré de similarité indique que le composé synthétisé présente une pureté excellente, comme le montre la similarité entre les spectres expérimentaux et théoriques. Le spectre FT-IR des anneaux aromatiques montre des vibrations d'étirement C–H à 3290-3289 cm^{-1} , et des vibrations de flexion de bascule C–H à 1036 cm^{-1} , ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux. Cependant, les fréquences vibratoires observées à 3137-3118 cm^{-1} dans le spectre FT-Raman sont considérées comme étant dues aux vibrations d'étirement C–H du composé (Figure III. 26).

Les vibrations d'étirement C–N sont représentées par une très forte bande FT-IR à 1665 cm^{-1} et une bande forte FT-Raman à 1402 cm^{-1} . La valeur estimée théoriquement pour la vibration d'étirement C–N à 1739 cm^{-1} dans le FT-IR et à 1513 cm^{-1} dans le FT-Raman en utilisant l'approche B3LYP/def2-SVP correspond parfaitement au résultat expérimental.

Les vibrations d'étirement C–C des anneaux se manifestent dans la plage spectrale de $1631\text{--}1326\text{ cm}^{-1}$ dans les spectres FT-IR et de $1353\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ dans les spectres FT-Raman, comme illustré dans les figures III.25 et III.26 du spectre expérimental, respectivement.

La bande observée à environ 1461 cm^{-1} dans le spectre FT-IR expérimental (Figure III.21) correspond aux vibrations de flexion en plan (vibrations de bascule et de ciseaux) des groupes C–H au sein de la partie base de Schiff. Le mode d'étirement C–Br est observé à 621 cm^{-1} dans le spectre IR expérimental et à 668 cm^{-1} dans le spectre IR calculé par DFT. Ce résultat est conforme à la littérature précédente, qui rapporte généralement le mode d'étirement C–Br dans la plage de $660\text{--}560\text{ cm}^{-1}$ [5].

Diverses bandes vibratoires sont présentes dans la région de $526\text{--}412\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre FT-IR expérimental, correspondant aux vibrations de flexion en plan C–H, associées aux vibrations de bascule et de ciseaux des anneaux phényles terminaux.

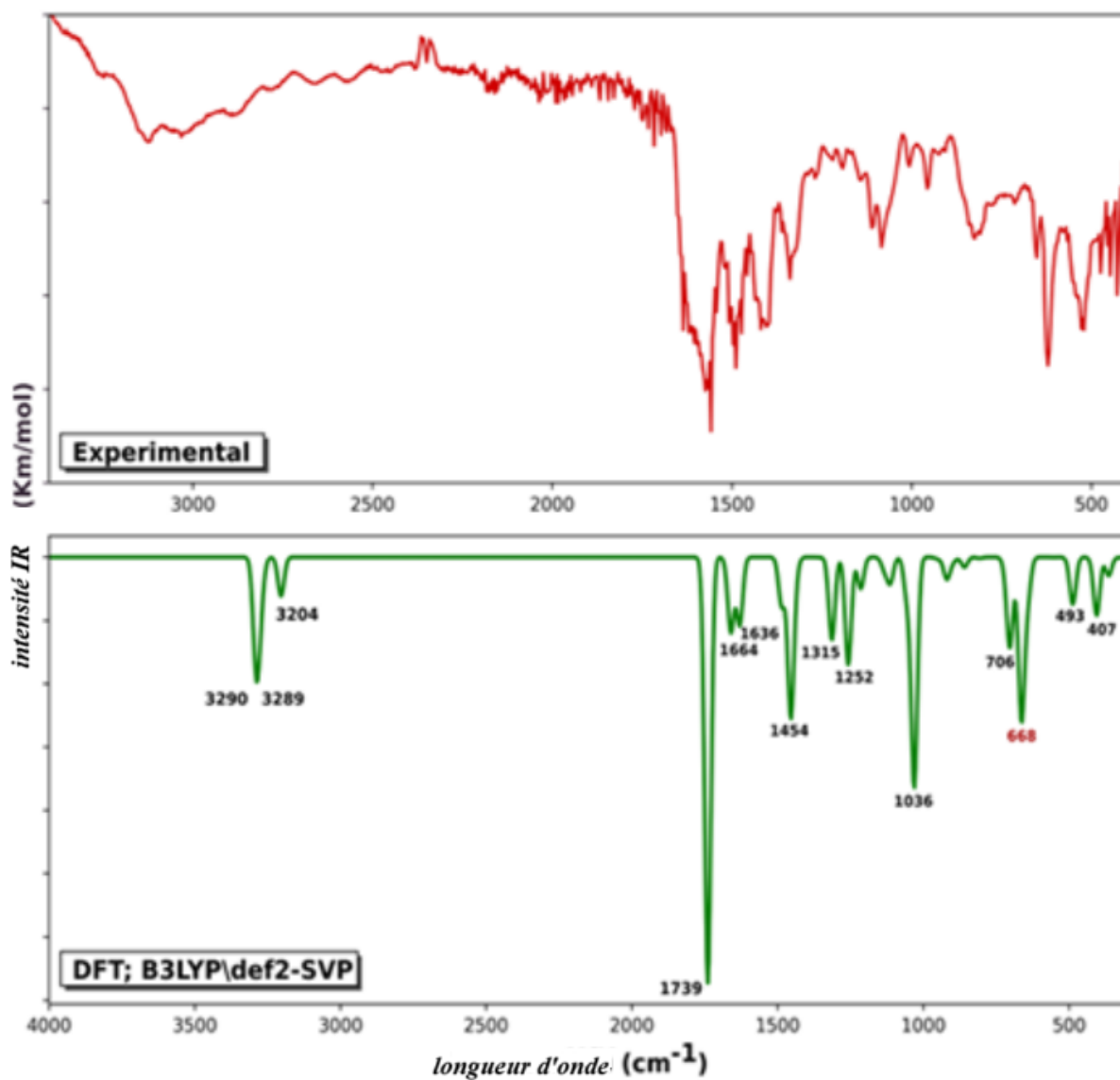


Figure. III. 25. Le spectre FT-IR expérimental (en haut) et calculé (B3LYP/def2-TZVPP) de la molécule BBBH.

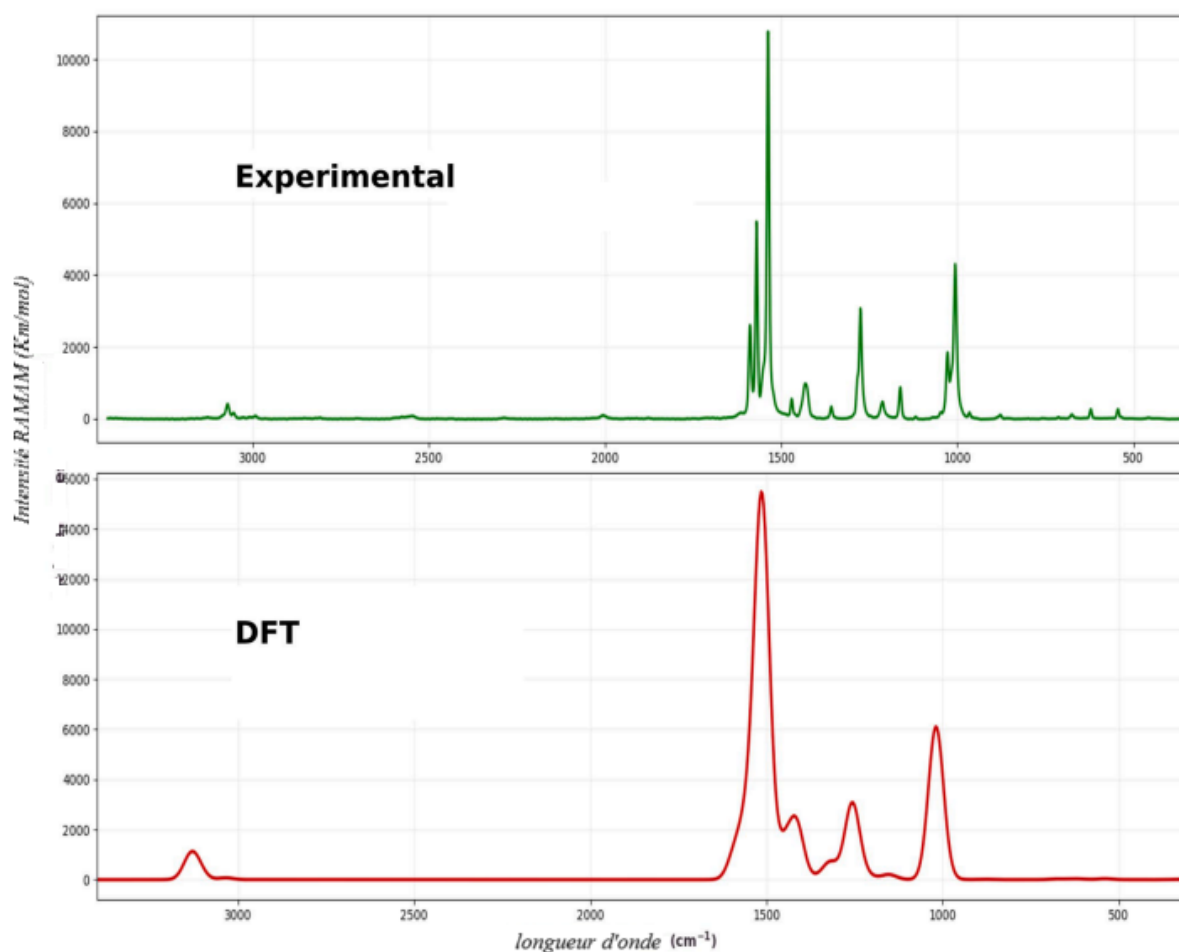


Figure. III. 26. Le spectre RAMAN expérimental (en haut) et calculé (B3LYP/def2-TZVPP) de la molécule BBBH

III.10. Conclusion

Ce travail, alliant approches expérimentales et théoriques, offre une évaluation approfondie de l'efficacité du 1,2-bis(2-bromobenzylidène) hydrazine (BBBH) en tant qu'inhibiteur de corrosion, tout en permettant de mieux comprendre ses mécanismes d'action. Après avoir synthétisé le BBBH, nous avons confirmé sa structure à travers une série de caractérisations. Nous l'avons ensuite testé comme inhibiteur de corrosion sur de l'aluminium dans un milieu sulfurique à 1M, où il s'est révélé être un inhibiteur efficace de type mixte à une concentration de 600 ppm. L'adsorption de cet inhibiteur est à la fois physique et chimique et suit l'isotherme de Langmuir. Cette adsorption a été confirmée par des analyses de surface, telles que le MEB (Microscopie Électronique à Balayage), la DRX (Diffraction des Rayons X) et la XPS (Spectroscopie de Photoélectrons X). L'introduction du groupe hydroxyle dans le composé 1,2-bis(2-bromobenzylidène) hydrazine améliore l'efficacité inhibitrice, avec une

meilleure résistance de polarisation (R_p) et une diminution du courant de corrosion (I_{corr}), même à des concentrations plus faibles. La comparaison des positions ortho et para montre que les deux isomères présentent des efficacités inhibitrices presque similaires, bien que la position para favorise une adsorption légèrement plus stable sur la surface métallique.

Parallèlement, la géométrie des molécules d'inhibiteur a été optimisée en utilisant la méthode DFT (Density Functional Theory), ce qui a permis d'obtenir des informations détaillées sur la réactivité du BBBH vis-à-vis de l'aluminium en milieu acide (H_2SO_4 1M). Les résultats théoriques montrent une excellente corrélation avec les données expérimentales, renforçant ainsi la compréhension du comportement du BBBH comme inhibiteur de corrosion.

Références bibliographiques

- [1] Z. Tao, S. Zhang, W. Li, B. Hou, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives, *Corros. Sci.*, 51, 2588–2595, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.06.042>, (2009).
- [2] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha and P. Prakash, Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion, *Arabian J. Chem.*, 10, S2343–S2354 <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.011>, (2017).
- [3] T. Daniel Thangadurai, M. Gowri, K. Natarajan, Synthesis and characterisation of ruthenium(iii) complexes containing monobasic bidentate schiff bases and their biological activities, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 32, 329-343, <https://doi.org/10.1081/SIM-120003211>, (2002).
- [4] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, D.L. Bryce, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, (2014).
- [5] I. Sıdır, Y.G. Sıdır, M. Kumalar, E. Tas, al, Ab initio Hartree–Fock and density functional theory investigations on the conformational stability, molecular structure and vibrational spectra of 7-acetoxy-6-(2,3-dibromopropyl)-4,8-dime thylcoumarin molecule, *J. Mol. Struct.*, 964, 134–151, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.11.023>, (2010).
- [6] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. *Corros. Sci.*, 45, 33–58, [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00072-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00072-0), (2003).
- [7] A. S. Fouda, M. Abdallah, and M. Eissa, Corrosion inhibition of Aluminum in 1 M phosphoric acid solutions using some Chalcones derivatives and synergistic action with halide ions Authors, *J. African J. Pure Appl. Chem.*, 7, 394-404, <http://www.academicjournals.org/AJPAC>, (2013)
- [8] R. K. Mitra, R. Yadav, A. Tomar, M. Yadav, Computational and experimental evaluation on pyrazoles as corrosion inhibitor in HCl solution: DFT and electrochemical analysis, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 13, 1908–1935, <https://dx.doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-4-2> (2024)

- [9] G. Moretti, F. Guidi, F. Fabris, Corrosion inhibition of the mild steel in 0.5M HCl by 2-butyl-hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole, *Corros. Sci.*, 76, 206–218, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.044> , (2013).
- [10] S. AUDISIO, H. MAZILLE, C. SINICKI, Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel, Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, (1984).
- [11] A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 919–925, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.026> , (2006).
- [12] X. Li, S Deng, H. Fu, T. Li, Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0M HCl, *ElectrochimicaActa*, 54, 4089–4098, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.084>, (2009).
- [13] S. Bashir, V. Sharma, P. Dhaundiyal, N. Shafi, A. Kumar, Gymneme Sylvestre as a Green Corrosion Inhibitor for Aluminum in an Acidic Medium:, *Port, Electrochim. Acta.* 39, 199–212, <https://doi.org/10.4152/pea.2021390304>, (2021).
- [14] E.S. Ferreira, C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel, *Mater. Chem. Phys.*, 83, 129–134, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.020> , (2004).
- [15] H. Ashassi-Sorkhabi, M.R. Majidi, K. Seyyedi, Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution, *Appl. Surf. Sci.*, 225 176–185, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.10.007> , (2004).
- [16] P. R. Roberge, R. Beaudoin, Evaluation of charge transfer resistance by geometrical extrapolation of the centre of semicircular impedance diagrams, *J Appl Electrochem*, 18, 38–42, <https://doi.org/10.1007/BF01016203>, (1988).
- [17] J. J. García-Jareño, D.X. Giménez-Romero, M .Keddam, F. Vicente, Graphical Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy of Two Consecutive Irreversible Electron Transfers. 1. Theoretical Study of the Anodic Dissolution of Metals, *J Phys Chem B* 109, 4584–4592, <https://doi.org/10.1021/jp0467954>, (2005).

- [18] N Soltani, N Tavakkoli, M Khayatkashani, M R Jalali, A Mosavizade. Green approach to corrosion inhibition of 304 stainlesssteel in hydrochloricacid solution by the extract of *Salviaofficinalis*leaves, *Corrosion Science*. 62, 122-135, <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2012.05.003>, (2012).
- [19] P. B. Raja, A. A. Rahim, H. Osman, K. Awang. Inhibitive effect of *Xylopia ferruginea* extract on the corrosion of mildsteel in 1M HCl medium. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 18, 413-418, <https://doi.org/10.1007/s12613-011-0455-4>, (2011).
- [20] K. Rahmouni, S. Joiret, L. Robbiola, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, Corrosion and protection of high leaded tin bronze covered withpatina in $\text{NaHCO}_3^+ \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution simulating acid rain in urban environment, *Bulgarian Chemical Communications* , 37, 26–34 (2005).
- [21] M. Zheludkevich, D. Shchukin, K. Yasakaux, H. Mohwald, M. Ferreira, Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor, *Chem. Mater*, 19, 402–411, <https://doi.org/10.1021/cm062066k>, (2007).
- [22] O.Radovico, 7th European symposium on corrosion inhibitors, *Mat & corr*, 42, 35-53, <https://doi.org/10.1002/maco.19910420111>, (1991).
- [23] H. Moreirart, R. De Levie, On the coupling of interfacial and diffusional impedances. II, *J.Electroanal. Chem*. 29, 353-374, [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(71\)80097-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(71)80097-9), (1971).
- [24] D. Wang, L. Gao, D. Zhang, D. Yang, H. Wang, T. Lin, Experimental and theoretical investigation on corrosion inhibition of AA5052 aluminiumalloy by l-cysteine in alkaline solution, *Materials Chemistry and Physics*, 169, 142-151, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.11.041>, (2016).
- [25] K. F. Khaled, M. M. Al-Qahtani, The inhibitive effect of some tetrazole derivatives towards Al corrosion in acid solution. *Chemical, electrochemical and theoretical studies*, *Materials Chemistry and Physics*. 113, 150-158, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.060>, (2009).
- [26] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Experimental and quantum chemical characterization of the adsorption of some Schiff base compounds of phthaloyl

thiocarbohydrazide on the mild steel in acid solutions, *Mater. Chem. Phys.* 124, 1155–1165, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.08.051>, (2010).

[27] M. Lagren' ee, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corros. Sci.* 44, 573–588, [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00075-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00075-0), (2002).

[28] M. Gopiraman., P. Sakunthala, D. Kesavan, V. Alexramani, I. Kim, S. Sulochana, An investigation of mild carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by environment friendly green inhibitors, *J. Coat. Technol. Res.* 9, 15–26, <http://DOI.10.1007/s11998-011-9374-6>, (2012).

[29] X. Liu, P. C. Okafor, B. Jiang, H. Hu, Y. Zheng, Electrochemical Study on the Inhibition Effect of Phenanthroline and Its Cobalt Complex as Corrosion Inhibitors for Mild Steel, *J. of Materi Eng and Perform*, 24, 3599-3606, <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1608-9>, (2015).

[30] E.S. Gad, M.A. Abbas, M.A. Bedair, O.E. El-Azabawy, S.M. Mukhtar, Synthesis and applications of novel Schiff base derivatives as corrosion inhibitors and additives for improvement of reinforced concrete, *Sci. Rep.* 13 15091, <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41165-7>, (2023).

[31] N. Soltani, H. Salavati, N. Rasouli, M. Paziresh, A. Moghadasi, Adsorption and corrosion inhibition effect of schiff base ligands on low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solution, *Chem. Eng. Commun.* 203, 840-854, <https://doi.org/10.1080/00986445.2015.1076801>, (2016).

[32] M. Tourabi, K. Nohair, M. Traisnel, C. Jama, F. Bentiss, Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole, *Corros. Sci.* 75, 123–133, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.023>, (2013).

[33] A. Moldovan, T. Dannenberg, J. Temmler, L. Kroely, M. Zimmer, J. Rentsch, Ozone-based surface conditioning focused on an improved passivation for silicon heterojunction

solar cells, *Energy. Procedia.* 92 374–380, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.07.115>, (2016).

[34] M.K. Kumawat, S.L. Rokhum, Biodiesel production from oleic acid using biomass-derived sulfonated orange peel catalyst, *Front. Catal.*, 2, 914670, <https://doi.org/10.3389/fctls.2022.914670>, (2022).

[35] A.H. Alshehri, K. Mistry, V.H. Nguyen, K.H. Ibrahim, D. Muñoz-Rojas, M. Yavuz, K. P. Musselman, Quantum-tunneling metal-insulator-metal diodes made by rapid atmospheric pressure chemical vapor deposition, *Adv. Funct. Mater.* 29 1805533, <https://doi.org/10.1002/adfm.201805533>, (2019).

[36] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, Ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution, *Electrochim. Acta*, 55, 1670–1681, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.048>, (2010).

[37] M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, L. Gengembre, H. Vezin, F. Bentiss, Enhanced corrosion resistance of mild steel in normal sulfuric acid medium by 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles: electrochemical, X-ray photoelectron spectroscopy and theoretical studies, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 9267–9276, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.05.062>, (2007).

[38] J. Chen, L. Shen, D. Qi, L. Wu, X. Li, J. Song, X. Zhang, Bandgap tunable Al₁₁-In N films for ultraviolet–visible photodetectors with wide spectral response, *Ceram. Int.* 48, 2802–2810, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.069>, (2022).

[39] P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Xometl, D. Guzmán-Lucero, N. Likhanova, M. Domínguez-Aguilar, I. Lijanová, E. Arce-Estrada, The Inhibition of Aluminum Corrosion in Sulfuric Acid by Poly(1-vinyl-3-alkyl-imidazolium Hexafluorophosphate), *Materials* 7 5711–5734, <https://doi.org/10.3390/ma7085711>, (2014).

[40] I. Boukerche, S. Djerad, L. Benmansour, L. Tifouti, K. Saleh, Degradability of aluminum in acidic and alkaline solutions, *Corros. Sci.* 78 343–352, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.019>, (2014).

- [41] M.A. Amin, Understanding the inhibitory effect of sodium oleate on the corrosion of Al and Al–Cu alloys in 1.0 M H₃PO₄ solution—polarization studies, *J. Appl. Electrochem.* 39 689–696, <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9710-4>, (2009).
- [42] C. Yang, J. Zhu, X. Li, X. Wang, Adsorption of Substituted Benzene Derivatives on Silica: Effects of Electron Withdrawing and Donating Groups, *J Phys Chem C*, 120, 12752–12760, <http://doi:10.1021/acs.jpcc.6b02028>, (2016).
- [43] M. Baranska, J. Popp, Influence of Substituent Type and Position on the Adsorption Mechanism of Phenylboronic Acids: IR and SERS Study, *J Phys Chem A*, 117, 5540–5549. <http://doi:10.1021/jp404184x>, (2013).
- [44] E. Güler, C. Uçar, A. Gül, Effects of Substituent Position on Benzene Vapor Adsorption onto Phenoxy-Substituted Phthalocyanines Thin Films, *Dalton Trans*, 45, 18234–18241. <http://doi:10.1039/C6DT02514H>, (2016).
- [45] H. El-Lateef, M. A. Abo-Riyab, M. A. Tantawy, Influence of Hydroxyl Groups on the Inhibitive Corrosion of Gemini Surfactant for Carbon Steel, *ACS Omega*, 1, 94–110, <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02989>, (2016).
- [46] Z. Salarvand, Enhanced Corrosion Resistance of Mild Steel in 1 M HCl by Benzothiazole Derivatives: Experimental and Theoretical Studies, *Corr Sci*, 114, 133–145. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.002>, (2017).
- [47] Z. Zhao, Synthesis of a Hydroxyl-Containing Corrosion Inhibitor and Its Performance on N80 Steel, *Coatings*, 12, 1975, <https://doi.org/10.3390/coatings12121975>, (2023).
- [48] H. Allal, Y. Belhocine, E. Zouaoui, Computational study of some thiophene derivatives as aluminium corrosion inhibitors, *J. Mol. Liq.* 265, 668–678, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.099>, (2018).
- [49] B. Sakki, M.E. Said, B. Mezhoud, H. Allal, Y. Larbah, A. Kherrouba, A. Chibani, A. Bouraiou, Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of pyridinium salts derivatives for API 5L Gr.B steel in acidic media, *J. Adhes. Sci. Technol.* 36, 2245–2268, <https://doi.org/10.1080/01694243.2021.2008193>, (2022).

- [50] N. Ammouchi, H. Allal, E. Zouaoui, K. Dob, D. Zouied, M. Bououdina, Extracts of *Ruta chalepensis* as green corrosion inhibitor for copper CDA 110 in 3% NaCl medium: experimental and theoretical studies, *Anal. Bioanal. Chem*, 11, 830–850, <https://www.researchgate.net/publication/334986530>, (2019)
- [51] S. Bousba, H. Allal, M. Damous, S. Maza, Computational DFT analysis and molecular modeling on imidazole derivatives used as corrosion inhibitors for aluminum in acidic media, *Comput. Theor. Chem*, 1225 114168, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114168>, (2023).
- [52] M. Damous, H. Allal, Y. Belhocine, S. Maza, H. Merazig, Quantum chemical exploration on the inhibition performance of indole and some of its derivatives against copper corrosion, *J. Mol. Liq*, 340, 117136, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117136>, (2021).
- [53] H. Allal, H. Nemdili, M.A. Zerizer, B. Zouchoune, Molecular structures, chemical descriptors, and pancreatic lipase (1LPB) inhibition by natural products: a DFT investigation and molecular docking prediction, *Struct. Chem*, 35, 223-239, <https://doi.org/10.1007/s11224-023-02176-2>, (2023).
- [54] A. Bouoidina, F. El-Hajjaji, M. Drissi, M. Taleb, B. Hammouti, Ill-Min Chung, S. Jodeh, H. Lgaz, Towards a deeper understanding of the anticorrosive properties of hydrazine derivatives in Acid medium: experimental, DFT and MD simulation assessment, *Metall. Mater. Trans*, 49, 5180–5191, <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4828-4>, (2018).
- [55] J.I. Seeman, Kenichi Fukui, Frontier molecular orbital theory, and the woodward-hoffmann rules. Part II. A sleeping beauty in chemistry, *Chem. Rec*, 22, 1–30, <https://doi.org/10.1002/tcr.202100300>, (2022).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude du 1,2-bis(2-bromobenzylidène) hydrazine (BBBH) synthétisé, en interaction avec l'aluminium (Al 1050) dans une solution aqueuse d'acide sulfurique, démontre que cette base de Schiff constitue un inhibiteur de corrosion très efficace pour l'aluminium en milieu acide (H_2SO_4 1M). L'efficacité inhibitrice (P%) augmente proportionnellement à la concentration de l'inhibiteur, atteignant une valeur maximale de 83,23 % lorsque la concentration de l'inhibiteur est de 600 ppm. Ce composé agit comme un inhibiteur de type mixte, c'est-à-dire qu'il réduit à la fois les réactions anodiques et cathodiques sans modifier les mécanismes de corrosion sous-jacents. Cela signifie qu'il forme une couche protectrice stable qui empêche l'attaque du métal tout en maintenant l'équilibre électrochimique de la surface métallique.

Le processus d'adsorption de l'inhibiteur suit l'isotherme de Langmuir, ce qui est un indicateur important de l'interaction entre l'inhibiteur et la surface de l'aluminium. Cette observation permet de calculer des paramètres thermodynamiques cruciaux tels que la constante d'adsorption (K_{ads}) et l'énergie libre d'adsorption (ΔG_{ads}). Une valeur élevée de K_{ads} suggère une interaction forte entre l'inhibiteur et la surface métallique de l'aluminium, ce qui témoigne de l'efficacité du processus d'adsorption. Par ailleurs, une valeur négative de ΔG_{ads} confirme que l'adsorption est spontanée, ce qui signifie que le processus d'adhésion de l'inhibiteur à la surface de l'aluminium se produit de manière naturelle et exothermique.

En étudiant la corrélation entre l'efficacité d'inhibition et l'énergie libre d'adsorption, il est possible de conclure que l'adsorption de la base de Schiff implique à la fois des processus physiques (tels que l'adsorption van der Waals ou la formation de ponts d'hydrogène) et chimiques (comme la chemisorption). L'adsorption chimique est le mécanisme prédominant, où les groupes fonctionnels de l'inhibiteur, tels que le groupe $-\text{C}=\text{N}-$ et les atomes halogénés (Br), interagissent spécifiquement avec la surface métallique, conduisant à la formation de liaisons covalentes.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'observer des changements significatifs de la topographie de la surface métallique de l'aluminium, avec une surface plus lisse et moins endommagée en présence de l'inhibiteur. Ces résultats indiquent une protection efficace de la surface métallique contre la corrosion, confirmée par la formation d'un film protecteur. De plus, l'analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a permis de confirmer la présence de liaisons N-Al, S-Al et Br-Al sur la surface de l'aluminium, ce qui

soutient l'idée que l'inhibiteur interagit avec la surface métallique par chimisorption, formant ainsi une barrière protectrice.

L'étude a également révélé l'adsorption de molécules d'eau sur la surface de l'aluminium corrodé, ainsi que la formation d'une couche d' Al_2O_3 , ce qui démontre que l'inhibiteur aide à stabiliser cette couche protectrice naturelle de l'oxyde d'aluminium, renforçant ainsi la protection contre la corrosion. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'aluminium a également été confirmée par des études de diffraction des rayons X (DRX), où l'on a observé des modifications du profil de diffraction de l'aluminium après immersion dans une solution d'acide sulfurique avec l'inhibiteur. Cela indique que le composé inhibiteur se dépose effectivement sur la surface métallique, contribuant à la formation d'un film protecteur sur la surface de l'aluminium. De plus, une comparaison électrochimique avec deux nouveaux inhibiteurs avec changement de position qui est le 1,4bis (2 bromobenzilidiène) hydrazine et de la nature de l'hétéroatome 1,2-bis (2-bromo,4-hydroxybenzylidène) hydrazine a été réalisé.

Enfin, la géométrie des molécules de l'inhibiteur a été optimisée à l'aide de la méthode DFT (Density Functional Theory), permettant d'obtenir des informations approfondies sur la réactivité du BBBH vis-à-vis de l'aluminium en milieu acide (H_2SO_4 1M). Les résultats théoriques obtenus sont en parfaite adéquation avec les données expérimentales, ce qui renforce la compréhension du rôle du BBBH en tant qu'inhibiteur de corrosion.

En résumé, cette étude met en lumière l'efficacité du 1,2-bis (2-bromobenzylidène) hydrazine (BBBH), 1,4bis (2 bromobenzilidiène) hydrazine et 1,2-bis (2-bromo,4-hydroxybenzylidène) hydrazine en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'aluminium dans un environnement acide. Le mécanisme d'inhibition repose sur l'adsorption physique et chimique de l'inhibiteur sur la surface métallique, formant un film protecteur stable qui réduit la corrosion. L'utilisation de bases de Schiff comme inhibiteurs de corrosion se révèle prometteuse, non seulement en raison de leur efficacité et de leur faible coût, mais aussi en raison de leur impact environnemental réduit, ce qui les rend particulièrement adaptés pour des applications industrielles visant à protéger les matériaux métalliques contre la corrosion

Perspectives

Cette étude ouvre plusieurs pistes de recherche prometteuses pour approfondir et élargir l'utilisation de l'inhibiteur de corrosion BBBH. Une première orientation consisterait à étudier l'effet de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice du BBBH. Une telle exploration permettrait d'optimiser les conditions d'utilisation en identifiant les paramètres favorables à la formation d'un film protecteur stable et performant. Par ailleurs, bien que l'étude actuelle soit centrée sur l'aluminium, l'extension de l'évaluation de BBBH à d'autres alliages métalliques (tels que les alliages de cuivre, de fer ou de zinc) représenterait une étape importante pour tester sa polyvalence et ses limites dans divers contextes industriels. Une autre perspective intéressante réside dans le développement de formulations mixtes en combinant BBBH avec d'autres inhibiteurs, organiques ou inorganiques, en vue d'exploiter des effets synergiques pouvant améliorer l'efficacité globale tout en réduisant les coûts ou en renforçant la durabilité.

Il serait également pertinent de mener des études à long terme sur la durabilité et la stabilité du film protecteur formé par BBBH, notamment sous l'effet de cycles de corrosion répétés, de variations de pH ou de nettoyages fréquents, afin d'évaluer sa résistance dans des environnements réels. L'analyse de l'impact environnemental et économique de BBBH constitue aussi un axe incontournable, en particulier en ce qui concerne sa biodégradabilité, son écotoxicité et son coût de production, dans une optique de développement durable. D'un point de vue fondamental, des simulations avancées (telles que la dynamique moléculaire) pourraient être menées pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption et d'interaction entre BBBH et les surfaces métalliques à l'échelle atomique.

En parallèle, l'étude des complexes métalliques formés entre BBBH et divers ions métalliques permettrait d'explorer de nouvelles propriétés inhibitrices, susceptibles d'enrichir le champ d'application du composé. Enfin, une évaluation biologique approfondie. Ces différentes pistes pourraient constituer la base de travaux futurs contribuant à la conception d'inhibiteurs de corrosion à la fois efficaces, durables et respectueux de l'environnement.