



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique
Université d'El Oued
Faculté de technologie
Laboratoire de biotechnologie, biomatériaux et matériaux condensés



Thèse de doctorat

Soumise en vue de l'obtention du diplôme de doctorat (LMD)

Domaine : Génie des procédés et pétrochimie

Spécialité : Génie chimique

**Synthèse et étude électrochimique des
hydroxy base de Schiff substituées**

Présenté par: Abir Benaissa

Soutenue le 30/11/2025, en présence du jury d'examen :

Name	Rank	Affiliation	Rôle
Yazid Mohamed Belghit	MCA	Université d'el Oued	Superviseur
Barani Djamal	MCA	Université d'el Oued	Co-Superviseur
Ben Mya Omar	Pr	Université d'el Oued	Président
Guerram Abdelmadjid	MCA	Université d'el Oued	Examineur
Labed Brahim	Pr	Ecole normale supérieure de Ouargla	Examineur
Khadidja Bouziane	MCA	Université de Ouargla	Examineur

Année académique : 2025-2026 / 1447-1448 AH



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique
Université d'El Oued
Faculté de technologie
Laboratoire de biotechnologie, biomatériaux et matériaux condensés



Thèse de doctorat

Soumise en vue de l'obtention du diplôme de doctorat (LMD)

Domaine : Génie des procédés et pétrochimie

Spécialité : Génie chimique

**Synthèse et étude électrochimique des
hydroxy base de Schiff substituées**

Présenté par: Abir Benaissa

Soutenue le 30/11/2025, en présence du jury d'examen :

Name	Rank	Affiliation	Rôle
Yazid Mohamed Belghit	MCA	Université d'el Oued	Superviseur
Barani Djamel	MCA	Université d'el Oued	Co-Superviseur
Ben Mya Omar	Pr	Université d'el Oued	Président
Guerram Abdelmadjid	MCA	Université d'el Oued	Examineur
Labeled Brahim	Pr	Ecole normale supérieure de Ouargla	Examineur
Khadidja Bouziane	MCA	Université de Ouargla	Examineur

Année académique : 2025-2026 / 1447-1448 AH

Dédicace

À ma famille et à mes amis, qui m'ont toujours soutenu, encouragé et cru en moi, même dans les moments où je doutais de moi-même.

Votre amour a été mon refuge.

À mes mentors, qui m'ont tendu la main, partagé leur sagesse et allumé des flambeaux d'idées là où je ne voyais que des ombres. Vous avez transformé mes pas hésitants en chemin.

Et à tous ceux qui rêvent et travaillent pour un avenir meilleur : si mon travail peut aider ou inspirer quelqu'un, même un peu, j'en serai très reconnaissante.



Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude au **Dr. Yazid Mohamed Belhit**, mon superviseur, pour son soutien indéfectible tout au long de ces années de thèse. Bien plus qu'un directeur de recherche, il a été un guide précieux, rendant ce travail possible tout en façonnant ma démarche scientifique.

Je souhaite également adresser mes sincères remerciements à **Dr. Barani Djamal**, mon co-superviseur, pour son accompagnement, ses conseils et sa disponibilité.

Ma reconnaissance s'étend aussi aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail : **Pr. Ben Mya Omar**, **Dr. Guerram Abdelmadjid**, **Pr. Labeled Brahim**, **Dr. Khadidja Bouziane**. Je les remercie chaleureusement pour le temps consacré à la lecture de ce manuscrit, pour leurs remarques constructives et pour l'intérêt porté à mes travaux.

Je tiens également à remercier chaleureusement le **Pr. Laouini Salah Eddine** pour ses précieux conseils et nos fructueuses collaborations. Travailler à ses côtés a été un véritable honneur, tant pour son expertise exceptionnelle en chimie que pour l'inspiration que ses travaux m'ont apportée.

Je garde une reconnaissance toute particulière pour les membres des laboratoires **BBCM** et **VTRS**. J'y ai rencontré des collègues remarquables, dont chacun m'a apporté un enseignement précieux qui a marqué mon parcours.

Un remerciement tout particulier à mes collègues de laboratoire, et plus spécialement à **Dr Latra Benkhira**, dont le soutien constant a été d'un précieux secours durant ces quatre années exigeantes

À mes amis, ceux d'El Oued comme ceux restés à Biskra : merci d'avoir rendu cette aventure humaine si riche de sens. Vos rires et votre soutien ont illuminé les moments difficiles.

Enfin, mes mots les plus tendres vont à ma mère et à mes frères et sœurs. Votre amour inconditionnel a été mon ancrage, et cette thèse est aussi la vôtre.

Résumé

Cette étude présente une évaluation approfondie des propriétés inhibitrices de corrosion des bases de Schiff (SB, HL) et de leurs complexes cuivreux correspondants (CSB, CHL) sur l'acier API 5L XC52 dans une solution d'HCl 1M. Les composés synthétisés ont été minutieusement caractérisés par FTIR, UV-Vis, RMN, SEM-EDX, ATG et DRX, confirmant leur structure et leur stabilité thermique. Les techniques électrochimiques, incluant la perte de poids gravimétrique, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ont révélé que les inhibiteurs SB/CSB et HL/CHL agissent comme des inhibiteurs mixtes, réduisant efficacement à la fois les processus d'oxydation anodique et de réduction cathodique. À une concentration optimale de 10^{-3} M, des efficacités maximales d'inhibition ont été atteintes : 93 % pour SB, 97 % pour CSB, 89 % pour HL et 94 % pour CHL. Les données de polarisation de Tafel ont montré une diminution significative de la densité de courant de corrosion, passant de $0.0231 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (échantillon témoin) à aussi bas que $0.0012 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour les inhibiteurs, avec un léger décalage anodique du potentiel de corrosion, particulièrement observé pour CSB et CHL. Les résultats d'EIS ont indiqué une augmentation notable de la résistance de transfert de charge (de $0.276 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ pour le témoin à $3.2676 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ pour CSB) et une réduction marquée de la capacité de la double couche (de $0.3225 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ à environ $0.067 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour CSB/CHL), confirmant l'adsorption efficace des inhibiteurs à la surface de l'acier. Les études d'adsorption ont suivi le modèle d'isotherme de Langmuir ($R^2 \approx 0.999$), suggérant une chimisorption en monocouche, avec des valeurs d'énergie libre de Gibbs comprises entre -38.658 et $-39.921 \text{ kJ}/\text{mol}$. Les simulations Monte Carlo ont confirmé l'interaction forte entre les inhibiteurs et la surface Fe(111), révélant des énergies d'adsorption supérieures pour les complexes cuivreux ($-2405.67 \text{ kcal}/\text{mol}$ pour CHL et $-2405.6740 \text{ kcal}/\text{mol}$ pour CSB) par rapport à leurs ligands respectifs. Dans l'ensemble, les résultats mettent en évidence la performance accrue des complexes cuivreux, en particulier CSB et CHL, en tant qu'inhibiteurs de corrosion efficaces et écologiques pour l'acier au carbone en milieu acide, offrant un potentiel prometteur pour des applications industrielles.

Mots-clés : Inhibition de corrosion, Base de Schiff, Complexe cuivreux, Analyse électrochimique, Adsorption, Acier API 5L XC52, Protection de surface, Chimisorption

Abstract

This study presents a comprehensive evaluation of the corrosion inhibition properties of Schiff bases (SB, HL) and their corresponding copper complexes (CSB, CHL) on API 5L XC52 steel in 1M HCl solution. The synthesized compounds were thoroughly characterized using FTIR, UV-Vis, NMR, SEM-EDX, TGA, and XRD, confirming their structures and thermal stability. Electrochemical techniques, including gravimetric weight loss measurements, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), revealed that both SB/CSB and HL/CHL act as mixed-type inhibitors, effectively reducing both anodic and cathodic corrosion processes. At an optimal concentration of 10^{-3} M, maximum inhibition efficiencies were achieved: 93% for SB, 97% for CSB, 89% for HL, and 94% for CHL. Tafel polarization data demonstrated a significant decrease in corrosion current density, with values dropping from $0.0231 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (blank) to as low as $0.0012 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for the inhibitors, while a slight anodic shift in corrosion potential was particularly noted for CSB and CHL. EIS results indicated a notable increase in charge transfer resistance (from $0.276 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ for blank to $3.2676 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ for CSB) and a marked decrease in double-layer capacitance (from $0.3225 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ to $\sim 0.067 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ for CSB/CHL), confirming effective inhibitor adsorption onto the steel surface. Adsorption studies followed the Langmuir isotherm model ($R^2 \approx 0.999$), suggesting monolayer chemisorption with calculated Gibbs free energy values ranging from -38.658 to $-39.921 \text{ kJ}/\text{mol}$. Monte Carlo simulations corroborated the strong adsorption interaction between the inhibitors and the Fe(111) surface, revealing superior adsorption energies for the copper complexes ($-2405.67 \text{ kcal}/\text{mol}$ for CHL and $-2405.6740 \text{ kcal}/\text{mol}$ for CSB), compared to their respective ligands. Overall, the results highlight the enhanced inhibition performance of copper complexes, particularly CSB and CHL, as efficient, eco-friendly corrosion inhibitors for carbon steel in acidic environments, offering promising potential for industrial applications.

Keywords: Corrosion inhibition, Schiff base, Copper complex, Electrochemical analysis, Adsorption, API 5L XC52 steel, Surface protection, Chemisorption

ملخص

تقدم هذه الدراسة تقييماً شاملاً لخواص تثبيط التآكل لأسس شيف (SB, HL) ومركباتها النحاسية المقابلة (CSB, CHL) على فولاذ API 5L XC52 في محلول حمض الهيدروكلوريك بتركيز 1 مولار. تم توصيف المركبات المحضرة بدقة باستخدام تقنيات FTIR، UV-Vis، NMR، SEM-EDX، TGA وXRD، مما أكد تركيبها واستقرارها الحراري. أظهرت الدراسات الكهروكيميائية، بما في ذلك قياسات فقد الوزني، استقطاب تافيل الديناميكي، وقياس مطيافية الممانعة الكهربائية (EIS)، أن المثبطات SB/CSB و HL/CHL تعمل كمثبطات من النوع المختلط، حيث تقلل بفعالية من معدلات التآكل في كلا الاتجاهين الأنودي والكاثودي. عند التركيز الأمثل 10^{-3} مولار، تم تحقيق كفاءات تثبيط قصوى بلغت 93% لـ SB، 97% لـ CSB، و 89% لـ HL، و 94% لـ CHL. أظهرت بيانات استقطاب تافيل انخفاضاً كبيراً في كثافة تيار التآكل، من $0.0231 \mu A/cm^2$ (للعينة المرجعية) إلى $0.0012 \mu A/cm^2$ مع إضافة المثبطات، مع ملاحظة إزاحة طفيفة في جهد التآكل نحو الأنود، خاصةً مع CSB و CHL. أظهرت نتائج EIS زيادة ملحوظة في مقاومة نقل الشحنة (من $0.276 K\Omega.cm^2$ للعينة المرجعية إلى $3.2676 K\Omega.cm^2$ لـ CSB)، وانخفاضاً ملحوظاً في سعة الطبقة المزدوجة (من $0.3225 \mu F/cm^2$ إلى $\sim 0.067 \mu F/cm^2$ لـ CSB و CHL)، مما يؤكد فعالية امتصاص المثبطات على سطح الفولاذ. أظهرت دراسات الامتزاز توافقاً مع نموذج لانغموير ($R^2 \approx 0.999$)، مما يشير إلى حدوث امتزاز كيميائي أحادي الطبقة، مع قيم لطاقة جيبس الحرة تتراوح بين -38.658 و-39.921 كج/مول. أكدت محاكاة مونت كارلو التفاعل القوي بين المثبطات وسطح Fe(111)، مع طاقات امتزاز عالية للمركبات النحاسية ($CHL -2405.67 kcal/mol$ لـ $CSB -2405.6740 kcal/mol$) مقارنةً بالليجندات الخاصة بها. بشكل عام، تبرز النتائج الأداء المتفوق للمركبات النحاسية، وخاصة CSB و CHL، كمثبطات فعالة وصديقة للبيئة لتآكل الفولاذ الكربوني في الأوساط الحمضية، مما يفتح آفاقاً واعدة لتطبيقات صناعية.

الكلمات المفتاحية: تثبيط التآكل، قاعدة شيف، مركب نحاسي، التحليل الكهروكيميائي، الامتزاز، فولاذ API 5L XC52، حماية السطح، الامتزاز الكيميائي.

Tableau des Matières

<i>Dédicace</i>	<i>i</i>
<i>Remerciements</i>	<i>ii</i>
<i>Résumé</i>	<i>iii</i>
<i>Abstract</i>	<i>iv</i>
<i>ملخص</i>	<i>v</i>
<i>Tableau des Matières</i>	<i>vi</i>
<i>List des Figures</i>	<i>viii</i>
<i>Liste Des Tableaux</i>	<i>x</i>
<i>Introduction Général</i>	<i>1</i>
<i>Chapitre 1 : Revue bibliographique</i>	<i>4</i>
1.1 Introduction	4
1.2. Généralité et intérêt scientifique	4
1.3. Bases de Schiff : Définitions et généralités	5
1.4. Rôle des groupes hydroxyle (-OH) dans la structure	6
1.5. Propriétés électrochimiques des bases de Schiff	7
1.6. Mécanismes Inhibition de la corrosion par les bases de Schiff	8
1.7. Techniques de caractérisations	9
1.8. Études antérieures sur les inhibiteurs à base de Schiff et leurs complexes	15
1.9. Conclusion	19
<i>Chapitre 2 : Matériaux et méthodes</i>	<i>20</i>
2.1 Introduction	20
2.2 Matériaux et produits chimiques	20
2.3 Appareillage et méthodes analytiques pour la caractérisation des bases de Schiff et leurs complexes	20
2.4 Méthodologie de synthèse des bases de Schiff et de leurs complexes cuivriques	21
2.5 Évaluation électrochimique	23
2.6 Étude gravimétrique	26
2.7 Analyse SEM-EDX de l'acier	27
2.8 Simulation de localisation d'adsorption	27
2.9 Conclusion	28
<i>Chapitre 3 : Résultats et applications</i>	<i>29</i>

3.1	Introduction	29
3.3	Analyse électrochimique	46
3.4	Évaluation gravimétrique	59
3.5	Analyse morphologique et compositionnelle des surfaces d'acier XC52	62
3.6	Isothermes d'adsorption	68
3.7	Étude par simulation Monte Carlo et distribution des énergies d'adsorption sur Fe(111)	71
3.8	Conclusion	86
	<i>Conclusion</i>	87
	<i>Références</i>	89
	<i>Annexes</i>	98

List des Figures

Chapitre 1

Figure 1. 1 Schéma illustrant les principaux types de corrosion rencontrés dans les conduites métalliques (pipelines) [31] _____	5
Figure 1. 2 Représentation générale d'une base de Schiff et mécanisme de formation. _____	6
Figure 1. 3 Schéma des domaines d'application biologiques des bases de Schiff[32] _____	7
Figure 1. 4 Exemple d'étude multidimensionnelle de l'efficacité inhibitrice du DMTS sur l'acier XC38; corrélation entre modélisation moléculaire, analyses de surface et performance anticorrosion [33] _____	8
Figure 1. 5 Illustration du mécanisme d'inhibition via adsorption [34] _____	9
Figure 1. 6 Schéma d'un spectrophotomètre FT-IR. _____	10
Figure 1. 7 Schéma d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau. La lampe au tungstène émet de la lumière visible, tandis que la lampe D2 génère de la lumière ultraviolette. Le rayonnement électromagnétique est dirigé vers un monochromateur qui sélectionne les longueurs d'onde de l'échantillon[35] _____	10
Figure 1. 8 A ¹ H NMR spectrometer uses a superconducting magnet and RF pulses to excite proton spins in a sample. The resulting signals are detected, amplified, and processed by a computer to produce a spectrum of chemical shifts.[36] _____	11
Figure 1. 9 Schéma d'un diffractomètre à poudre à rayons X _____	12
Figure 1. 10 Schéma de l'appareil TGA à micro-ondes[37] _____	12
Figure 1. 11 Forme schématique du MEB. [38] _____	13
Figure 1. 12 Schéma du principe de fonctionnement d'un AFM _____	14
Figure 1. 13 Installation et circuit électrochimiques. (A) Station électrochimique et cellule présentant une configuration à trois électrodes. (B) Circuit électrique représentant la cellule électrochimique. À droite, réactions faradiques et non faradiques.[39]	15

Chapitre 2

Figure 2. 1 Mécanisme de synthèse de la base de Schiff (HL) et de son complexe de cuivre (CHL) _	22
Figure 2. 2 Mécanisme de synthèse de la base de Schiff (SB) et de son complexe de cuivre (CSB) _	23

Chapitre 3

Figure 3. 1 Spectre infrarouge de (a) la base de Schiff HL et (b) complexe de cuivre CHL _____	30
Figure 3. 2 Spectres infrarouges de (a) la base de Schiff (SB) et (b) complexe de cuivre (CSB) _____	32
Figure 3. 3 Spectres UV-Vis de (a) SB,CSB et (b) HL,CHL _____	33
Figure 3. 4 Spectre RMN 1H de la base de Schiff (SB) _____	34
Figure 3. 5 Spectre RMN 1H de la base de Schiff HL _____	35
Figure 3. 6 Spectre RMN du 13C de la base de Schiff (SB) _____	36
Figure 3. 7 Spectre RMN du 13C de la base de Schiff (HL) _____	37
Figure 3. 8 Diagramme de diffraction des rayons X du complexe de cuivre (a) (CSB), (b) (CHL) _	39
Figure 3. 9 Image en couches EDX (a) SB, spectres EDX (b) CSB, images MEB de (c) SB , (d) CSB _____	41
Figure 3. 10 Image MEB de (a) HL (b) CHL et spectres EDX de (c) HL (d) CHL _____	42
Figure 3. 11 Analyses thermiques par TGA de SB et CSB _____	43
Figure 3. 12 Analyses thermiques par TGA de HL et CHL _____	44

Figure 3. 13 Analyses thermiques par DTA de SB et CSB	45
Figure 3. 14 Analyses thermiques par DTA de HL et CHL	46
Figure 3. 15 Courbes de voltammétrie cyclique montrant la densité de courant en fonction du potentiel pour : (a) SB, (b) SB et CSB, (c) HL, et (d) HL et CHL.	47
Figure 3. 16 Évolution du potentiel à circuit ouvert (OCP) en présence de différentes concentrations des inhibiteurs (a) HL (b) CHL (c) SB (d) CSB dans une solution corrosive.	50
Figure 3. 17 Courbes de polarisation Tafel pour (a) HL, (b) CHL, (c) SB, et (d) CSB.	52
Figure 3. 18 Courbes de Nyquist pour les inhibiteurs HL (a), CHL (b), SB (c) et CSB (d) sur acier XC52 dans HCl 1 M à différentes concentrations	54
Figure 3. 19 circuit équivalent de type Randles modifié	56
Figure 3. 20 Les diagrammes Bode; angle de phase et module d'impédance (a) HL (b) CHL (c) SB (d) CSB	57
Figure 3. 21 Graphes de Bode (phase et impédance) pour les inhibiteurs (a,c) HL, (b,d) CHL, (e,g) SB et (f,h) CSB adsorbés sur l'acier XC52 en solution de HCl 1 M à différentes concentrations	59
Figure 3. 22 Perte de poids en fonction du temps pour différentes concentrations d'inhibiteur : (a) HL et (b) CHL (c) SB (d) CSB.	60
Figure 3. 23 Effet des concentrations de base de de (a) HL, CHL et (b) SB, CSB sur l'efficacité de l'inhibition et la perte de poids	61
Figure 3. 24 Images MEB de la surface de l'acier après 12 H : (a) Contrôle, (b) HCl, (c) SB, (d) CSB, (e) HL, (f) CHL.	64
Figure 3. 25 EDX of (a)CONTROL (b) HCl (c) SB (d) CSB (e) HL (f) CHL	68
Figure 3. 26 Langmuir presentation of (a) HL, (b) CHL, (c) SB and (d) CSB for XC52 steel in 1M HCl at 25 °C after 24h immersion.	69
Figure 3. 27 Structure optimisée des molécules (a) HCl, (b) Eau, (c) SB, (d) CSB, (e) HL et (f) CHL.	71
Figure 3. 28 Orbitales moléculaires frontières ; HOMO et LUMO de (a) HCl, (b) Eau, (c) SB, (d) CSB, (e) HL, (f) CHL.	74
Figure 3. 29 Configurations d'adsorption d'une molécule de SB(A) et de CSB(B) adsorbée à la surface du fer dans une solution d'acide chlorhydrique. Vue de dessus (1) et vue de côté (2)	75
Figure 3. 30 Configurations d'adsorption d'une molécule de HL (A) et de CHL (B) adsorbée à la surface du fer dans une solution d'acide chlorhydrique. Vue de dessus (1) et vue de côté (2).	76
Figure 3. 31 Profil énergétique typique pour une molécule de (a) HL et (b) CHL (c) SB et (d) CSB adsorbés sur la surface de Fe (111) en solution acide.	82
Figure 3. 32 Distribution de l'énergie d'adsorption des composés adsorbés sur la surface de Fe (111) en présence de 50H ₂ O et 10HCl.	84
Figure 3. 33 Courbe d'énergie d'optimisation pour les composés étudiés à l'aide des outils GMol3	85

Liste Des Tableaux

Tableau 3. 1	Analyse élémentaire et physique de HL, CHL, SB et CSB	29
Tableau 3. 2	Assignation des bandes FT-IR de HL et CHL	30
Tableau 3. 3	Assignation des bandes FT-IR de SB et CSB	32
Tableau 3. 4	Données cristallographiques pour CHL	38
Tableau 3. 5	Données cristallographiques pour le CSB	39
Tableau 3. 6	Étapes de dégradation thermique et pertes de masse de SB et CSB.	43
Tableau 3. 7	Données TGA de HL et CHL : étapes de dégradation et pertes de masse.....	44
Tableau 3. 8	Paramètres électrochimiques des composés SB, CSB, HL et CHL déduits des pics optimaux par voltamétrie cyclique.....	48
Tableau 3. 9	Paramètres de polarisation potentio-dynamique pour la corrosion de l'API 5L XC52 dans une solution HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de SB, CSB ,HL et CHL à 25°C.....	52
Tableau 3. 10	Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier XC52 en solution HCl avec différentes concentrations d'inhibiteurs SB, CSB, HL et CHL	54
Tableau 3. 11	Données de perte de poids pour l'acier doux 1M HCl sans et avec différentes concentrations de HL, CHL, SB et CSB à 298 K après 24 h d'émergence.	61
Tableau 3. 12	Diverses équations d'isothermes d'adsorption et leurs résultats.....	69
Tableau 3. 13	Énergies d'adsorption et modes d'adsorption préférentiels des inhibiteurs HL, CHL, SB et CSB sur la surface Fe(111) en comparaison avec H ₂ O et HCl	72
Tableau 3. 14	Énergies HOMO, LUMO et gaps énergétiques des inhibiteurs sur Fe(111)	73
Tableau 3. 15	Descripteurs de localisateurs d'adsorption des dix configurations d'adsorption les plus basses des molécules de SB adsorbées sur Fe (111) en présence de 50H ₂ O et 10HCl (toutes les valeurs sont en kcal/mol)	77
Tableau 3. 16	Descripteurs de localisateur d'adsorption dix configurations d'adsorption les plus basses du complexe CSB adsorbé sur Fe (111) en présence de 50H ₂ O et 10HCl (toutes les valeurs en kcal/mol).	78
Tableau 3. 17	Descripteurs de localisateur d'adsorption dix configurations d'adsorption les plus basses du complexe HL adsorbé sur Fe (111) en présence de 50H ₂ O et 10HCl (toutes les valeurs en kcal/mol).	79
Tableau 3. 18	Descripteurs de localisateur d'adsorption dix configurations d'adsorption les plus basses du complexe CHL adsorbé sur Fe (111) en présence de 50H ₂ O et 10HCl (toutes les valeurs en kcal/mol).	80

Introduction

Générale

Introduction Générale

La corrosion des métaux demeure un défi industriel majeur[1], engendrant chaque année des pertes économiques globales estimées à environ 2500 milliards de dollars[2]. Ce phénomène affecte particulièrement les infrastructures métalliques exposées à des milieux agressifs[3], tels que les pipelines[4], les équipements mécaniques et les installations industrielles[5]. L'acier API 5L XC52, utilisé massivement dans le transport de pétrole et de gaz grâce à sa robustesse mécanique et sa résistance à la pression[6], est pourtant vulnérable à la corrosion, notamment en présence d'acide chlorhydrique[7], qui intervient dans des opérations industrielles courantes telles que le décapage et l'acidification des puits pétroliers[8]. Assurer la durabilité et la sécurité de ces infrastructures critiques exige donc le développement de solutions efficaces pour prévenir la dégradation métallique[9].

Le recours aux inhibiteurs de corrosion organiques s'impose comme une stratégie à la fois économique et respectueuse de l'environnement[10]. Ces composés fonctionnent en adsorbant sur la surface métallique, créant une barrière protectrice qui limite l'accès des agents corrosifs, tels que les ions hydrogène (H^+) et chlorure (Cl^-), aux sites réactifs du métal[11]. Parmi ces inhibiteurs, les bases de Schiff se distinguent par leur groupe azométhine ($-C=N-$) conjugué à des hétéroatomes donateurs d'électrons, notamment l'azote et le soufre[12]. Ces caractéristiques confèrent à ces molécules une forte affinité d'adsorption, renforcée par leur planéité et leur capacité à interagir par liaison de coordination avec le substrat métallique[13]. En outre, leur toxicité modérée et leur biodégradabilité en font des candidats particulièrement adaptés à une chimie durable[14].

La formation de complexes métalliques à partir de ces bases de Schiff, notamment avec le cuivre, améliore encore leurs performances anticorrosion[15]. La coordination de l'ion cuivre(II) induit une redistribution électronique favorable, augmentant la densité électronique locale sur les sites actifs du ligand[16]. Cette interaction confère une rigidité moléculaire accrue, favorisant une adsorption chimique plus stable et une meilleure résistance mécanique du film protecteur formé[17]. De plus, la nature multifonctionnelle du complexe cuivré permet d'associer des interactions covalentes et électrostatiques, maximisant ainsi la protection contre la diffusion des ions corrosifs[18].

Dans cette étude, nous avons synthétisé deux types de bases de Schiff. La première est dérivée de la 2,6-diaminopyridine, dont l'anneau pyridyle et les groupes amino renforcent la capacité de coordination et la stabilité du complexe[19]. Bien que cette molécule soit plus coûteuse et moins accessible que d'autres amines classiques, elle présente des avantages significatifs en termes de

coordination et de robustesse moléculaire, ce qui justifie son utilisation dans des applications industrielles exigeantes[20]. La seconde base de Schiff a été synthétisée à partir de sulfanilamide, un composé reconnu pour sa forte capacité d'adsorption et son effet inhibiteur prononcé [21] Ce précurseur constitue un excellent compromis entre coût, disponibilité et efficacité, notamment grâce à sa fonctionnalité soufrée complémentaire [22].

Ces ligands ont ensuite été complexés au cuivre(II) dans le but d'améliorer leur efficacité sur l'acier API 5L XC52 exposé à une solution d'acide chlorhydrique 1 M. Le choix de ces molécules vise à combiner les propriétés intrinsèques des hétéroatomes donneurs et la stabilisation induite par la complexation métallique, afin d'obtenir un inhibiteur à action mixte, capable d'agir tant sur les anodiques que sur les cathodiques[23]. Leur combinaison et leurs complexes cuivrés sont donc étudiés pour exploiter un effet synergique susceptible d'optimiser la protection anticorrosion[15].

Les composés des bases de Schiff et leurs complexes cuivrés ont été caractérisés par des techniques analytiques variées : microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la morphologie des films, spectroscopies UV-Vis et infrarouge (IR) pour identifier les groupes fonctionnels et la coordination, résonance magnétique nucléaire (RMN) pour confirmer la structure moléculaire, ainsi que l'analyse thermogravimétrique (TGA) pour évaluer la stabilité thermique. Ces analyses fournissent une compréhension approfondie des propriétés physico-chimiques des inhibiteurs[24].

L'efficacité inhibitrice a été évaluée par des méthodes électrochimiques sensibles, telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), qui permet de quantifier la résistance à la charge et la capacité de formation du film, et la polarisation potentiodynamique, qui renseigne sur la nature mixte de l'inhibition, affectant à la fois les réactions anodiques et cathodiques[25]. Pour compléter l'approche expérimentale, des simulations de Monte Carlo ont été réalisées afin de modéliser l'adsorption moléculaire sur la surface Fe(111), confirmant une interaction préférentielle des complexes cuivrés, en accord avec les isothermes de Langmuir. Ces simulations permettent de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption, ainsi que la stabilité et la répartition électronique des inhibiteurs à l'interface métal-solution[26].

Les résultats expérimentaux montrent clairement que les complexes cuivre(II) surpassent leurs ligands seuls en termes d'efficacité et de durabilité, traduisant la formation d'un film protecteur plus dense, homogène et durable. Ce film agit comme une barrière mécanique et chimique, réduisant la diffusion des ions agressifs et prolongeant ainsi la durée de vie des infrastructures métalliques[27]. L'intégrité structurelle et la stabilité thermique des inhibiteurs, validées par les analyses

complémentaires, confirment leur aptitude à des applications industrielles exigeantes.

Au-delà de leur performance technique, ces inhibiteurs s'inscrivent dans une démarche de développement durable[15]. Leur synthèse a été optimisée pour réduire l'impact environnemental, en privilégiant l'usage de solvants verts et de procédés peu énergivores[28]. Leur biodégradabilité rapide et leur faible toxicité intrinsèque réduisent les risques écotoxicologiques[29], offrant une alternative aux inhibiteurs conventionnels souvent dérivés de métaux lourds ou de composés organophosphorés[30].

Cette recherche se déploie à travers trois chapitres complémentaires :

- Chapitre 1 : Revue bibliographique

Analyse critique de la littérature relative aux bases de Schiff et leurs complexes métalliques, mettant en lumière leurs propriétés structurales, mécanismes d'inhibition et applications dans la protection anticorrosion.

- Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

Description détaillée des synthèses des composés étudiés, des techniques de caractérisation physico-chimiques employées, ainsi que des protocoles électrochimiques pour l'évaluation de leur efficacité inhibitrice sur l'acier API 5L XC52.

- Chapitre 3 : Résultats et applications

Présentation et interprétation approfondie des résultats expérimentaux, modélisations computationnelles et implications potentielles dans le secteur pétrolier et gazier.

La conclusion propose une synthèse des avancées réalisées, mettant en avant la supériorité des complexes cuivrés et ouvrant des perspectives pour la conception de nouveaux ligands hybrides, l'intégration de nanomatériaux ou l'optimisation des procédés à l'échelle industrielle.

Chapitre 1

Revue

bibliographique

Chapitre 1 : Revue bibliographique

1.1 Introduction

La corrosion, en particulier en milieu acide, constitue un défi majeur pour les industries métallurgiques en raison de ses conséquences économiques et techniques[31]. Parmi les stratégies de protection, l'utilisation d'inhibiteurs organiques, notamment les bases de Schiff et leurs complexes, s'est imposée grâce à leur efficacité et leur polyvalence[32]. Ce chapitre propose une synthèse des connaissances actuelles sur ces composés, en abordant leur synthèse, leurs propriétés anticorrosion, les méthodes de caractérisation utilisées, ainsi que les principales avancées et lacunes identifiées dans la littérature.

1.2. Généralité et intérêt scientifique

La corrosion des métaux représente un enjeu technologique et économique majeur, affectant la durabilité et la sécurité des infrastructures métalliques dans divers secteurs industriels[33]. Les pertes économiques liées à la corrosion sont estimées à plusieurs milliards de dollars chaque année à l'échelle mondiale[34]. Ce phénomène est particulièrement préoccupant dans les milieux agressifs, comme les environnements acides rencontrés lors des processus industriels tels que le décapage ou l'acidification des puits pétroliers[35]. L'acier, notamment l'alliage API 5L XC52, bien que reconnu pour ses propriétés mécaniques, demeure sensible à ces attaques corrosives[36]. Une représentation des principaux types de corrosion observés dans les conduites métalliques est présentée à la **Figure 1.1**, mettant en évidence la diversité des mécanismes en jeu (corrosion interne, externe, fissuration, etc.).

Pour faire face à cette problématique, l'usage d'inhibiteurs de corrosion apparaît comme une solution efficace, économique et respectueuse de l'environnement[37]. Parmi ces inhibiteurs, les composés organiques et notamment les bases de Schiff se distinguent par leur capacité à former des barrières protectrices sur les surfaces métalliques, réduisant ainsi la vitesse de dégradation[17]. Comprendre et améliorer les propriétés de ces inhibiteurs constitue aujourd'hui un axe stratégique de la recherche dans le domaine de la chimie des matériaux et de la protection contre la corrosion[38].

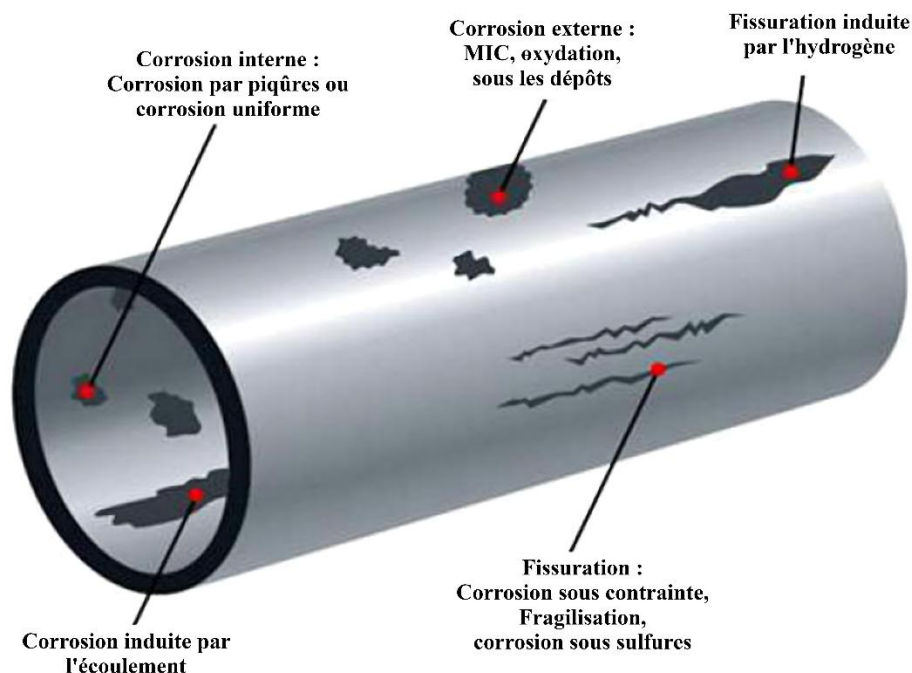


Figure 1. 1 Schéma illustrant les principaux types de corrosion rencontrés dans les conduites métalliques (pipelines) [39]

1.3.Bases de Schiff : Définitions et généralités

Les bases de Schiff sont des composés organiques renfermant une liaison imine ($C=N$), formée par la condensation d'une amine primaire avec un composé carbonyle[38]. Ce processus, acido-catalysé et réversible[40]. **Figure 1.2** illustre la structure générale d'une base de Schiff ainsi que le mécanisme réactionnel de sa formation. Grâce à leur structure modulable ($R_1R_2C=NR_3$), ces molécules présentent des propriétés électroniques distinctives qui les rendent attractives pour des usages chimiques diversifiés[41]. Et se distinguent par leur stabilité[42], leur aptitude à la complexation métallique[41] et, dans certains cas, leur activité optique[43]. Les variantes portant des groupes hydroxyle, dites hydroxy bases de Schiff substituées, possèdent une polarité accrue et une meilleure interaction avec les métaux, ce qui améliore leur efficacité comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide[44].

Grâce à leur capacité à agir comme ligands en chimie de coordination, les bases de Schiff forment des complexes métalliques aux propriétés catalytiques[45], biologiques et électrochimiques notables[46]. Leur polyvalence les rend particulièrement intéressantes pour la chimie des matériaux, la détection moléculaire[47] et, plus spécifiquement, pour des applications électrochimiques telles que l'inhibition de la corrosion[48].

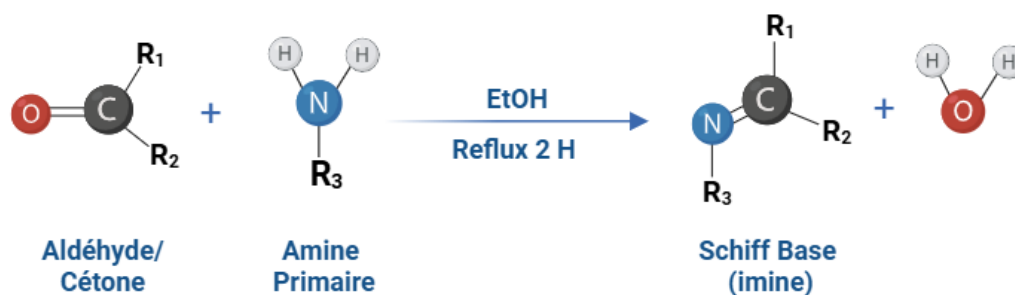


Figure 1. 2 Représentation générale d'une base de Schiff et mécanisme de formation.

1.4.Rôle des groupes hydroxyle (-OH) dans la structure

L'ajout de groupes hydroxyle (-OH) dans la structure des bases de Schiff modifie profondément leurs propriétés physico-chimiques[49]. Ces groupes favorisent la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires, stabilisent la conformation moléculaire et augmentent la polarité, ce qui améliore la solubilité et l'affinité pour les surfaces métalliques[50]. Les substituants exercent des effets électroniques variés : les groupes donneurs d'électrons renforcent la densité autour de l'azote de l'imine, favorisant la complexation métallique, tandis que les groupes attracteurs d'électrons la réduisent, altérant ainsi la stabilité et la réactivité[49]. Ces effets, combinant influences inductives et mésomères, dépendent fortement de la nature et de la position des substituants[51]. La délocalisation électronique entre la liaison C=N et les cycles aromatiques enrichit le comportement spectroscopique et chimique des bases de Schiff[50]. Leur structure peut aussi induire des effets stéréochimiques qui influencent l'interaction avec des biomolécules ou des métaux[51].

Les hydroxy bases de Schiff ont démontré diverses activités biologiques (antimicrobiennes, antioxydantes, anticancéreuses)[52] et une aptitude marquée à former des complexes catalytiquement actifs[53]. Leur capacité à s'adsorber sur les métaux en formant des films protecteurs efficaces en fait d'excellents inhibiteurs de corrosion en milieu acide[50]. Ces propriétés peuvent être ajustées selon les besoins, rendant ces composés particulièrement attractifs pour des applications ciblées en chimie organique, catalyse, biologie et protection des matériaux[52]. Les principaux domaines d'application biologiques de ces composés sont illustrés à la **Figure 1.3**, soulignant leur polyvalence fonctionnelle.

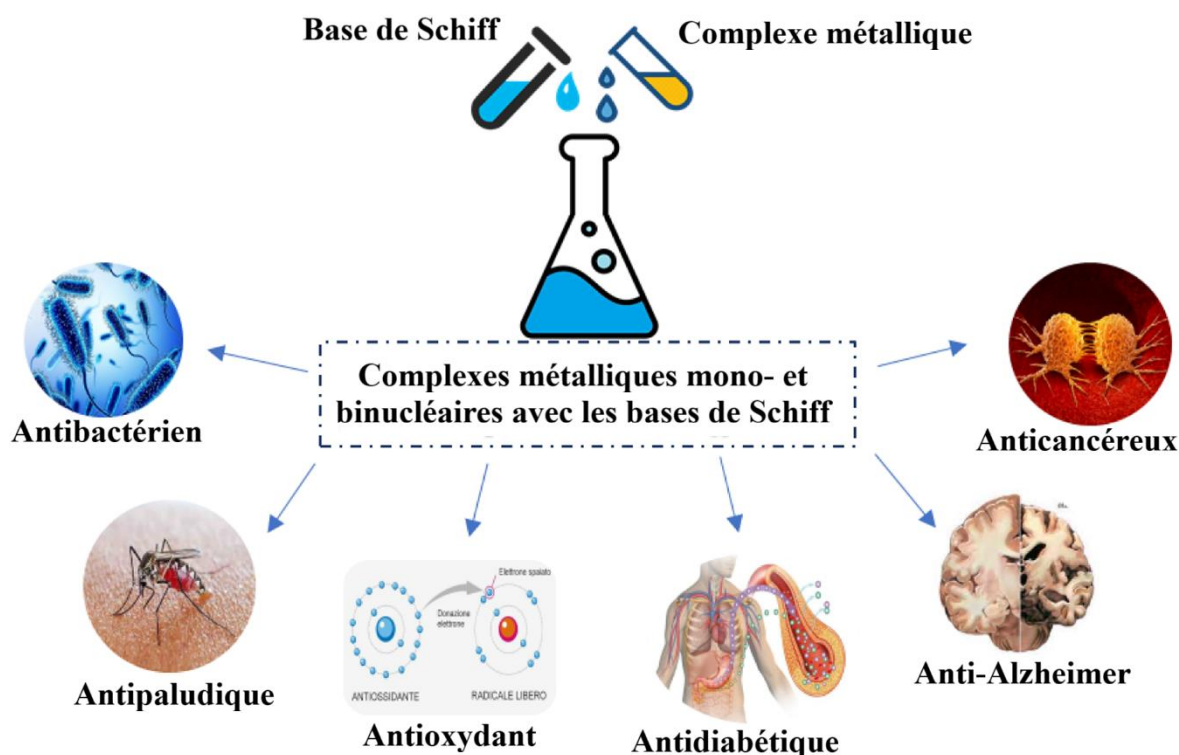


Figure 1. 3 Schéma des domaines d'application biologiques des bases de Schiff[54]

1.5. Propriétés électrochimiques des bases de Schiff

Les bases de Schiff possèdent une électroactivité marquée, principalement liée à la présence de la liaison azométhine ($-C=N-$), qui peut subir des réactions redox, notamment la réduction en amine[55]. Elles sont également capables de former des complexes stables avec des ions métalliques (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), dont les propriétés électrochimiques diffèrent de celles des ligands libres[56].

Pour étudier ces comportements, plusieurs techniques sont utilisées :

- La voltamétrie cyclique permet de caractériser les processus d'oxydation/réduction et la réversibilité des réactions redox, certains composés montrent des mécanismes irréversibles de type EC[57].
- La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) évalue la résistance au transfert de charge et la formation de films protecteurs à la surface des métaux, ce qui est utile pour étudier l'adsorption[58].
- La polarisation potentiodynamique fournit des informations sur les mécanismes de corrosion et l'efficacité des bases de Schiff comme inhibiteurs, notamment en révélant leur action mixte sur les réactions anodiques et cathodiques[59].

Ces outils analytiques permettent de mieux comprendre le comportement électrochimique de ces molécules, favorisant leur développement pour plusieurs applications :

- Détection électrochimique : elles servent de capteurs pour divers analytes, dont les métaux lourds[59].
- Catalyse : leurs complexes métalliques catalysent efficacement des réactions redox et de couplage[60].
- Inhibition de la corrosion : elles forment des couches protectrices sur les surfaces métalliques, limitant l'attaque acide[61].

Plusieurs études ont confirmé leur efficacité anticorrosion[62], notamment celles utilisant des dérivés hydroxylés ou aromatiques, qui montrent une adsorption renforcée sur l'acier doux en milieu acide[63]. Un exemple illustratif est présenté à la **Figure 1.4**, montrant une étude multidimensionnelle combinant modélisation moléculaire, analyses de surface et tests électrochimiques pour évaluer l'efficacité inhibitrice du DMTS sur l'acier XC38. [64]

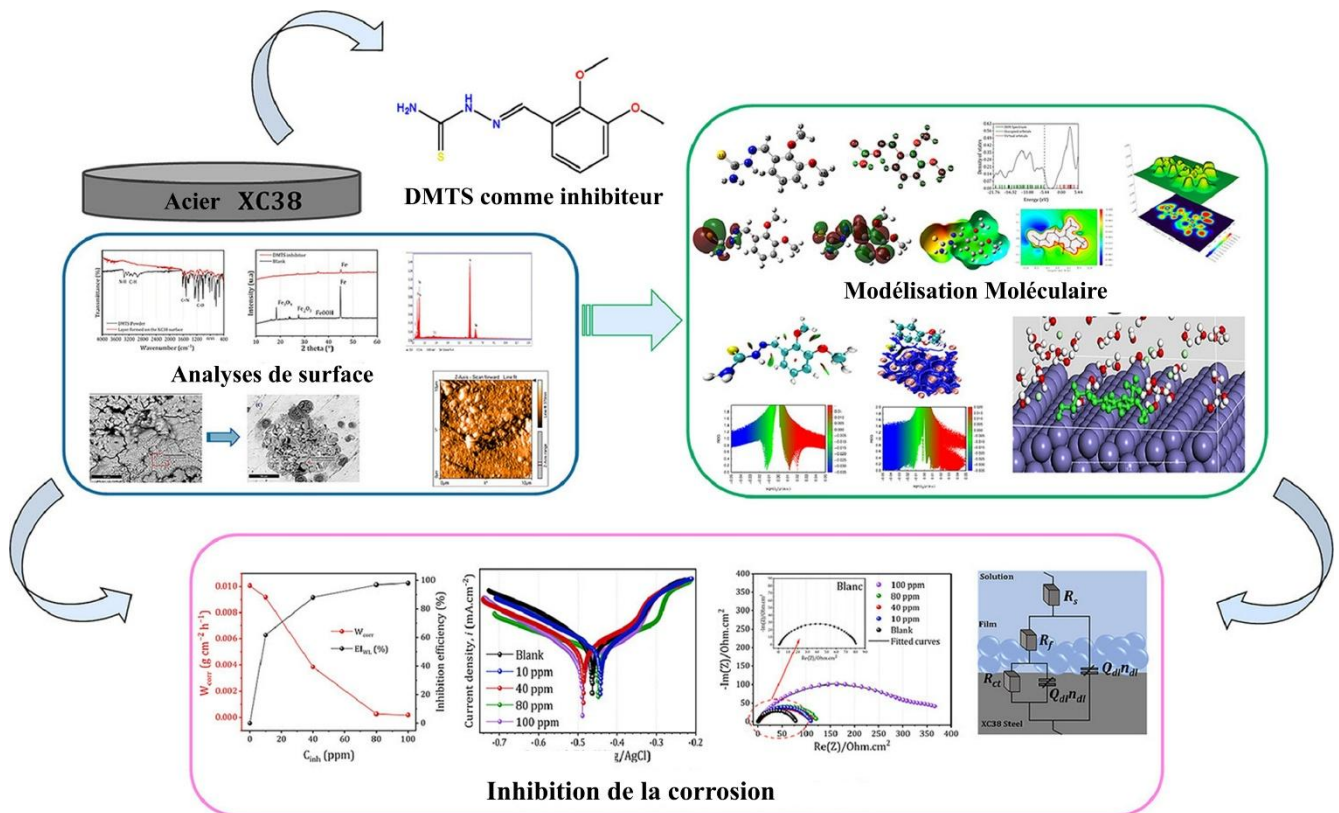


Figure 1. 4 Exemple d'étude de l'efficacité inhibitrice du DMTS sur l'acier XC38; corrélation entre modélisation moléculaire, analyses de surface et performance anticorrosion [64]

1.6.Mécanismes Inhibition de la corrosion par les bases de Schiff

Les bases de Schiff protègent les surfaces métalliques principalement par adsorption, formant une barrière qui freine l'action des agents corrosifs[65]. Cette adsorption peut être de nature physique (physisorption) ou chimique (chimisorption), selon les caractéristiques moléculaires du composé et les conditions du milieu[44]. Les hétéroatomes (notamment l'azote et l'oxygène) jouent un rôle clé dans cette interaction grâce à leurs doublets électroniques libres, capables de se coordonner aux orbitales

vacantes du métal[17]. Par ailleurs, la présence de systèmes π -conjugués favorise la délocalisation électronique, stabilisant l'adsorption[66]. L'efficacité inhibitrice dépend fortement de la structure de la molécule[67]. Les groupes donneurs d'électrons (ex. : -OH) augmentent la densité électronique, renforçant l'interaction avec le métal, tandis que les groupes attracteurs peuvent réduire cette affinité[50]. La planarité et la présence de cycles aromatiques optimisent la couverture de la surface métallique, améliorant l'effet protecteur[68].

La formation de complexes métalliques, par exemple avec le cuivre ou le nickel, peut également accroître leur performance en tant qu'inhibiteurs[66]. Le mécanisme d'inhibition par adsorption est illustré à la **Figure 1.5**, mettant en évidence les interactions moléculaires typiques entre les inhibiteurs et la surface métallique[69].

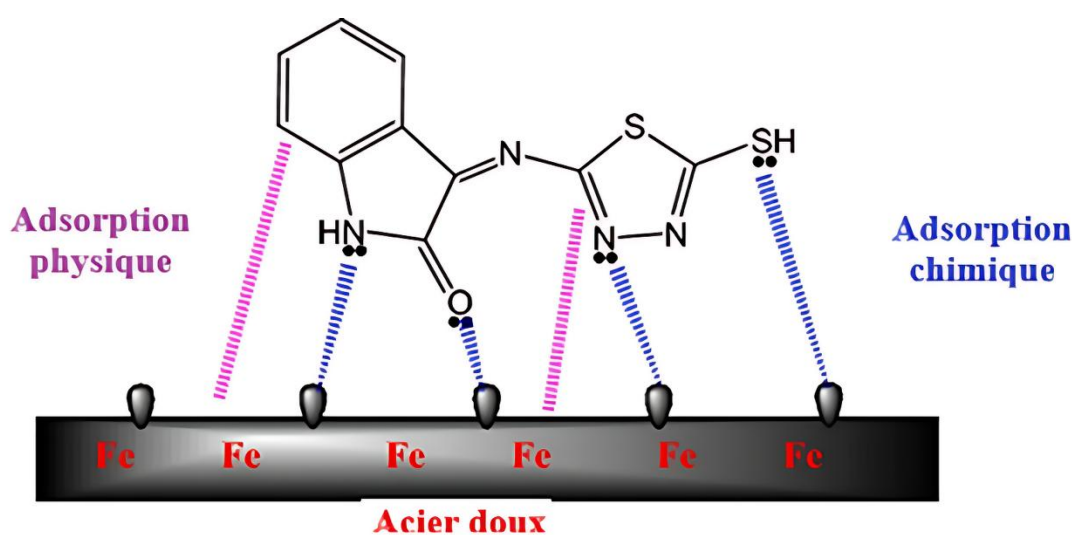


Figure 1.5 Illustration du mécanisme d'inhibition via adsorption [69]

1.7. Techniques de caractérisations

La caractérisation des bases de Schiff, notamment celles contenant des groupes hydroxyle, repose sur une combinaison de techniques spectroscopiques, électrochimiques et d'analyse de surface[50]. Ces méthodes permettent de confirmer la structure moléculaire, d'évaluer les propriétés électrochimiques et de comprendre les interactions avec les surfaces métalliques[70].

1.7.1. Techniques Spectroscopiques

FTIR (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) : Le spectrophotomètre FT-IR est un outil fondamental pour l'identification des groupements fonctionnels, notamment dans le cadre de la caractérisation structurale des bases de Schiff et de leurs complexes[71]. Par exemple, la bande caractéristique de la liaison imine ($C=N$) apparaît généralement autour de $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, tandis que les groupes hydroxyle (-OH) présentent des bandes larges dans la région $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ [72]. Ces

informations confirment la formation de la base de Schiff et la présence de groupes hydroxyle, ainsi que la présence de groupes hydroxyle[71]. **Figure 1.6** illustre le principe de fonctionnement d'un tel dispositif.

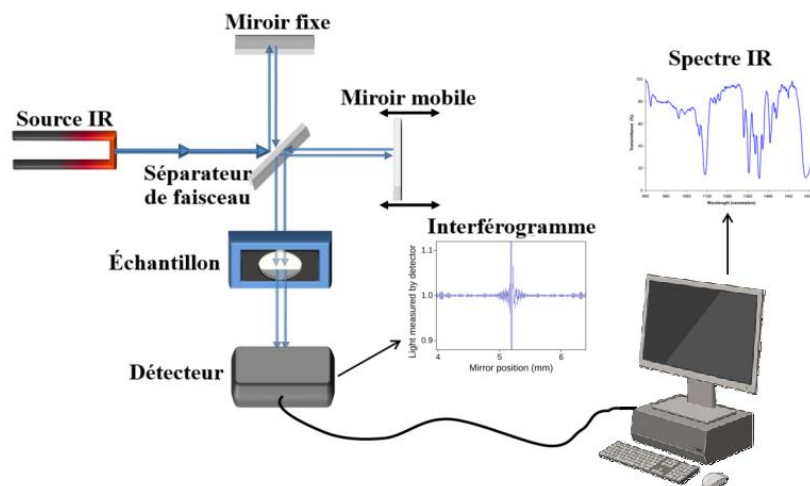


Figure 1. 6 Schéma d'un spectrophotomètre FT-IR.

UV-Vis (Spectroscopie ultraviolette-visible) : Elle permet d'étudier les transitions électroniques, notamment les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$, associées aux systèmes conjugués des bases de Schiff[51]. Les variations des longueurs d'onde d'absorption peuvent indiquer la formation de complexes métalliques ou des modifications structurales[73]. **Figure 1.7** illustre le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau.

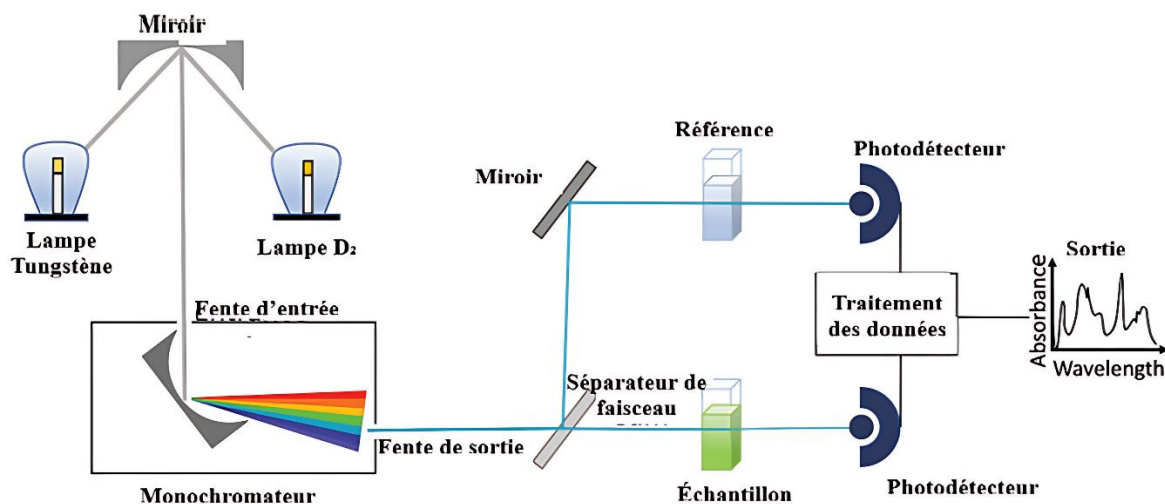


Figure 1. 7 Schéma d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau. La lampe au tungstène émet de la lumière visible, tandis que la lampe D2 génère de la lumière ultraviolette. Le rayonnement électromagnétique est dirigé vers un monochromateur qui sélectionne les longueurs d'onde de l'échantillon[74]

RMN (Résonance magnétique nucléaire) : Les spectres RMN du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) fournissent des informations détaillées sur l'environnement chimique des atomes dans la molécule[75]. Par exemple, le proton de la liaison imine $\text{C}=\text{N}$ apparaît généralement entre 8 et 9 ppm en ^1H RMN, tandis que le carbone correspondant se situe autour de 160–170 ppm en ^{13}C RMN[76]. **Figure 1.8** ci-après illustre le principe de fonctionnement d'un spectromètre RMN moderne.

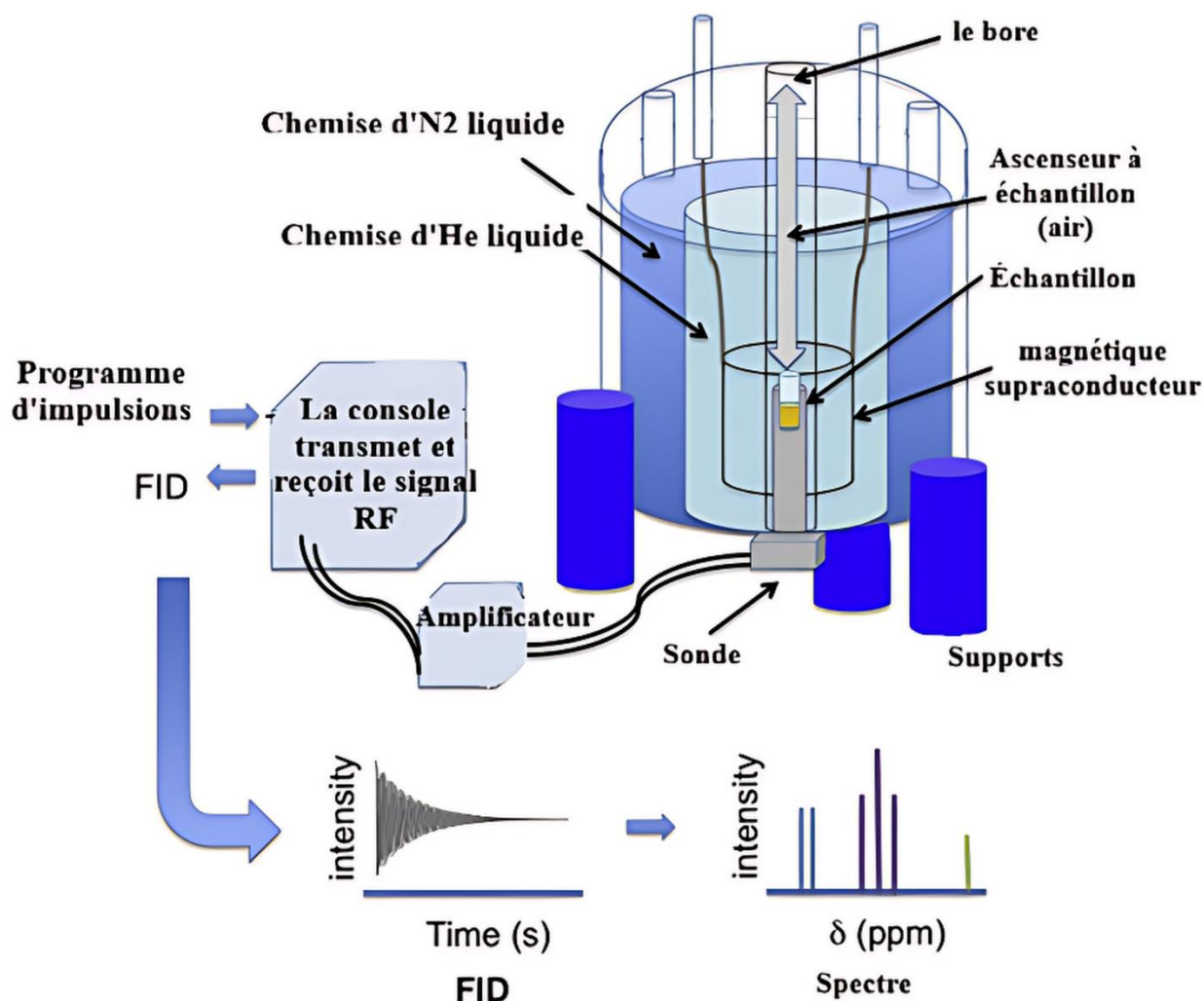


Figure 1. 8 A ^1H NMR spectrometer uses a superconducting magnet and RF pulses to excite proton spins in a sample. The resulting signals are detected, amplified, and processed by a computer to produce a spectrum of chemical shifts.[77]

XRD (Diffraction des Rayons X sur poudre)

Cette méthode permet d'identifier la structure cristalline et les phases présentes dans les échantillons solides[78]. Elle révèle notamment si la complexe de base de Schiff est amorphe ou cristalline, ainsi que la présence d'oxydes ou de résidus métalliques[79]. **Figure 1.9** Le schéma ci-dessous illustre le principe de fonctionnement d'un diffractomètre à rayons X.

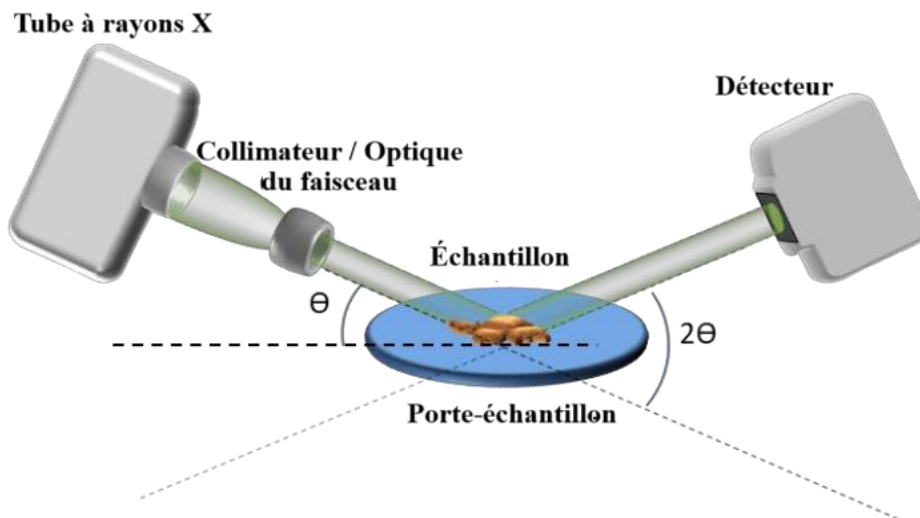


Figure 1. 9 Schéma d'un diffractomètre à poudre à rayons X

TGA (Analyse Thermogravimétrique)

L'analyse TGA mesure la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température[80]. Elle permet d'évaluer la stabilité thermique, la composition en phases volatiles (eau, solvants) et la teneur en matière organique brûlée[81]. Cette technique est essentielle pour estimer la température optimale d'utilisation des bases de Schiff et leurs complexes[82]. **Figure 1.10** Le schéma suivant illustre le fonctionnement d'un analyseur TGA.

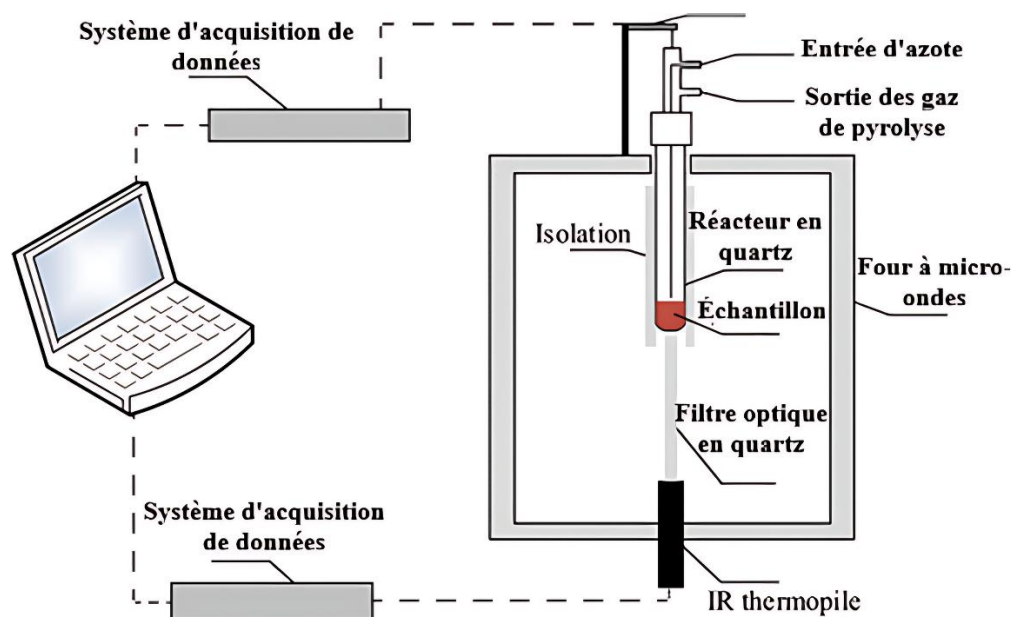


Figure 1. 10 Schéma de l'appareil TGA à micro-ondes[81]

1.7.2. Techniques de surface

SEM (Microscopie électronique à balayage) : Le SEM offre des images détaillées de la surface métallique, révélant les modifications morphologiques dues à la corrosion ou à la formation de films protecteurs par les inhibiteurs[64]. **Figure 1.11** suivant illustre le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

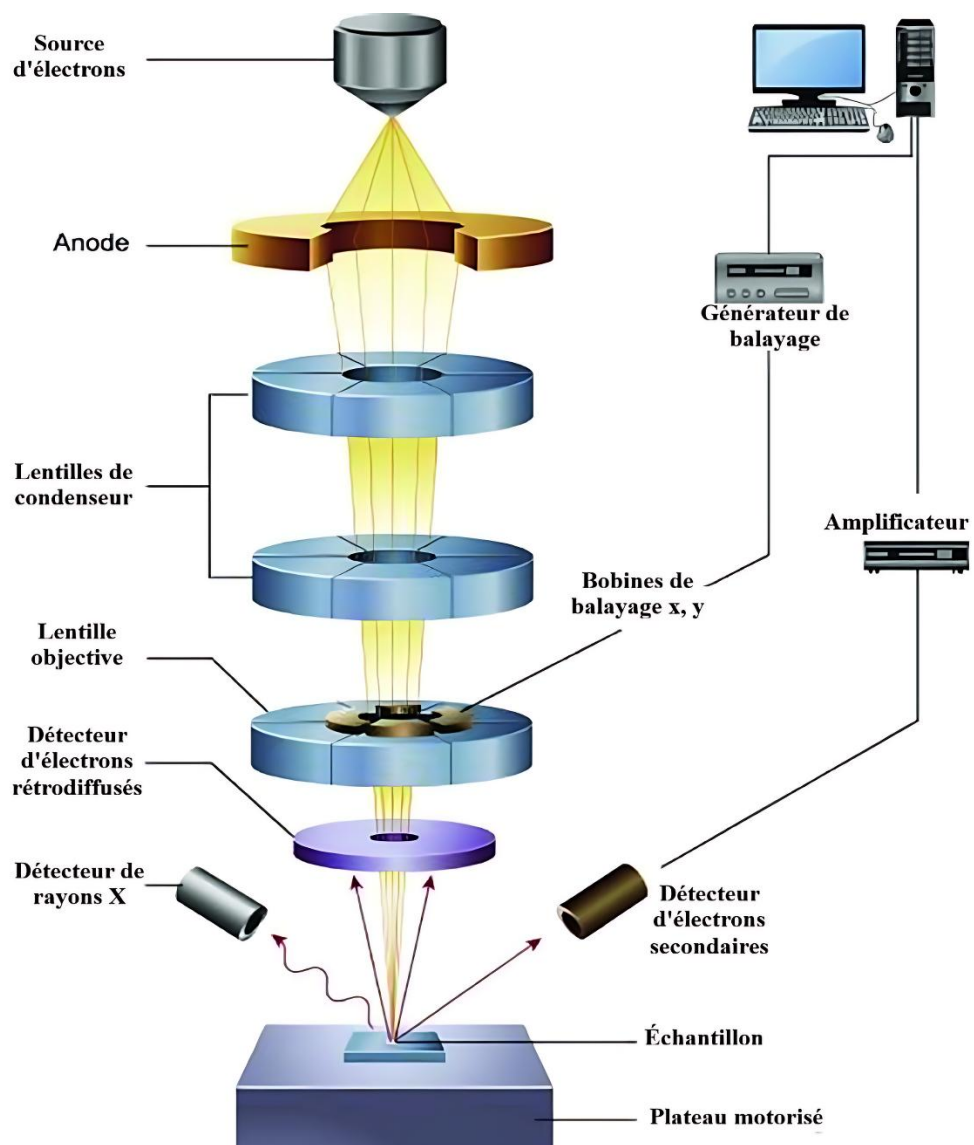


Figure 1. 11 Forme schématique du MEB. [83]

EDX (Spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X) : Couplée au SEM, l'EDX analyse la composition élémentaire de la surface, confirmant la présence d'éléments spécifiques liés à l'inhibiteur ou aux produits de corrosion[84].

AFM (Microscopie à force atomique) : L'AFM mesure la topographie de la surface à l'échelle nanométrique, fournissant des informations sur la rugosité et la formation de couches adsorbées[85]. Cette technique est utile pour évaluer l'uniformité et l'épaisseur des films inhibiteurs formés par les bases de Schiff[86]. **Figure 1.12** ci-dessous illustre le principe de fonctionnement d'un microscope AFM.

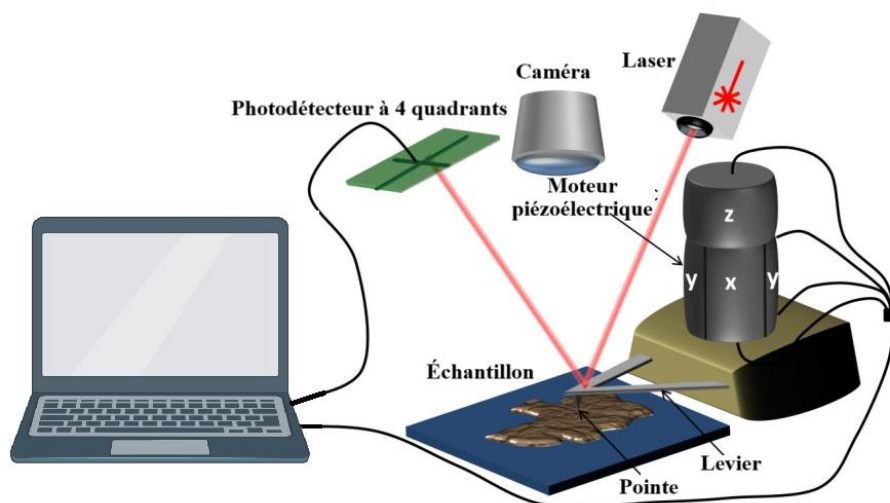


Figure 1. 12 Schéma du principe de fonctionnement d'un AFM

1.7.3 Techniques électrochimiques

L'évaluation du comportement inhibiteur des bases de Schiff vis-à-vis de la corrosion est réalisée par une série de tests électrochimiques complémentaires, tous conduits à l'aide d'un potentiostat connecté à une cellule électrochimique à trois électrodes (électrode de travail, de référence et contre-électrode)[87] (voir **Figure 1.13**). Le suivi du potentiel de circuit ouvert (OCP) permet d'observer la stabilité électrochimique de la surface métallique au cours du temps et de détecter la formation d'un film protecteur[65]. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), basée sur l'application d'un signal sinusoïdal de faible amplitude sur une large gamme de fréquences, fournit des informations fines sur les propriétés interfaciales via l'extraction de paramètres tels que la résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité de la double couche C_{dl} . Une augmentation de R_{ct} et une diminution de C_{dl} après ajout de l'inhibiteur sont des indicateurs d'une adsorption efficace[63]. En complément, la polarisation potentiodynamique (courbes de Tafel) permet de déterminer directement le courant de corrosion i_{corr} et d'estimer l'efficacité d'inhibition à partir de sa diminution[67]. Enfin, la voltamétrie cyclique (CV) permet d'étudier les processus redox associés à l'inhibiteur, de mettre en évidence la stabilité électrochimique du film formé et d'identifier d'éventuelles interactions avec les ions métalliques[88]. Ensemble, ces techniques offrent une vision complète du mécanisme d'inhibition, de la cinétique des réactions et de la durabilité du film protecteur formé sur la surface métallique[89].

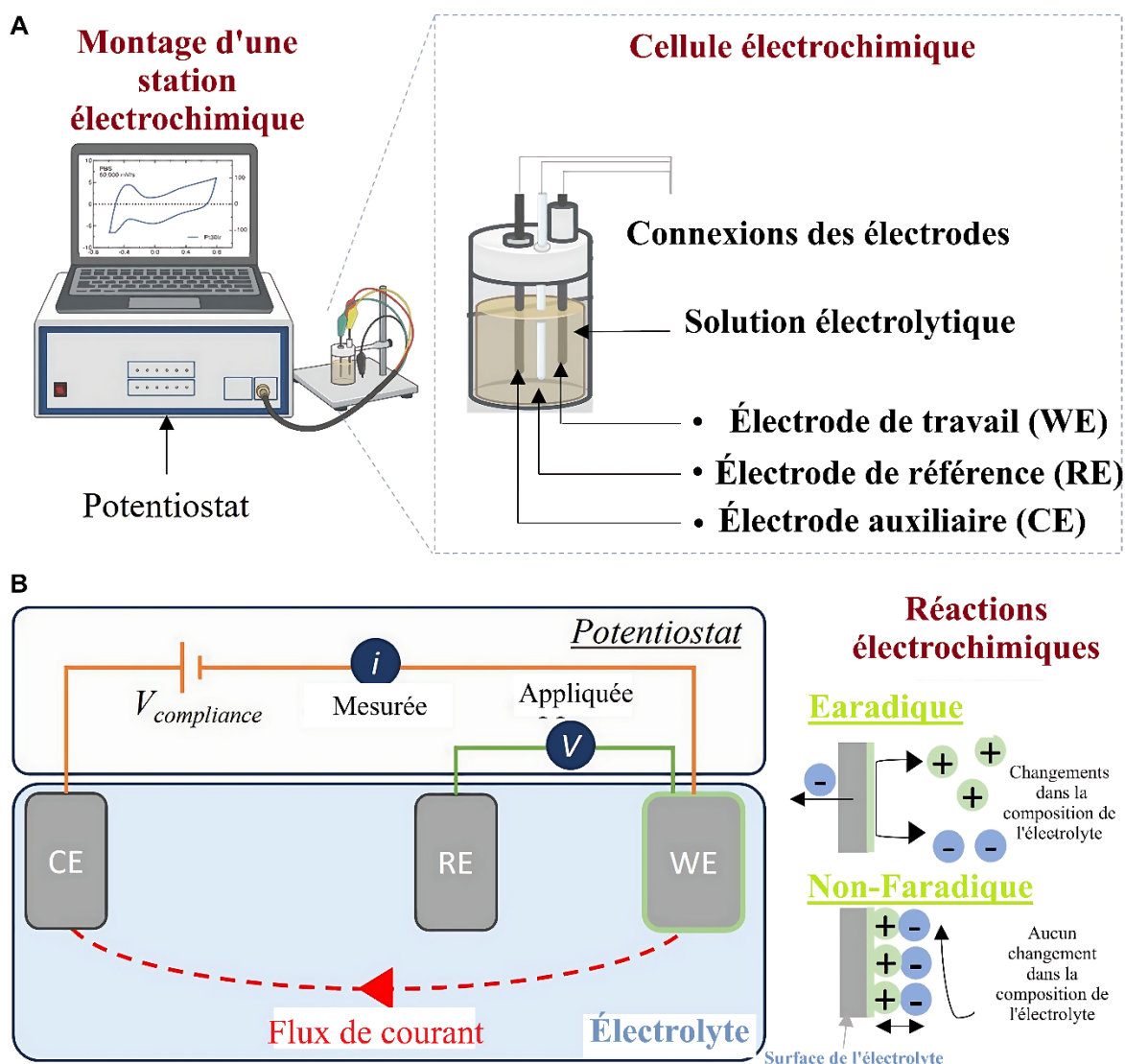


Figure 1. 13 Installation et circuit électrochimiques. (A) Station électrochimique et cellule présentant une configuration à trois électrodes. (B) Circuit électrique représentant la cellule électrochimique. À droite, réactions faradiques et non faradiques.[90]

1.8.Études antérieures sur les inhibiteurs à base de Schiff et leurs complexes

Plusieurs travaux ont étudié l'efficacité des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques en tant qu'inhibiteurs de corrosion, en particulier en milieux acides comme le HCl ou le H₂SO₄[91]. Ces études montrent une grande variabilité des performances en fonction de la structure moléculaire, de la présence ou non d'un métal complexe, de la température, de la concentration et des conditions expérimentales.

1.8.1. Études sur les bases de Schiff simples

De nombreuses études ont confirmé l'efficacité des bases de Schiff non complexées dans la protection de l'acier contre la corrosion, notamment en milieu acide. Par exemple, Modwi *et al.*[92] ont développé une base de Schiff dérivée de l'isatine (Isatin-Cs), respectueuse de l'environnement, qui a montré une

efficacité inhibitrice de 88,4 % à 250 ppm et 25 °C dans une solution de HCl 1M. Cette performance a été attribuée à la formation d'un film protecteur confirmé par des analyses expérimentales et théoriques. De leur côté, Arafat *et al.*[93] ont étudié deux bases de Schiff, TMAT et DMTMAT, qui ont atteint des efficacités respectives de 91,1 % et 94,0 % sur l'acier au carbone, en raison d'une adsorption spontanée et stable, validée par des méthodes expérimentales et informatiques. Dans une approche similaire, He *et al.*[94] ont synthétisé le composé PBPE, dont l'efficacité atteignait 93,10 % dans 1 M HCl. L'étude a révélé un double mécanisme d'adsorption (physique et chimique), renforcé par les résultats d'analyse de surface et de chimie quantique. Elaraby *et al.*[84] ont quant à eux évalué une base di-imine aromatique (Ar-Sb), dont l'efficacité a culminé à 95,79 % dans les mêmes conditions acides, confirmée par des techniques électrochimiques et d'imagerie de surface. Ech-chihbi *et al.* [95] ont montré que des dérivés d'imidazopyridine nouvellement synthétisés offraient une inhibition efficace (entre 86,5 % et 92,5 %) pour l'acier C38 dans HCl. Bien que leurs performances diminuent à haute température ou faible concentration, ces composés agissent par un mécanisme mixte, respectant l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

1.8.2. Études sur les complexes métalliques

La complexation des bases de Schiff avec des ions métalliques, notamment le cuivre(II), le manganèse(II) ou le nickel(II), améliore significativement leur efficacité anticorrosion. Parmi les études les plus significatives, Chaudhary *et al.*[79] ont synthétisé la base de Schiff (E)-N-(pyridine-3-ylméthylène)pyridine-2-amine (ENppa) ainsi que son complexe cuivreux Cu-ENppa, caractérisés par FT-IR, RMN et PXR. Ces composés ont montré des performances anticorrosion élevées sur l'acier doux en milieu acide, atteignant 97 % pour ENppa et 98 % pour Cu-ENppa, avec une géométrie tétraédrique confirmée pour le complexe métallique. En plus de leur efficacité, ces inhibiteurs présentaient également des propriétés ADMET favorables et une activité antibactérienne intéressante.

Dans une autre étude, Ahchouch *et al.*[17] ont évalué l'efficacité d'un complexe Cu(II) avec une base de Schiff (APMS) sur l'acier XC18 en solution de HCl 1 M. L'inhibiteur a montré une efficacité de 92,07 % à 303 K, atteignant 94,47 % à 5×10^{-3} mol/L. L'étude a révélé un comportement de type mixte (action à la fois anodique et cathodique), suivant l'isotherme de Langmuir, avec la formation confirmée d'un film organique protecteur stable. Les interactions intermoléculaires ont été appuyées par des calculs théoriques, suggérant un excellent potentiel pour des applications industrielles durables.

De même, Hanan F. Emraged *et al.*[96] ont étudié une base de Schiff et ses complexes Mn(II) et Cu(II) pour inhiber la corrosion de l'acier au carbone dans 1 M HCl. Le complexe cuivreux (L-Cu) a atteint une efficacité de 90,9 % à 298 K, efficacité qui augmentait avec la concentration, mais diminuait avec l'élévation de la température. Là encore, les résultats ont mis en évidence un mécanisme d'inhibition de

type mixte, impliquant principalement une adsorption physique, validée par des analyses électrochimiques et de surface.

1.8.3. Influence de la température et du pH

L'efficacité des inhibiteurs de corrosion à base de Schiff est étroitement liée aux conditions environnementales, notamment la température. Ahchouch *et al.* [17] ont étudié un complexe de cuivre(II) avec une base de Schiff (APMS) pour l'inhibition de la corrosion de l'acier XC18 dans une solution de HCl 1 M. L'efficacité inhibitrice atteignait 92,07 % à 303 K et augmentait avec la concentration, culminant à 94,47 % à 5×10^{-3} mol/L. Le composé suivait l'isotherme de Langmuir et montrait un comportement de type mixte, avec des interactions intra- et intermoléculaires contribuant à la stabilité de la couche protectrice.

Dans une étude complémentaire, Wadhah Naji Al-Sieadi *et al.*[68] ont évalué trois dérivés (Az, Qz, Tz) issus d'une base de Schiff (Sb) en solution de 3,5 % NaCl. Sb et Az ont affiché une efficacité constante de 99 % entre 293 K et 323 K, illustrant une remarquable stabilité thermique. En revanche, d'autres dérivés présentaient une performance décroissante avec la température. L'analyse des paramètres thermodynamiques et cinétiques a renforcé la compréhension du mécanisme d'adsorption. Dans des environnements à haute température, Fu *et al.* [97] ont démontré que le dérivé de base de Schiff E4CMN offrait une efficacité d'inhibition de 96,9 % pour l'acier Q235 dans 1 M HCl, avec ses performances maintenues même à 75 °C, attribuées à de fortes interactions π -d avec le fer. L'effet de la concentration et de la température a également été exploré par A. Hbika *et al.* [98] qui ont utilisé des extraits végétaux d'*Artemisia absinthium* (AQL et AQS) comme inhibiteurs naturels. À 303 K, les efficacités atteignaient 85 % (AQL) et 82 % (AQS) en conditions acides. Les inhibiteurs suivaient l'isotherme de Langmuir, et les analyses DFT ont mis en évidence l'implication de l'acide 3,4-dihydroxybenzoïque dans l'adsorption. Enfin, R. H. Ismail *et al.*[99] ont mis au point un inhibiteur contenant des noyaux aromatiques et un motif maléimide, atteignant 97 % de protection sur l'acier inoxydable dans HCl (298–323 K). Là encore, les performances étaient influencées par la température et la concentration, avec une cohérence entre les résultats expérimentaux (AFM, FTIR, RMN) et les calculs thermodynamiques.

1.8.4. Études intégrant modélisation et expérimentation

L'intégration des méthodes expérimentales et théoriques constitue aujourd'hui une approche essentielle pour comprendre en profondeur les mécanismes d'inhibition de la corrosion à l'échelle moléculaire. Merfat S. Al-Sharif[65] a développé deux dérivés du tryptophane, INB et IMB, testés en milieu sulfurique (H₂SO₄ 0,5 M) sur l'acier au carbone. L'efficacité atteignait 92 % pour l'IMB à 10^{-3} M, avec un mécanisme d'adsorption conforme à l'isotherme de Langmuir. Les études DFT et MDS ont confirmé

une forte affinité entre les molécules inhibitrices et la surface métallique, en lien avec leur structure. Qahtan A. Yousif *et al.*[48] ont examiné trois bases de Schiff AIP, AMB et AImP sur l'acier Q235 dans HCl 1M. Les tests électrochimiques ont montré des efficacités de 93,15 %, 96,01 % et 77,03 %, respectivement. L'analyse de surface (SEM, EDS), combinée aux données UV-Vis et FTIR, a confirmé la formation de films protecteurs. Les calculs DFT et Monte Carlo ont permis d'identifier les sites actifs d'adsorption, révélant une forte cohérence entre modèles et observations expérimentales. De même, Amal A. Altalhi [63] a étudié deux inhibiteurs, NOSC et NOTSC, dans H₂SO₄ 0,5 M à 298 K. Ces composés ont agi comme inhibiteurs mixtes, atteignant 93,4 % (NOTSC) et 91,6 % (NOSC) d'efficacité. L'impédance électrochimique a montré que ces inhibiteurs limitaient efficacement le transport ionique corrosif. Les résultats théoriques (DFT/MDS) ont confirmé l'efficacité prédite par la structure électronique et la densité de charge.

Sur cette base, N. Arrousse *et al.* [100] ont également contribué à cette approche interdisciplinaire à travers deux études successives. Dans la première, ils ont synthétisé l'acide NPP et le composé NB, atteignant respectivement 94 % et 84 % d'inhibition dans HCl 1 M. Les résultats expérimentaux (MEB-EDX, polarisation) ont été corroborés par des calculs DFT (B3LYP/6-31G(d,p)), suivant le modèle d'adsorption El-Awady.

1.8.5. Lacunes et limitations de la recherche

La corrosion des métaux, en particulier dans les pipelines pétroliers et gaziers, entraîne des pertes économiques majeures[101]. Bien que de nombreux inhibiteurs à base de Schiff aient été étudiés pour certains aciers (XC38[102], XC65[103], XC70[104]), l'acier API 5L XC52, pourtant largement utilisé dans les conduites à haute pression, reste peu exploré dans la littérature scientifique.

De plus, plusieurs lacunes importantes subsistent : l'effet des groupes hydroxyle, les mécanismes d'adsorption moléculaire sont encore mal compris malgré l'usage de la modélisation (DFT, Monte Carlo), et les résultats expérimentaux sont difficilement comparables en raison de méthodologies variables, l'étude de la stabilité à long terme et de l'impact environnemental des inhibiteurs est rare.

Dans ce contexte, le présent travail propose une approche interdisciplinaire innovante. Deux nouvelles bases de Schiff, dérivées de la 2,6-diaminopyridine et de la sulfanilamide, ont été synthétisées, complexées au cuivre(II), puis testées sur l'acier API 5L XC52 en milieu HCl 1M. Leur efficacité a été évaluée à l'aide de techniques électrochimiques (EIS, polarisation), spectroscopiques (FTIR, UV-Vis, RMN), thermiques (TGA), morphologiques (MEB) et de simulations Monte Carlo.

L'objectif est de combler un vide scientifique en développant des inhibiteurs efficaces, stables et respectueux de l'environnement, tout en apportant une meilleure compréhension des mécanismes d'action sur un alliage industriel critique et peu étudié.

1.9. Conclusion

Ce chapitre a permis de faire le point sur les bases de Schiff en tant qu'inhibiteurs de corrosion, en mettant en lumière leurs propriétés structurales, leurs mécanismes d'action et les principales techniques de caractérisation utilisées. L'analyse critique de la littérature a révélé plusieurs lacunes notables, en particulier concernant l'influence des groupements hydroxyles, le manque d'études ciblées sur l'acier API 5L XC52, ainsi que l'intégration encore limitée entre investigations expérimentales et modélisation moléculaire. Pour répondre à ces enjeux, le présent travail adopte une approche interdisciplinaire visant à développer et évaluer de nouveaux inhibiteurs à base de Schiff complexés au cuivre(II), spécifiquement conçus pour améliorer la protection de cet acier en milieu acide. Deux structures originales, enrichies en fonctions hydroxylées, ont ainsi été synthétisées afin de maximiser leur affinité pour la surface métallique. Le chapitre suivant décrit en détail la méthodologie expérimentale appliquée à leur synthèse, leur caractérisation et leur évaluation anticorrosion, complétée par des simulations de type Monte Carlo.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

2.1 Introduction

Ce chapitre détaille l'ensemble des protocoles expérimentaux mis en œuvre pour la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des propriétés anticorrosion des bases de Schiff et de leurs complexes métalliques sur l'acier doux XC52 en milieu acide. La rigueur méthodologique est essentielle dans une étude scientifique afin de garantir la fiabilité et la reproductibilité des résultats. Ainsi, les méthodes choisies ; de la préparation des échantillons à l'analyse électrochimique et gravimétrique, en passant par la spectroscopie et la microscopie électronique permettent d'obtenir une vision complète et approfondie des mécanismes d'inhibition. De plus, l'approche par simulation Monte Carlo offre un complément théorique précieux en visualisant les interactions moléculaires entre les inhibiteurs et la surface métallique. L'ensemble des techniques employées a été rigoureusement sélectionné afin d'étudier les propriétés structurales, chimiques et électrochimiques des inhibiteurs et d'établir des corrélations entre leurs structures et leur efficacité anticorrosion.

2.2 Matériaux et produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans cette étude ont été employés tels quels, sans purification supplémentaire, Afin de garantir la robustesse et la reproductibilité des données obtenues, en respectant les protocoles expérimentaux établis. Les échantillons d'acier XC52, fournis par un distributeur local, présentent la composition chimique suivante (en pourcentage massique) : carbone (C) 0,28 %, manganèse (Mn) 1,4 %, phosphore (P) 0,03 %, soufre (S) 0,03 %, silicium (Si) 0,45 %, chrome (Cr) 0,05 %, nickel (Ni) $\leq 0,05$ %, molybdène (Mo) $\leq 0,15$ %, vanadium (V) 0,15 %, titane (Ti) 0,15 %, niobium (Nb) 0,15 %, cuivre (Cu) $\leq 0,50$ % ; le reste étant constitué de fer (Fe).

Tous les solvants et réactifs employés étaient de qualité analytique (grade AR) et ont été acquis auprès de la société Sigma-Aldrich. Conformément aux normes de laboratoire, ces substances ont été utilisées sans filtration ni traitement préalable, assurant ainsi une reproductibilité optimale des expériences.

2.3 Appareillage et méthodes analytiques pour la caractérisation des bases de Schiff et leurs complexes

Les échantillons des bases de Schiff et leurs complexes ont été caractérisés à l'aide d'une gamme complète de techniques analytiques avancées, permettant une évaluation approfondie de leurs propriétés structurales, chimiques et électrochimiques.

- ✓ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) : Les spectres FT-IR ont été enregistrés en comprimant les échantillons avec du KBr pour former des pastilles, puis analysés à l'aide du

spectrophotomètre IRAffinity-1 de SHIMADZU (Japon), fonctionnant dans des conditions ambiantes.

- ✓ Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis) : Les spectres d'absorption UV-Vis ont été obtenus à l'aide du spectrophotomètre UVline 9600 de SECOMAM (Allemagne).
- ✓ Résonance magnétique nucléaire (RMN) : Les spectres RMN du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AscendTM 400 MHz (Allemagne), en utilisant le DMSO- d_6 comme solvant.
- ✓ Détermination du point de fusion : Les points de fusion ont été déterminés à l'aide de l'appareil WRS-2 à microprocesseur (Chine), capable de mesurer des températures allant de la température ambiante jusqu'à 300 °C.
- ✓ Analyse par fluorescence X (XRF) : L'analyse élémentaire a été réalisée à l'aide du spectromètre de fluorescence X séquentielle ARLTM PERFORM'X (Thermo Scientific, États-Unis).
- ✓ Microscopie électronique à balayage environnemental (SEM) avec analyse EDX : La morphologie et la composition des échantillons ont été examinées à l'aide du microscope électronique à balayage Thermo ScientificTM Quattro (États-Unis), équipé du mode environnemental (ESEM) et d'un détecteur EDX pour l'analyse élémentaire in situ.
- ✓ Études électrochimiques : Les propriétés électrochimiques, notamment la performance anticorrosion, ont été évaluées à l'aide d'un système à trois électrodes, couplé à l'instrument de voltampérométrie dynamique VoltaLab PGZ301 (Radiometer Analytical S.A., France).

Ces techniques complémentaires ont fourni une compréhension détaillée des caractéristiques structurales, chimiques et électrochimiques des composés base de Schiff et leur complexes, essentielles pour évaluer leur potentiel dans des applications spécifiques.

2.4 Méthodologie de synthèse des bases de Schiff et de leurs complexes cuivriques

2.4.1 Synthèse du ligand HL ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$)

Le ligand HL a été synthétisé par condensation équimolaire (0,1 mol) de la 2,6-diaminopyridine (2,99 g) et du salicylaldéhyde (2,86 mL) dans l'éthanol. Le mélange réactionnel a été chauffé sous reflux à 65 °C pendant 2 à 3 heures. La progression de la réaction a été suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), confirmant la formation de la liaison imine par la disparition de la bande caractéristique du groupe amine. Le produit obtenu a été purifié par recristallisation à partir d'un mélange éthanol/éther de pétrole dans un rapport 1:2.

2.4.2 Synthèse du complexe cuivrique CHL ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{C}_{12}\text{CuN}_6\text{O}_2$)

Le complexe CHL a été préparé en ajoutant une quantité stœchiométrique de chlorure de cuivre(II)

dihydraté (0,1705 g) à une solution de HL (0,4265 g) dissoute dans l'éthanol. Le mélange a été agité à température ambiante (25 °C) pendant 5 heures. Le précipité formé a été filtré, lavé abondamment à l'éthanol pour éliminer les impuretés résiduelles, puis séché sous pression réduite.

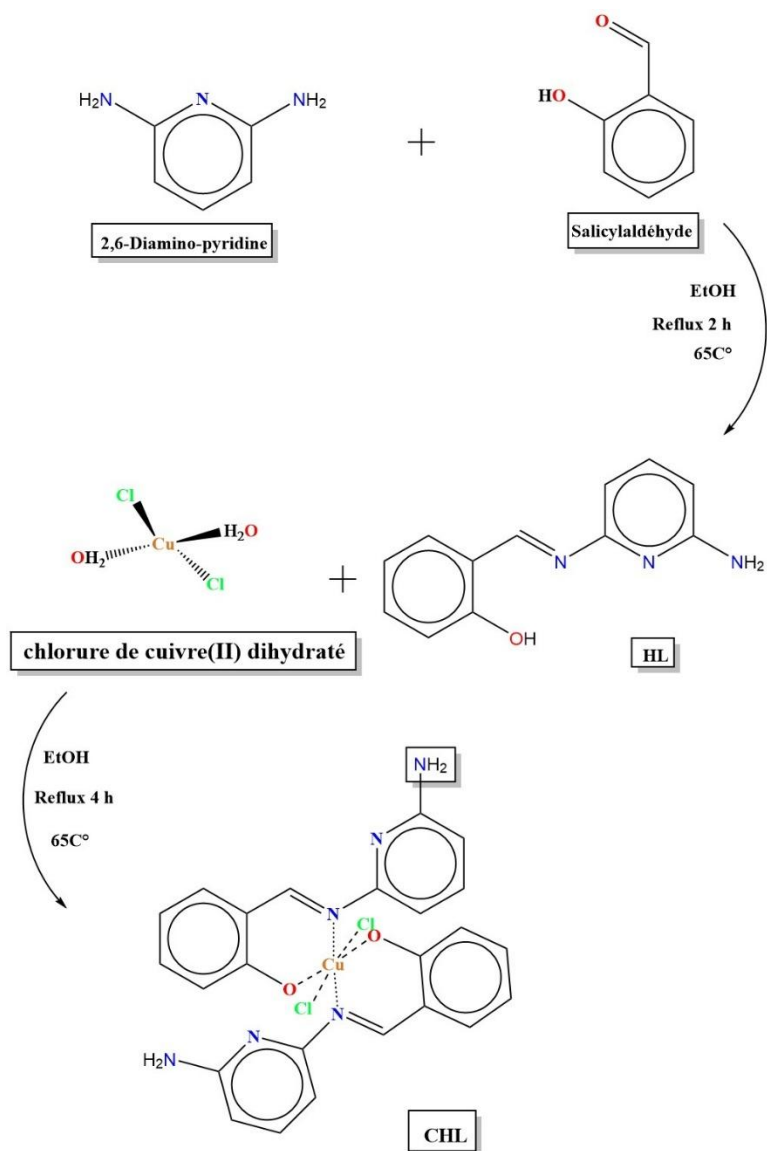


Figure 2. 1 Mécanisme de synthèse de la base de Schiff (HL) et de son complexe de cuivre (CHL)

2.4.3 Synthèse de la base de Schiff SB ($C_{13}H_{12}N_2O_3S$)

La base de Schiff SB a été obtenue par condensation équimolaire (0,1 mol) de la sulfanilamide (17,22 g) et du salicylaldéhyde (10,45 mL) dans l'éthanol. Le mélange réactionnel a été chauffé sous reflux pendant 2 à 3 heures. La formation de la liaison imine a été confirmée par spectroscopie FT-IR, indiquant la disparition de la bande d'absorption du groupe amine. Le produit a été purifié par recristallisation.

2.4.4 Synthèse du complexe cuivrique CSB ($C_{26}H_{24}C_{12}CuN_4O_6S_2$)

Le complexe CSB a été synthétisé en ajoutant une quantité stœchiométrique de chlorure de cuivre(II)

dihydraté (0,1705 g) à une solution de SB (0,5526 g) dans l'éthanol. Le mélange a été agité à température ambiante pendant 4 heures. Le précipité obtenu a été filtré, lavé soigneusement à l'éthanol pour éliminer les impuretés, puis séché sous vide.

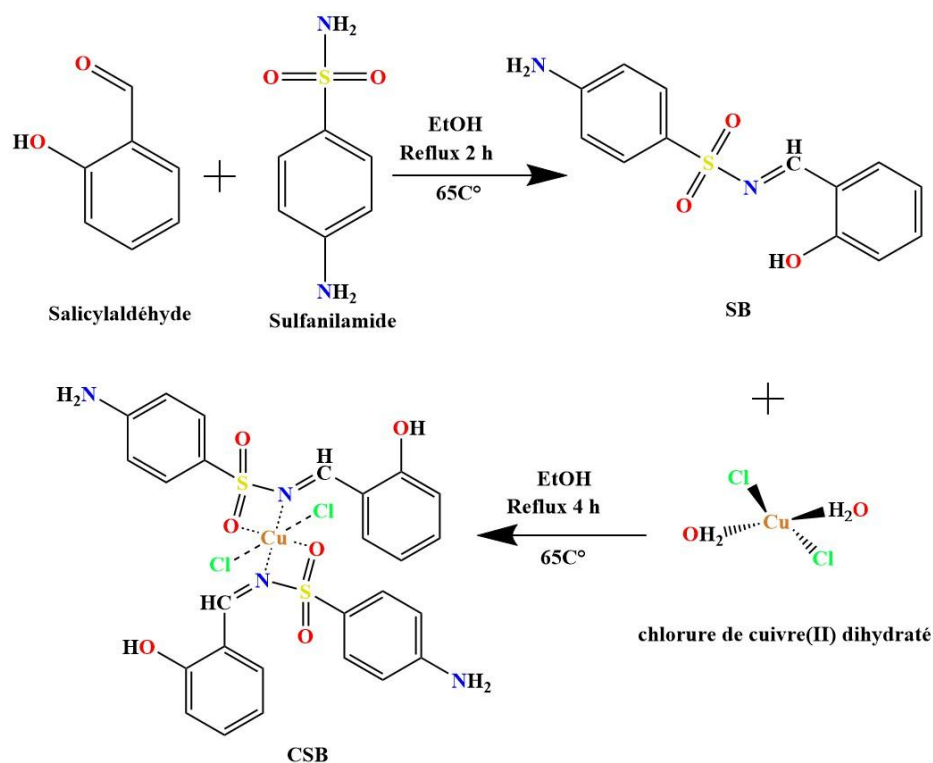


Figure 2. 2 Mécanisme de synthèse de la base de Schiff (SB) et de son complexe de cuivre (CSB)

2.4.5 Reproductibilité des synthèses

Les synthèses des ligands HL et SB, ainsi que de leurs complexes respectifs CHL et CSB, ont été reproduites à plusieurs reprises dans des conditions identiques. Les produits obtenus ont présenté des points de fusion constants, des rendements similaires (variation inférieure à ± 2 %) et des caractéristiques spectroscopiques (FT-IR, UV-Vis, RMN) cohérentes, attestant de la reproductibilité et de la fiabilité des protocoles de synthèse employés.

2.5 Évaluation électrochimique

2.5.1 Voltamétrie Cyclique

Les mesures de voltamétrie cyclique ont été réalisées à l'aide d'une cellule électrochimique de 5 cm³ (Metrohm), couplée à un potentiostat/galvanostat Voltalab 40 (modèle PGZ 301, Radiometer Analytical). Le système électrochimique à trois électrodes comprenait :

- ✓ Électrode de travail : électrode de carbone vitreux (GC) de 3 mm de diamètre, offrant une surface géométrique de 0,071 cm².

- ✓ Électrode auxiliaire : fil de platine, assurant une conductivité optimale sans interférence avec le système étudié.
- ✓ Électrode de référence : électrode Ag/AgCl, reconnue pour sa stabilité et sa compatibilité avec les milieux aqueux.

Les voltammogrammes cycliques ont été enregistrés dans une fenêtre de potentiel allant de -1,5 V à +1,5 V, à différentes vitesses de balayage, en présence de solutions 10^{-3} M des composés. Une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 0,1 M dans l'éthanol a été utilisée comme électrolyte support, garantissant une conductivité ionique adéquate et une stabilité du système électrochimique.

Cette configuration expérimentale permet une analyse détaillée des propriétés redox des composés étudiés, en évaluant notamment la réversibilité des réactions électrochimiques et la stabilité des complexes formés[105].

Plusieurs paramètres caractéristiques sont extraits des voltammogrammes :

- ❖ **Séparation des pics ΔE_p** : cette valeur renseigne sur la réversibilité du couple redox. Pour un transfert réversible d'un électron, ΔE_p est généralement d'environ 59 mV à 25 °C. Cette valeur est calculée à partir de la différence entre les potentiels de pics anodique et cathodique, selon **Equation 2. 1**[106]

$$\Delta E_p = |E_{p_a} - E_{p_c}| \quad (2.1)$$

- ❖ **Rapport des hauteurs de pics cathodique/anodique** : Ce rapport, proche de 1 pour un système réversible, est obtenu en comparant les hauteurs des pics d'oxydation et de réduction. Il est calculé selon **Equation 2. 2**[107]

$$\text{Rapport} = |I_{p_a}/I_{p_c}| \quad (2.2)$$

- ❖ **Potentiel formel (E°)** : Déterminé en faisant la moyenne des potentiels de crête anodique et cathodique, Il représente le potentiel standard du couple redox selon **Equation 2. 3**[108]

$$E^\circ = (E_{p_a} + E_{p_c})/2 \quad (2.3)$$

- ❖ **Coefficient de diffusion (D)** : Ce paramètre, essentiel pour caractériser la mobilité des espèces électroactives, est calculé à l'aide de l'équation de Randles–Ševčík[109] (**Equation 2. 4**), valable pour un système contrôlé par diffusion

$$D = (I_p / (2.69 * 10^5 n^{3/2} A C v^{1/2}))^2 \quad (2.4)$$

Où : I_p est le courant de crête (A), n est le nombre d'électrons transférés, A est la surface de l'électrode (cm^2), C est la concentration (mol/cm^3), D est le coefficient de diffusion (cm^2/s), v est la vitesse de

balayage (V/s).

- ❖ **Évaluation de la réversibilité** : Elle s'effectue par l'analyse de la forme et de la symétrie des pics anodiques et cathodiques, ainsi que par la constance de ΔE_p (**Equation 2.1**) pour différentes vitesses de balayage.
- ❖ **Informations cinétiques** : Une relation linéaire entre le courant de crête et la racine carrée de la vitesse de balayage ($I_p \propto v^{1/2}$) suggère un processus contrôlé par diffusion. Des écarts à cette relation indiquent des limitations cinétiques ou des phénomènes d'adsorption.

En analysant l'ensemble de ces paramètres, la voltamétrie cyclique s'avère être une méthode puissante pour caractériser les propriétés électrochimiques des composés étudiés, en fournissant des données précises sur les potentiels redox, la réversibilité, la cinétique et les mécanismes réactionnels[105].

2.5.2 Préparation des échantillons

Des échantillons cylindriques en alliage XC52, de 1 cm de diamètre et de 5 mm de hauteur, ont été encapsulés dans une résine polyester, ne laissant exposée qu'une surface circulaire de $0,785 \text{ cm}^2$. La préparation des surfaces a été réalisée par polissage mécanique successif à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie croissante (du grain 80 jusqu'au grain 2000), suivi d'un nettoyage à l'eau distillée, puis d'un dégraissage à l'acétone et à l'éthanol. Les échantillons ont ensuite été séchés à l'air libre avant leur immersion dans la solution électrolytique.

2.5.3 Configuration expérimentale

Les études électrochimiques ont été menées à l'aide d'une cellule à trois électrodes, comprenant :

- ✓ Électrode de travail : l'échantillon en alliage XC52 préparé.
- ✓ Électrode de référence : électrode Ag/AgCl saturée en KCl 3 M.
- ✓ Électrode auxiliaire : fil de platine de surface 1 cm^2 .

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (modèle PGZ 301, Radiometer Analytical).

2.5.4 Conditions expérimentales

Les tests ont été réalisés dans des solutions contenant différentes concentrations des composés SB, HL et CSB, CHL, préparées en dissolvant les inhibiteurs dans 5 mL d'éthanol pour obtenir des concentrations de 0 , 10^{-3} , 5×10^{-4} , 10^{-4} , 5×10^{-5} , 10^{-5} et $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Chaque solution a ensuite été mélangée avec 5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 mol.L^{-1} , servant d'électrolyte corrosif.

Avant chaque mesure, le potentiel à circuit ouvert (OCP) a été stabilisé pendant 30 minutes à température ambiante (environ $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Le suivi de l'OCP permet d'évaluer la tendance thermodynamique de la

surface de l'acier à se corroder en présence ou en absence d'inhibiteur. Cette étape est essentielle pour comprendre la nature de l'interaction inhibiteur-métal et identifier le type d'inhibition (anodique, cathodique ou mixte).

2.5.5 Techniques électrochimiques

- ✓ Potentiel à circuit ouvert (OCP) : avant chaque mesure électrochimique, le potentiel à circuit ouvert a été enregistré pendant 1800 secondes afin de permettre la stabilisation du système électrochimique [110].
- ✓ Polarisation potentiodynamique : les courbes de polarisation ont été enregistrées dans une fenêtre de potentiel allant de -1500 mV à +1500 mV par rapport à l'électrode de référence, à une vitesse de balayage de 100 mV.min⁻¹[111].
- ✓ Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) : les mesures d'impédance ont été effectuées dans une gamme de fréquences allant de 100 kHz à 10 mHz, en appliquant une perturbation sinusoïdale de faible amplitude autour du potentiel de circuit ouvert. Cette technique permet d'analyser les mécanismes de corrosion et l'efficacité des inhibiteurs en modélisant les réponses électrochimiques du système [112].

2.5.6 Reproductibilité des mesures

Toutes les expériences électrochimiques ont été réalisées en triplicat pour chaque concentration d'inhibiteur, afin d'assurer la reproductibilité et la fiabilité des résultats obtenus.

2.6 Étude gravimétrique

2.6.1 Évaluation de la perte de masse

Des échantillons de tôle d'acier doux, de forme cubique et mesurant 1 cm × 1 cm × 1 cm, ont été soigneusement pesés avant les essais. Chaque spécimen a été immergé dans une solution composée de 10 mL d'éthanol contenant les composés à différentes concentrations (de 0 à 10⁻⁶ M), mélangée à 10 mL d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 M. Après immersion, les échantillons ont été rincés à l'eau distillée, séchés à l'air libre, puis pesés trois fois à l'aide d'une balance analytique pour garantir la précision des mesures.

Chaque expérience de perte de masse a été réalisée en triplicat, et les valeurs moyennes ont été utilisées pour calculer le taux de corrosion et l'efficacité de l'inhibition. Les barres d'erreur présentées dans les graphiques représentent l'écart-type (\pm SD) des mesures. La même procédure a été appliquée aux échantillons traités avec les complexes.

Les composés se sont révélés facilement solubles dans l'éthanol et sont restés entièrement dispersés lorsqu'ils ont été mélangés à l'acide chlorhydrique à 1 M, à toutes les concentrations testées (de 10⁻³ à

10^{-6} M), produisant des solutions claires et homogènes. Aucun signe de précipitation ou de turbidité n'a été observé lors de la préparation ou des expériences électrochimiques et de perte de masse, indiquant une bonne solubilité et stabilité dans le milieu corrosif.

Le taux moyen de corrosion v_{corr} a été calculé selon l'**Equation 2. 5**[113]

$$v_{corr} = \Delta W / (S * t) \quad (2.5)$$

où : ΔW représente la perte de masse moyenne (g), S est la surface exposée de l'échantillon (cm^2), t est le temps d'immersion (h).

L'efficacité de l'inhibiteur η pour les composés a été déterminée à l'aide de l'**Equation 2. 6**[114]

$$\eta = ((v_{corr}^o - v_{corr}) / v_{corr}^o) * 100 \quad (2.6)$$

où : v_{corr}^o est le taux de corrosion sans inhibiteur, v_{corr} est le taux de corrosion avec inhibiteur.

2.7 Analyse SEM-EDX de l'acier

Dans le cadre de cette étude, des échantillons d'acier doux XC52, découpés en cubes de $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$, ont été préparés pour une analyse par microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à une spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX). Une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 M a été préparée, pour chaque condition expérimentale, une solution de 20 mL a été préparée en mélangeant un volume spécifique du composé inhibiteur avec la solution d'HCl pour chaque concentration souhaitée du composé (de 10^{-3} M à 10^{-6} M). Chaque cube d'acier a été immergé dans 20 mL de la solution préparée et maintenu à température ambiante pendant 12 heures. Après cette période, les échantillons ont été retirés, rincés abondamment à l'eau distillée pour éliminer les résidus d'acide, puis séchés à l'air libre. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur EDX. Les paramètres d'acquisition ont été ajustés pour optimiser la qualité des images et des spectres obtenus. Les images SEM ont permis d'observer la morphologie de surface des échantillons, tandis que l'analyse EDX a fourni des informations sur la composition élémentaire des surfaces traitées.

2.8 Simulation de localisation d'adsorption

Le comportement d'adsorption revêt une importance capitale dans la compréhension des phénomènes de corrosion, car il permet de révéler les mécanismes d'interaction entre les inhibiteurs et la surface métallique[64]. L'identification des sites d'adsorption à faible énergie ainsi que l'étude de la préférence d'adsorption des différentes espèces moléculaires sur les substrats métalliques ont été réalisées au moyen de simulations de Monte Carlo, une méthode statistique puissante pour explorer les configurations les plus stables dans des systèmes complexes[115].

Dans cette étude, la boîte de simulation possédait des dimensions de $4,054 \times 4,054 \times 4,285 \text{ nm}^3$. La

surface de fer Fe(111) a été préalablement optimisée géométriquement afin d'atteindre un état énergétique minimal, tandis qu'une couche de vide d'environ 30 Å a été ajoutée pour éviter les interactions périodiques non désirées dans la direction perpendiculaire à la surface. Le champ de force COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) a été utilisé pour assurer des prédictions précises des interactions moléculaires et des propriétés physico-chimiques.

Le système modélisé comprenait 10 molécules d'acide chlorhydrique (HCl) et 50 molécules d'eau (H₂O), simulant ainsi un environnement corrosif réaliste à la surface du fer. Cette configuration a permis d'évaluer l'impact des espèces corrosives sur la surface métallique ainsi que la dynamique d'adsorption des inhibiteurs étudiés.

Plus précisément, les simulations effectuées avec le module « Adsorption Locator » de BIOVIA Materials Studio 17.1 ont permis d'étudier les interactions des molécules d'inhibiteurs neutres et de leurs complexes chlorés avec la surface Fe(111) en milieu acide. Cette approche a mis en évidence les sites préférentiels d'adsorption ainsi que les modes d'interaction privilégiés entre les molécules et la surface métallique, fournissant ainsi des données essentielles pour la compréhension des mécanismes de protection anticorrosion.

2.9 Conclusion

En résumé, ce chapitre a présenté de manière détaillée les matériaux, les réactifs, les techniques analytiques et les méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse, la caractérisation et l'étude des performances anticorrosion des bases de Schiff et de leurs complexes. La combinaison des techniques spectroscopiques, gravimétriques, électrochimiques et de simulation moléculaire permet d'obtenir une compréhension globale des propriétés des inhibiteurs étudiés et de leur interaction avec la surface métallique. Cette approche méthodologique intégrée pose les bases solides pour l'analyse approfondie des résultats expérimentaux et des performances anticorrosion des composés, présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Résultats et applications

Chapitre 3 : Résultats et applications

3.1 Introduction

Ce chapitre présente une caractérisation physicochimique approfondie des ligands de type base de Schiff (HL, SB) et de leurs complexes cuivrés (CHL, CSB), ainsi que leur application comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier XC52 en milieu acide. Par des analyses élémentaires, des techniques spectroscopiques (FT-IR, UV-Vis, RMN), la DRX et des études thermiques, nous validons la synthèse réussie et l'intégrité structurale de ces composés. Les analyses électrochimiques (EIS, Tafel) et gravimétriques révèlent leurs mécanismes d'inhibition, tandis que les simulations Monte Carlo éclairent les interactions moléculaires avec la surface Fe(111). L'intégration des données expérimentales et théoriques souligne la performance supérieure des complexes cuivrés, liée à leur stabilité et leur adsorption renforcées.

3.2 Caractérisation physicochimique

3.2.1 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet d'évaluer la composition chimique et la pureté des composés HL et CHL, comme présenté dans le **Tableau 3.1**. Pour HL, la quantification des éléments carbone, hydrogène et azote confirme la conformité à la formule moléculaire proposée. En ce qui concerne CHL, l'analyse par fluorescence X (XRF) révèle une teneur notable en cuivre, attestant la présence de l'ion métallique central, ainsi qu'une quantité mesurable de chlore, suggérant son implication dans la structure du ligand ou dans la sphère de coordination. De manière similaire, la composition des composés SB et CSB a été déterminée par analyse élémentaire. SB a été caractérisé par la mesure des teneurs en C, H et N, tandis que CSB, analysé également par XRF, présente une concentration significative en cuivre, ainsi qu'en soufre et en chlore. Ces éléments participent vraisemblablement à la coordination autour du centre métallique. Ces données sont essentielles pour valider la stœchiométrie du complexe et mieux comprendre la nature des interactions métal-ligand, influençant directement ses propriétés chimiques et ses applications potentielles[116].

Tableau 3.1 Analyse élémentaire et physique de HL, CHL, SB et CSB

Composition (%)							Couleur	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (C°)	Rendement (%)
C	H	N	O	S	Cu	Cl				

CHL	51.58	3.61	15.04	5.73	/	12.69	11.37	Noir	558.91	712.3	65
										2	
HL	67.59	5.20	19.71	7.50	/	/	/	Marron	213.24	609.1	80
										6	
SB	56.51	4.38	10.14	17.37	11.60	/	/	Jaune	276.31	214.4	90
CSB	45.45	3.52	8.15	13.97	11.45	27.02	14.18	Vert foncé	687.07	294.5	75

3.2.2 Spectroscopie FT-IR

Le spectre FTIR de HL et CHL, illustré à la **Figure 3.1**, met en évidence des déplacements caractéristiques ainsi que l'attribution de groupes fonctionnels clés (**Tableau 3.2**). Les bandes d'élongation O–H ($3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) et N–H ($\sim 3200\text{ cm}^{-1}$), présentes dans les deux composés, attestent de la présence de groupes hydroxyle et amine. La vibration C=N, typique des fonctions imines ($\sim 1650\text{ cm}^{-1}$), subit un léger déplacement dans CHL, ce qui suggère une coordination avec le métal. Les bandes correspondant aux vibrations C=C aromatiques ($1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) et C–N ($\sim 1300\text{ cm}^{-1}$) traduisent respectivement la présence de cycles aromatiques et d'amines aromatiques. Par ailleurs, une bande spécifique à CHL, observée entre 850 et 900 cm^{-1} , est attribuée à l'élongation Cu–N, indiquant la formation de liaisons métal-ligand. Ces résultats confirment la synthèse du complexe CHL et mettent en évidence les groupes impliqués dans la coordination.

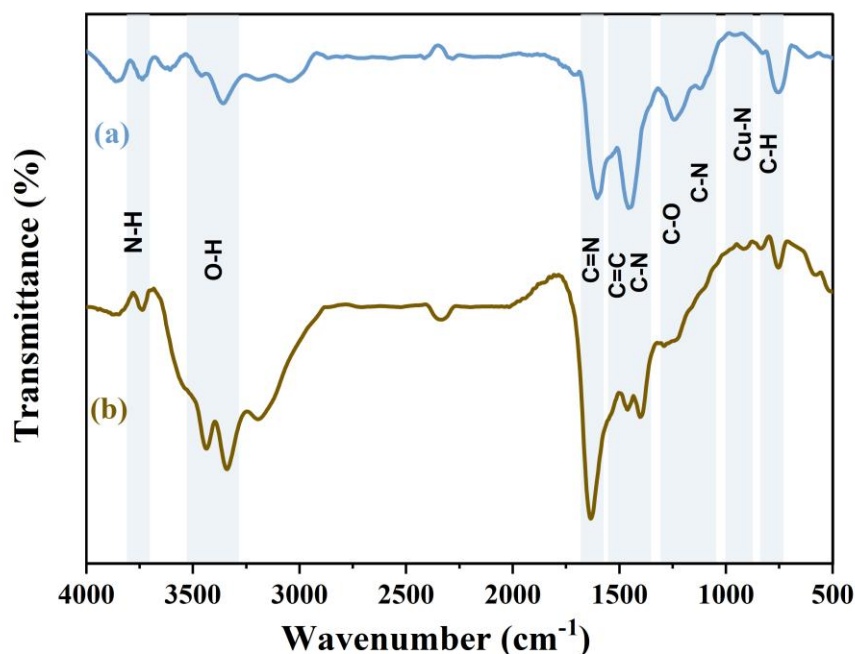


Figure 3. 1 Spectre infrarouge de (a) la base de Schiff HL et (b) complexe de cuivre CHL

Tableau 3. 2 Attribution des bandes FT-IR de HL et CHL

N°	Bande (cm^{-1})	Attribution	Observations
1	3400–3500	$\nu(\text{O-H})$	Présent dans HL et Bande large, typique de molécules d'eau ; possible trace d'humidité
2	~3200	$\nu(\text{N-H})$	Amine/imine protonée présente dans HL et CHL
3	~1650	$\nu(\text{C=N})$	Déplacement dans CHL → coordination au Cu
4	1550–1600	$\nu(\text{C=C})$ aromatique	Cycle aromatique
5	~1300	$\nu(\text{C-N})$	Liaison amine aromatique
6	1000–1300	$\nu(\text{C-O})$	Vibration alcool/phénol ; présente dans HL et CHL
7	850–900	$\nu(\text{Cu-N})$	Bande caractéristique de la formation du complexe CHL
8	2800–3000	$\nu(\text{C-H})$	Présent dans HL et CHL

Les spectres infrarouges de SB et de son complexe au cuivre CSB présentent des bandes d'absorption distinctes, révélatrices de leur structure moléculaire (**Figure 3.2, Tableau 3.3**). Les vibrations d'élongation N–H et C–H sont détectées à 3336 cm^{-1} et 3249 cm^{-1} , respectivement. Une bande à 2340 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C–O. La vibration C=N, observée à 1594 cm^{-1} pour SB, se déplace légèrement à 1604 cm^{-1} dans CSB, traduisant un effet de coordination. Les vibrations du cycle aromatique apparaissent à 871 cm^{-1} , complétées par des bandes à 1296 cm^{-1} (C–N), 1150 cm^{-1} (S=O) et 550 cm^{-1} (liaison N–S). Enfin, CSB présente des bandes additionnelles à 645 cm^{-1} (Cu–O) et 735 cm^{-1} (Cu–N), confirmant l'intégration du cuivre dans l'architecture du complexe.

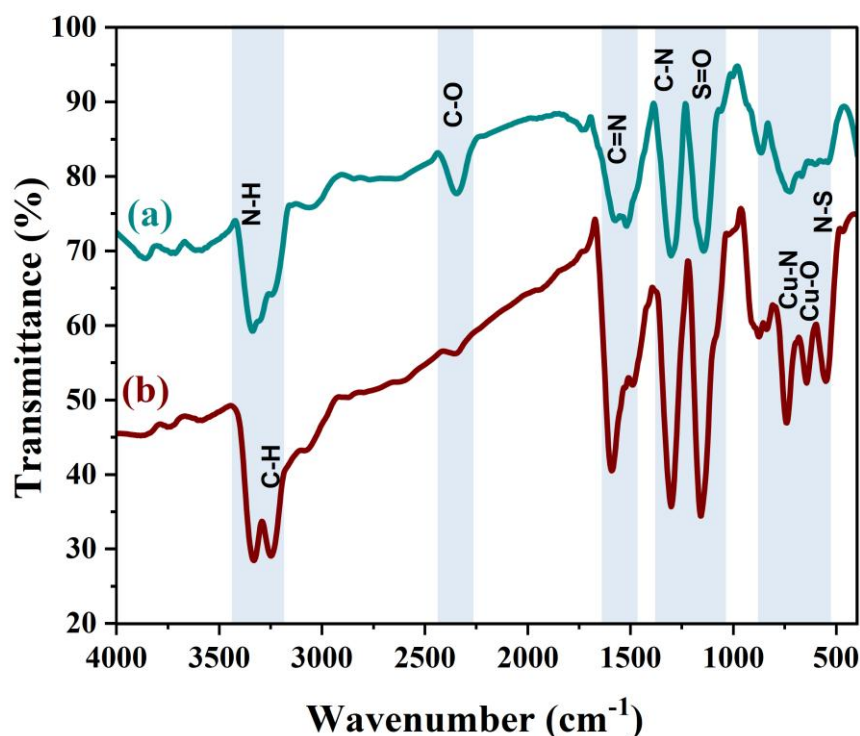


Figure 3. 2 Spectres infrarouges de (a) la base de Schiff (SB) et (b) complexe de cuivre (CSB)

Tableau 3. 3 Assignation des bandes FT-IR de SB et CSB

Numéro	Bande (cm ⁻¹)	Attribution	Observations
1	3336	$\nu(\text{N-H})$	Présent dans SB
2	3249	$\nu(\text{C-H})$	Liaison C-H aromatique ou aliphatique
3	2340	$\nu(\text{C-O})$	Bande faible mais caractéristique
4	1594 (SB) → 1604 (CSB)	$\nu(\text{C=N})$	Déplacement confirmant la coordination au Cu
5	1296	$\nu(\text{C-N})$	Liaison amine/aromatique
6	1150	$\nu(\text{S=O})$	Fonction sulfonyle
7	550	$\nu(\text{N-S})$	Caractéristique du ligand SB
8	645	$\nu(\text{Cu-O})$	Bande spécifique au complexe CSB
9	735	$\nu(\text{Cu-N})$	Confirmation de la coordination métal-ligand

3.2.3 Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible de HL et CHL, présentés à la **Figure 3.3b**, mettent en évidence des transitions électroniques caractéristiques. Dans les deux cas, on observe des bandes d'absorption intenses vers $\sim 220\text{--}230\text{ nm}$ et $\sim 270\text{--}280\text{ nm}$, associées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, résultant de la conjugaison entre les cycles aromatiques et la fonction imine (C=N)[51]. Pour CHL, ces signaux sont légèrement

élargis et décalés, reflétant les modifications induites par la coordination au cuivre[79].

Des transitions $n \rightarrow \pi^*$, situées entre 320 et 350 nm, traduisent l'excitation d'électrons non liants (n) de l'atome d'azote vers des orbitales π^* antibondantes. Chez CHL, une nouvelle absorption apparaît entre 450 et 500 nm : il s'agit d'un transfert de charge de type ligand-métal (LMCT), correspondant au passage d'électrons du ligand vers l'ion Cu(II). Ce signal, absent chez HL, confirme la formation du complexe et révèle une réorganisation de sa structure électronique, essentielle à son activité redox[79].

De manière similaire, les spectres de SB et CSB enregistrés en solution éthanolique (**Figure 3.3a**) montrent des signatures comparables. Les bandes à 274 nm pour SB et 260 nm pour CSB sont attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, tandis que celles à 326 nm pour SB et 343 nm pour CSB correspondent à des transitions $n \rightarrow \pi^*$, plus sensibles à l'environnement du ligand[51]. Chez CSB, un pic supplémentaire apparaît à 464 nm. Bien que moins intense, il témoigne également d'un transfert LMCT, impliquant le don électronique depuis les hétéroatomes du ligand vers le cuivre, influençant ainsi la structure électronique et l'aspect chromatique du complexe[79].

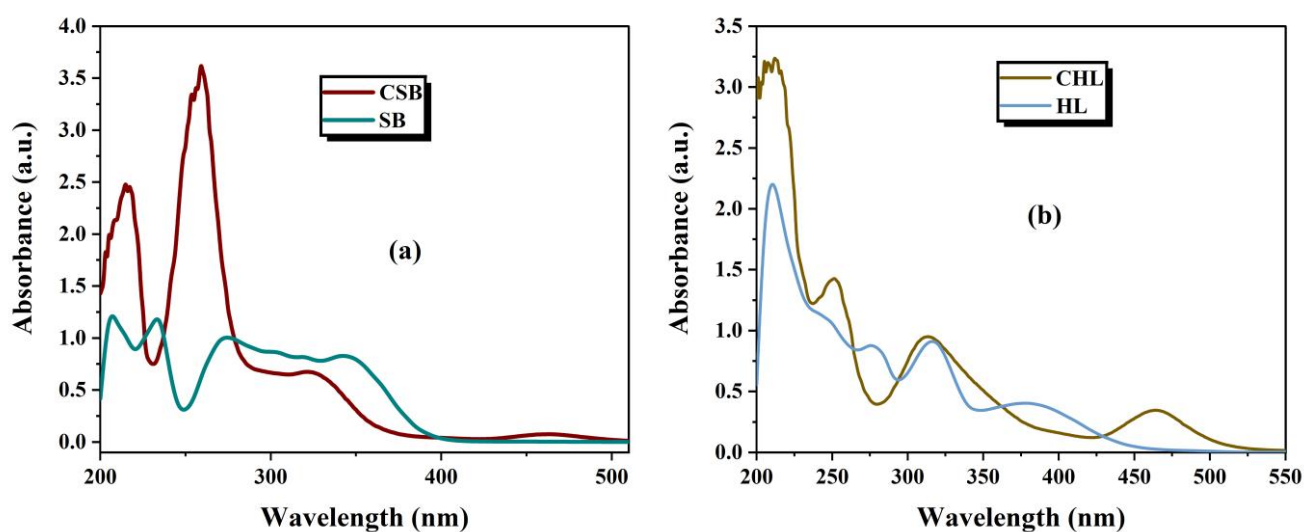


Figure 3. 3 Spectres UV-Vis de (a) SB,CSB et (b) HL,CHL

3.2.4 Spectroscopie RMN

➤ RMN ^1H

Le spectre RMN ^1H du ligand SB, illustré à la **Figure 3.4**, révèle plusieurs signaux caractéristiques. Un doublet à δ 12,62 ppm ($J = 7,1$ Hz, 1H) est attribué à un proton NH impliqué dans une liaison hydrogène forte, typique des bases de Schiff, avec une constante de couplage suggérant une interaction avec un proton voisin[117]. Des signaux à δ 10,69 ppm (s, 0H) et δ 10,26 ppm (d, $J = 6,6$ Hz, 0H) apparaissent sans intégration, ce qui indique leur absence. Un doublet à δ 9,00 ppm ($J = 6,5$ Hz, 1H) est probablement dû au proton de l'imine[76]. Un multiplet entre δ 8,13 et 7,20 ppm (m, 11H) correspond aux protons aromatiques, suggérant la présence de cycles benzéniques substitués[91]. À δ 6,94 ppm (dd, $J = 56,0$,

7,8 Hz, 4H), un doublet de doublets indique un couplage à longue portée[118]. Les signaux à δ 6,58 ppm (d, $J = 7,4$ Hz, 1H) et δ 5,78 ppm (d, $J = 7,3$ Hz, 1H) pourraient provenir de protons situés dans un système conjugué. Le signal à δ 3,32 ppm (d, $J = 7,4$ Hz, 4H) correspond à des groupes méthylène[119]. Le proton phénolique est représenté par un large singulet à δ 15,01 ppm, indiquant une liaison hydrogène forte avec l'azote de l'imine[118]. Le proton de l'azométhine (-HC=N-) apparaît comme un singulet net à δ 9,00 ppm, validant la formation de SB. Les protons aromatiques sont répartis entre δ 7,89 et 7,02 ppm[119].

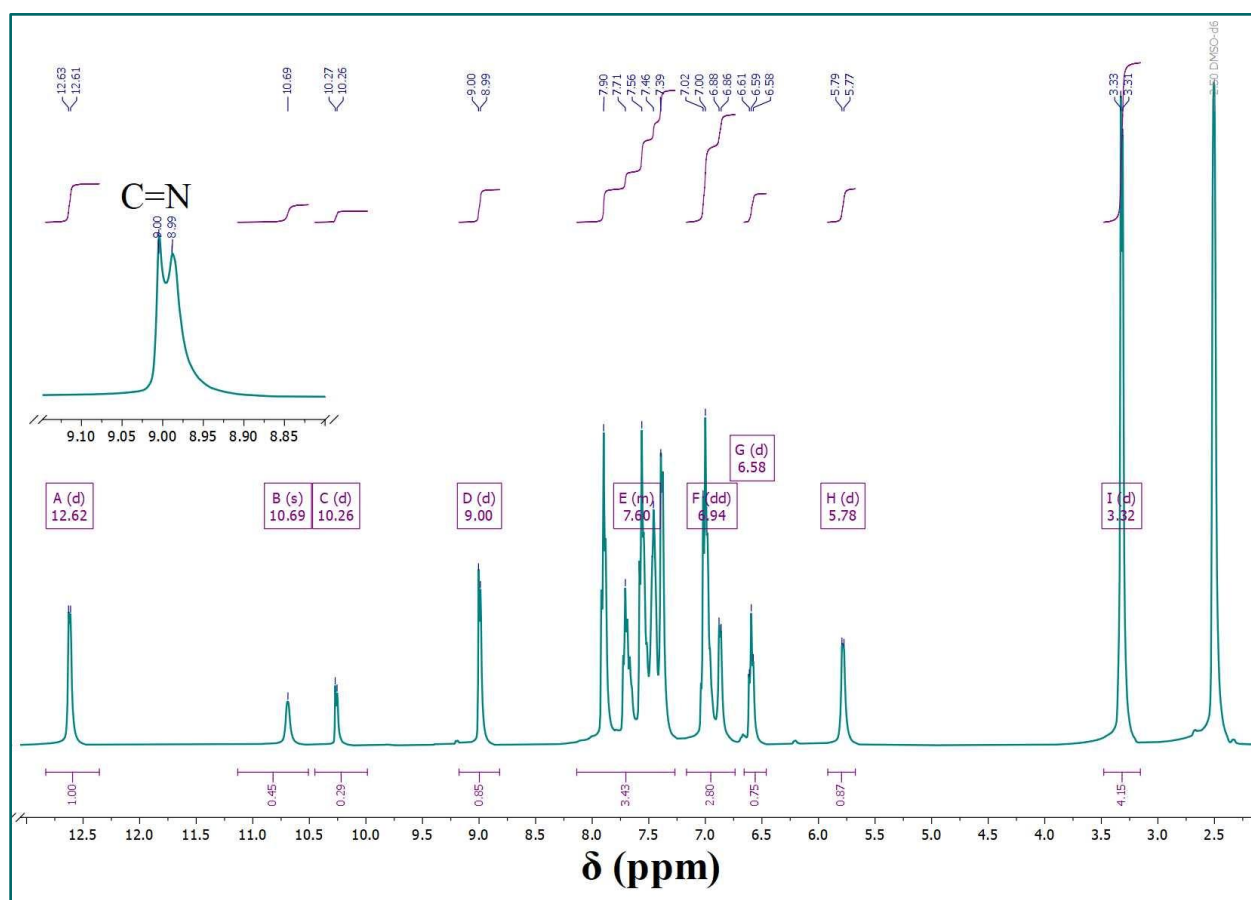


Figure 3. 4 Spectre RMN 1H de la base de Schiff (SB)

Le spectre RMN ^1H de HL, présenté à la **Figure 3.5**, confirme sa structure par la présence de signaux distincts. Le proton de l'azométhine (-HC=N-) se manifeste par un singulet à δ 8,96 ppm, indiquant la formation de la base de Schiff[118]. Un doublet à δ 8,50 ppm est assigné à un proton aromatique adjacent à un groupe électroattracteur, probablement l'atome d'azote dans l'hétérocycle[119]. La région comprise entre δ 7,00 et 8,52 ppm montre un multiplet correspondant aux protons des deux cycles aromatiques[118]. Un singulet à δ 10,68 ppm est attribué au groupe hydroxyle (-OH) fixé sur un noyau aromatique, tandis qu'un autre à δ 5,97 ppm correspond aux protons amine (-NH₂)[119]. Un signal à δ 3,31 ppm est probablement dû au solvant[118]. Ces signaux caractéristiques confirment la synthèse

réussie et l'intégrité structurale de la base de Schiff.

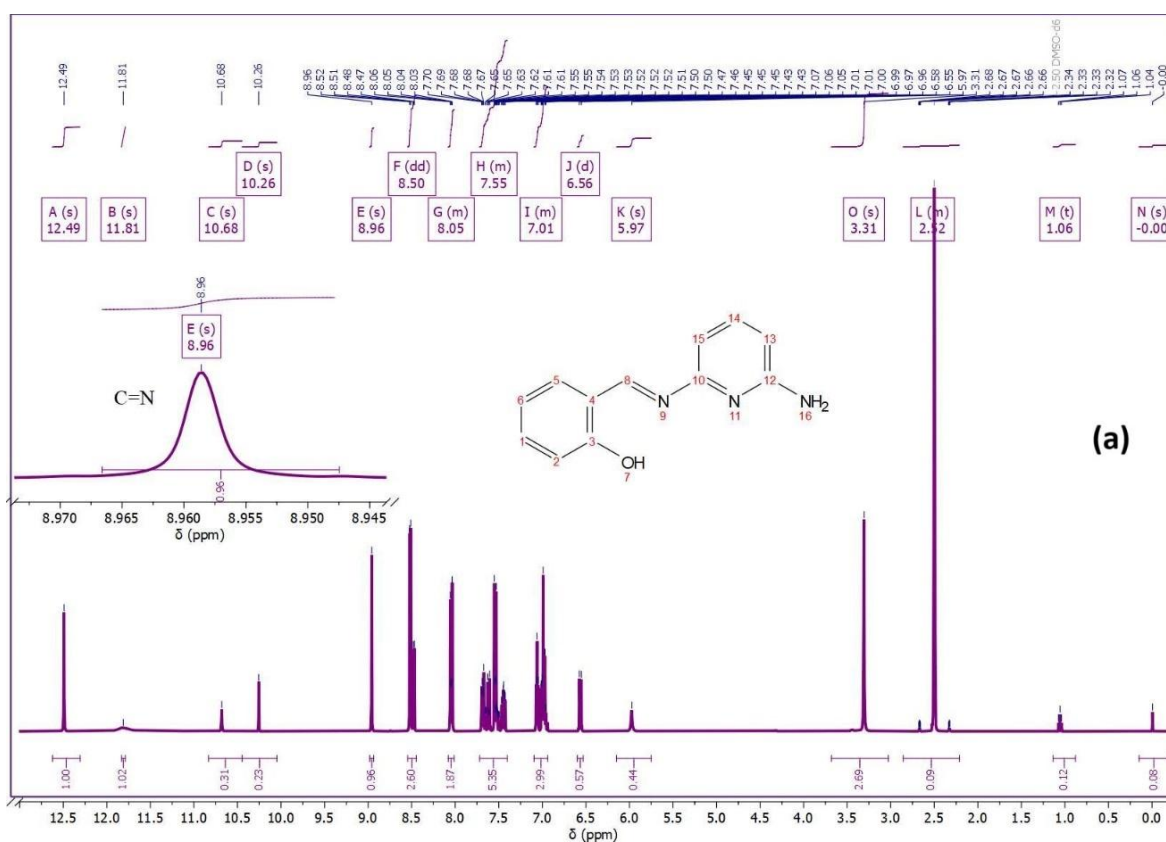


Figure 3. 5 Spectre RMN 1H de la base de Schiff HL

➤ RMN 13C

Le spectre RMN ^{13}C de SB (101 MHz, DMSO), présenté à la Figure 3.6 et détaillé dans, révèle un signal intense à δ 191,79 ppm, caractéristique d'un carbone carbonyle (C=O), suggérant la présence d'une fonction aldéhyde ou cétone[75]. Les pics à δ 164,92 ppm et 160,44 ppm (d, $J = 45,8$ Hz) sont typiques des carbones dans des systèmes aromatiques ou conjugués, indiquant possiblement un groupe imine (C=N), avec une constante de couplage suggérant une proximité avec un atome d'azote[120]. Les déplacements à δ 151,87 ppm et 151,20 ppm correspondent à des carbones aromatiques conjugués à des groupes électro-négatifs[76]. Plusieurs signaux entre δ 141,97 et 129,26 ppm sont caractéristiques de cycles benzéniques substitués[76]. Le pic à δ 127,21 ppm (d, $J = 32,7$ Hz) indique un couplage avec un noyau voisin[75]. Les signaux à δ 121,75, 119,31 et 116,93 ppm (d, $J = 51,6$ Hz) se situent également dans la région aromatique et indiquent des interactions avec des protons voisins, tandis que le signal à δ 112,39 ppm est typique d'un carbone aromatique peu protégé[120]. Ce spectre est en accord avec la structure attendue d'une base de Schiff, intégrant un groupe imine, plusieurs cycles aromatiques et éventuellement une fonction carbonyle issue de l'aldéhyde ou de la cétone de départ.

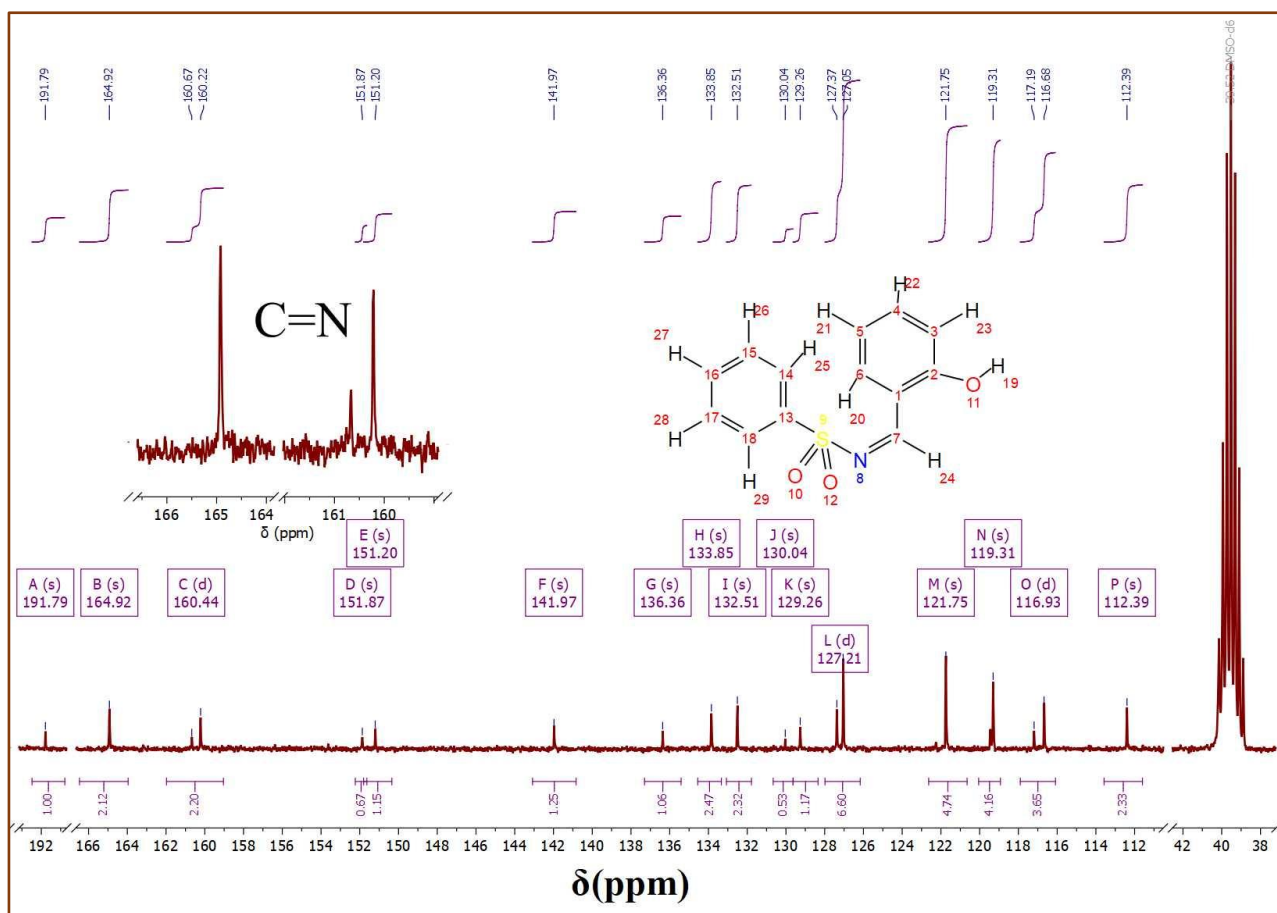


Figure 3. 6 Spectre RMN du ^{13}C de la base de Schiff (SB)

Le spectre RMN ^{13}C de HL, présenté à la Figure 3.7, valide également la structure avec des signaux clés. Le carbone imine ($-\text{C}=\text{N}-$) est observé à δ 160,66 ppm et 160,21 ppm, confirmant la formation de la liaison $\text{C}=\text{N}$ [120]. Les pics à δ 152,98 ppm et 152,21 ppm sont assignés à des carbones aromatiques conjugués à des groupes électro-négatifs comme l'azote ou l'oxygène[121]. La région entre δ 133,95 ppm et 124,90 ppm contient des signaux de carbones aromatiques substitués, tandis que ceux compris entre δ 137,99 et 118,67 ppm correspondent aux carbones aromatiques porteurs d'hydrogène[76]. Enfin, un signal à δ 191,77 ppm pourrait être dû à une impureté du solvant[120]. Ces données confirment la synthèse et la structure de HL.

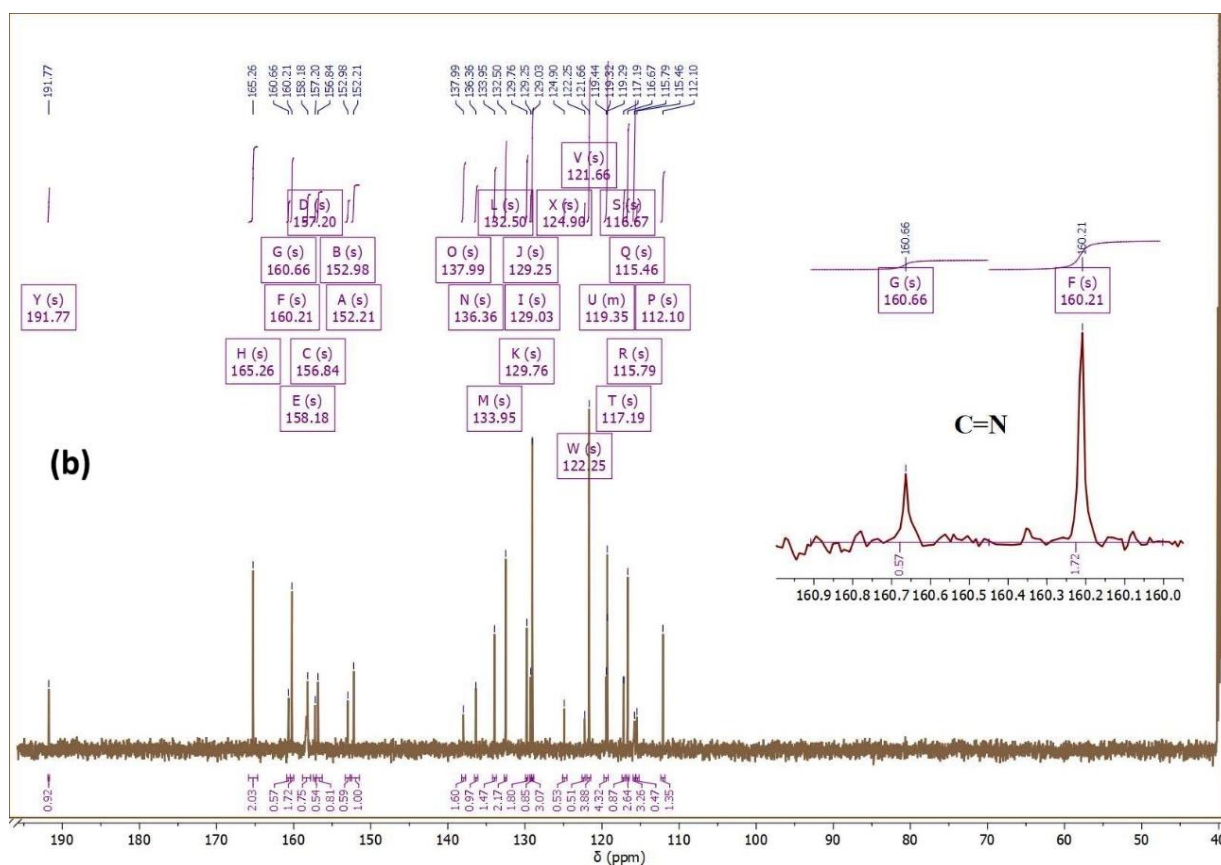


Figure 3. 7 Spectre RMN du ^{13}C de la base de Schiff (HL)

3.2.5 Diffraction des rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X a été effectuée pour caractériser les complexes métalliques CSB et CHL. Les diffractogrammes, présentés respectivement dans la **Figure 3.8a** (CSB) et la **Figure 3.8b**(CHL), révèlent des pics nets et bien définis, confirmant la nature polycristalline des échantillons.

Les pics observés correspondent à une structure cristalline monoclinique, comme en témoignent les paramètres de maille précisés dans le **Tableau 3.4** pour CHL et **Tableau 3.5** pour CSB. Cette structure reflète l'organisation des ligands autour des ions cuivre, avec des liaisons Cu–N et Cu–O bien établies, illustrant la coordination entre les bases de Schiff et le cuivre.

Les réflexions à faible angle, entre $2\theta \approx 10^\circ$ et 20° , correspondent à l'empilement des couches organiques dans le réseau, tandis que les pics entre 20° et 30° sont associés aux plans cristallins liés à l'environnement de coordination du cuivre.

Les espacements interplanaires d ont été calculés selon la loi de Bragg, donnée par **Equation 3. 1** [78]

$$d = \lambda/2\sin\theta \quad (3.1)$$

Avec $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ pour Cu $K\alpha$ radiation.

Les valeurs calculées d'espacements d correspondent étroitement aux mesures expérimentales, confirmant la symétrie monoclinique des deux complexes.

La taille moyenne des cristallites D a été déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer **Equation 3.2**[122]

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (3.2)$$

Où D est la taille des cristallites (nm), λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés (1,5406 Å), K est le facteur de forme (généralement 0,9), θ est l'angle de Bragg (en degrés) et β est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic (en radians) est l'angle de Bragg. Les tailles de cristallites calculées varient entre 194,59 nm et 266,03 nm, ce qui atteste la nature cristalline des complexes et la réussite de leur synthèse.

En résumé, les analyses XRD (**Figure 3.8a-b**) confirment que les complexes CSB et CHL présentent une structure monoclinique bien définie, avec une cristallinité élevée indispensable pour leurs applications potentielles en catalyse et inhibition de corrosion.

Tableau 3. 4 Données cristallographiques pour CHL

Groupe spatial monoclinique du système						
P 1 21/n 1 (14) a=8.22600Å b=23.52900Å c= 8.63990Å						
$\alpha=90^\circ \beta=106.650^\circ \gamma=90^\circ$						
Peak N°	2 θ Obs. (°)	d Obs. (Å)	2 θ Calc. (°)	d Calc. (Å)	(hkl)	Taille des cristallites D (nm)
1	7.50	11.78	7.48	11.81	020	254.95
2	16.25	5.45	16.19	5.47	130	256.99
3	17.69	5.01	17.66	5.02	101	237.83
4	22.09	4.02	22.04	4.03	21 $\bar{1}$	194.59
6	31.68	2.82	31.58	2.83	241	198.52
7	32.36	2.76	32.27	2.77	180	212
8	32.64	2.74	32.62	2.74	013	199
9	33.99	2.635	33.97	2.64	$\bar{2}$ 13	266.03
10	39.75	2.26	39.73	2.267	35 $\bar{2}$	203.08

12	45.54	1.99	45.52	1.99	213	220.81
13	50.14	1.82	50.12	1.82	$\bar{3}44$	187.36
14	57.41	1.604	57.41	1.604	$\bar{3}84$	248.95

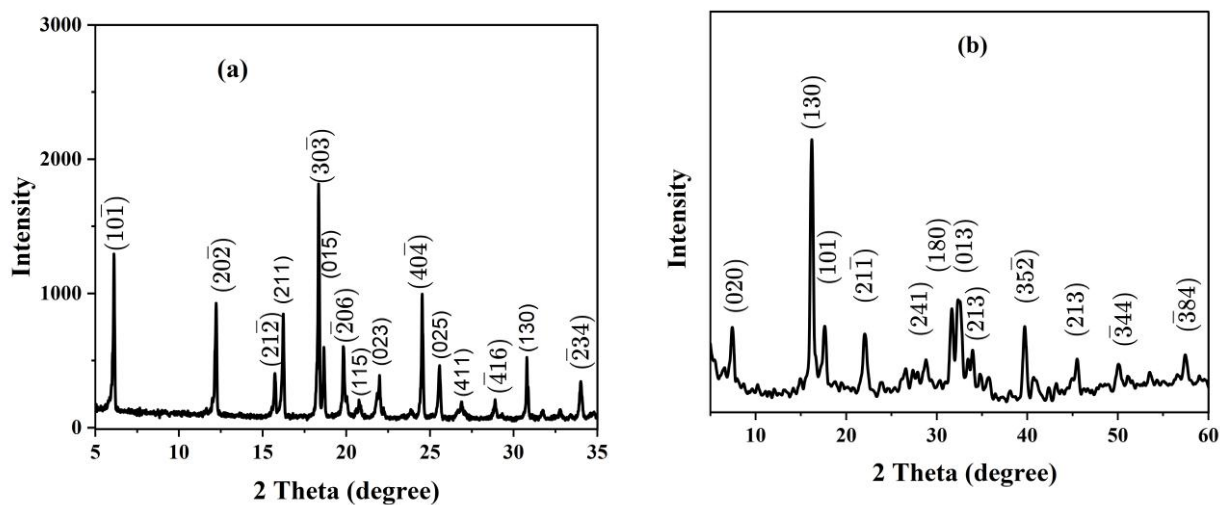


Figure 3. 8 Diagramme de diffraction des rayons X du complexe de cuivre (a) (CSB), (b) (CHL)

Tableau 3. 5 Données cristallographiques pour le CSB

Groupe spatial monoclinique du système					
P 1 21/n 1 (14) a=15.252 Å b=8.884 Å c=28.866 Å					
$\alpha=90^\circ \beta=103.41^\circ \gamma=90^\circ$					
Peak N°	2 θ _{Obs.} (°)	d _{Obs.} (Å)	2 θ _{Calc.} (°)	d _{Calc.} (Å)	(hkl)
1	6.11	14.453	6.11	14.454	10 $\bar{1}$
2	12.24	7.225	12.21	7.243	20 $\bar{2}$
3	15.74	5.625	15.73	5.629	21 $\bar{2}$
4	16.30	5.433	16.22	5.460	211
5	18.32	4.838	18.34	4.833	30 $\bar{3}$
6	18.69	4.744	18.65	4.753	015
7	19.84	4.471	19.83	4.474	206

8	20.74	4.279	20.77	4.273	115
9	21.93	4.049	21.97	4.042	023
10	24.49	3.632	24.53	3.626	404
11	25.64	3.471	25.56	3.482	025
12	26.91	3.310	26.87	3.315	411
13	28.88	3.089	28.88	3.089	416
14	30.77	2.903	30.78	2.903	130
15	34.01	2.635	34.00	2.635	234

3.2.6 Analyse morphologique

La microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX), a été utilisée pour caractériser la morphologie et la composition élémentaire des bases de Schiff (SB, HL) et de leurs complexes métalliques (CSB, CHL).

Les observations MEB révèlent des différences nettes entre les composés libres et leurs complexes. Le complexe CSB (**Figure 3.9c**) présente une morphologie homogène et bien cristallisée, typique des structures métal-organique ordonnées, tandis que SB (**Figure 3.9d**) se distingue par des agrégats irréguliers, à l'aspect lamellaire, traduisant une cristallisation moins maîtrisée.

De manière similaire, le complexe CHL (**Figure 3.10b**) montre des formations sphériques d'aspect dense et régulier, contrastant avec la morphologie plus dispersée et désorganisée observée pour le ligand HL (**Figure 3.10a**). Ces différences morphologiques reflètent l'effet structurant de la coordination au cuivre, qui favorise une organisation supramoléculaire plus compacte[78].

L'analyse EDX vient confirmer la composition élémentaire des échantillons. Pour SB (**Figure 3.9a**), les éléments majoritaires sont le carbone (C), l'azote (N), l'oxygène (O) et le soufre (S), en accord avec sa structure organique. Dans CSB (**Figure 3.9b**), l'apparition de cuivre (Cu) et de chlore (Cl) atteste clairement de la formation du complexe métallique.

Le même constat s'applique au couple HL/CHL : le spectre EDX de HL (**Figure 3.10c**) met en évidence la prédominance du carbone, de l'azote et de l'oxygène, caractéristiques des groupes fonctionnels imine ($-C=N$) et hydroxyle ($-OH$). Après complexation, le profil de CHL (**Figure 3.10d**) révèle une forte teneur en cuivre, accompagnée d'une diminution du carbone et d'une augmentation de l'oxygène, suggérant la formation de liaisons Cu-N et Cu-O[78].

Ces résultats confirment que l'incorporation de l'ion Cu(II) dans les complexes CSB et CHL induit non seulement une structuration morphologique plus ordonnée, mais aussi une modification significative de la composition élémentaire[78].

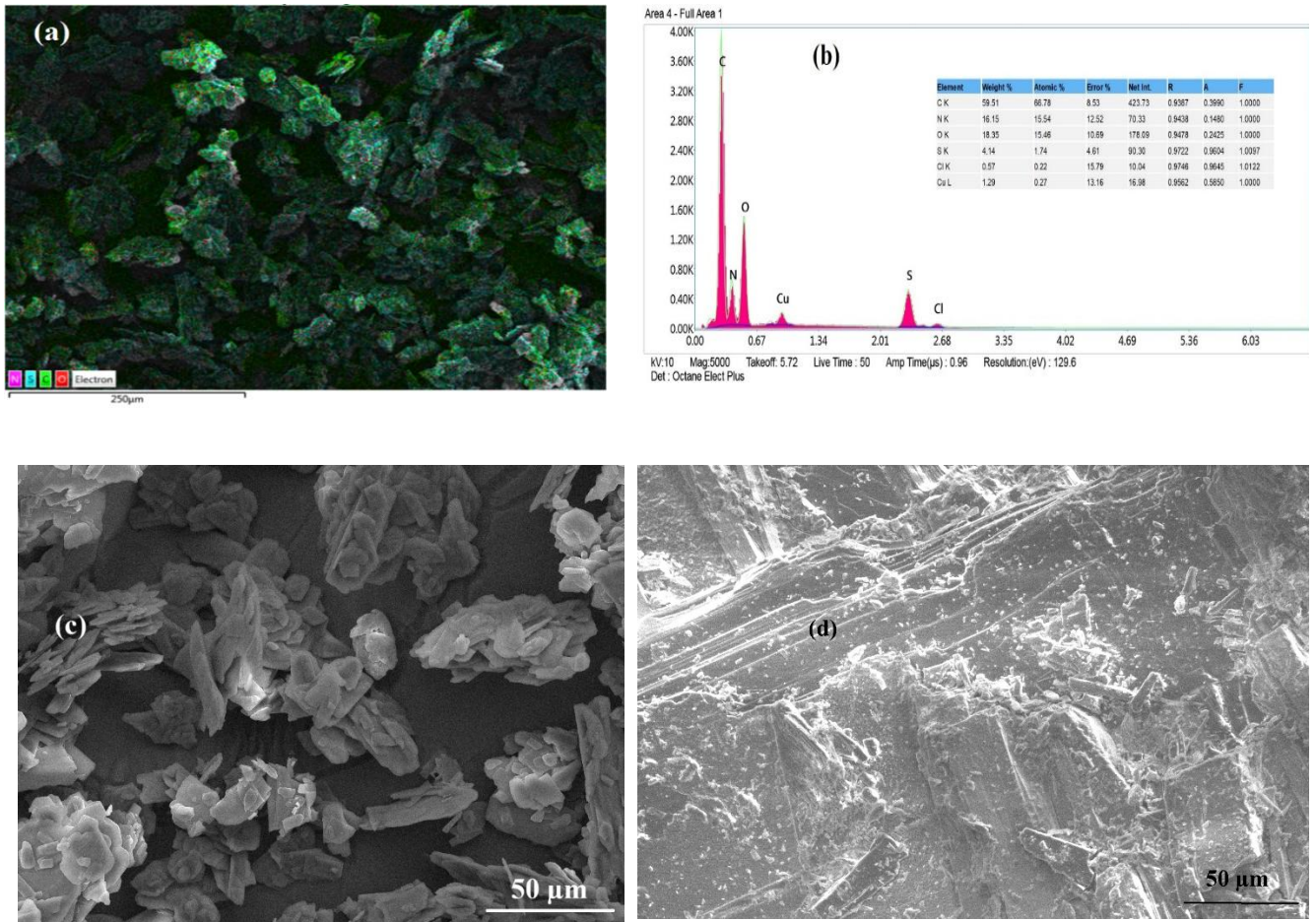
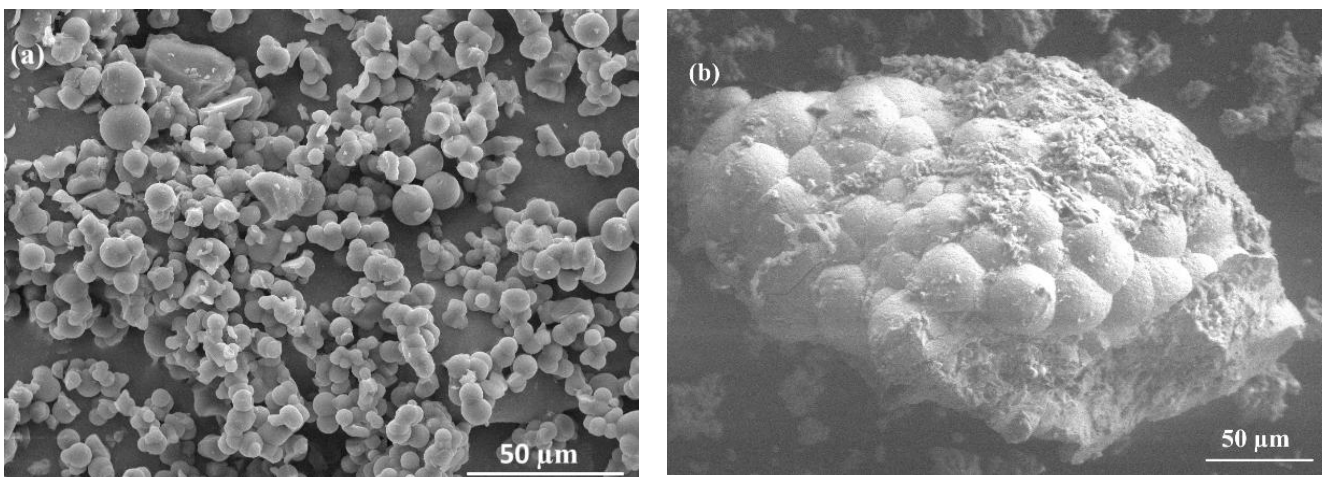


Figure 3. 9 Image en couches EDX (a) SB, spectres EDX (b) CSB, images MEB de (c) SB , (d) CSB



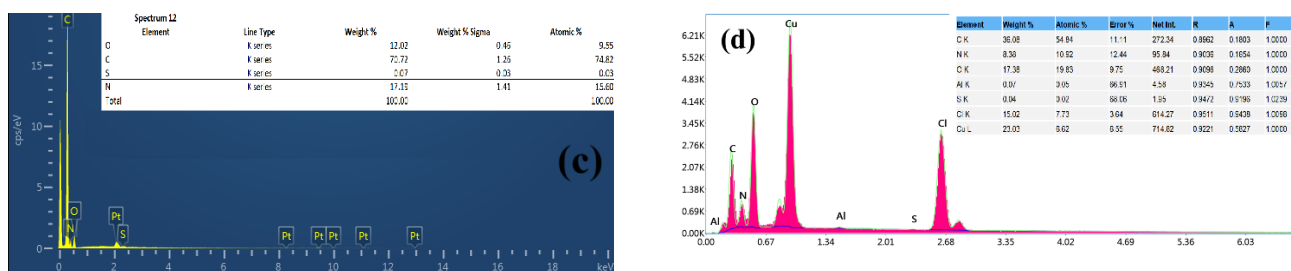


Figure 3. 10 Image MEB de (a) HL (b) CHL et spectres EDX de (c) HL (d) CHL

3.2.7 Analyses thermiques (TG-DTG)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse thermique différentielle (DTA) ont été menées afin d'évaluer la stabilité thermique des bases de Schiff SB et HL, ainsi que de leurs complexes métalliques respectifs CSB et CHL. Les courbes thermiques obtenues sont présentées dans les figures, et les données quantitatives sont résumées dans les **Tableau 3.6** (SB/CSB) et **Tableau 3.7** (HL/CHL).

➤ TGA

La courbe TGA de SB (**Figure 3.11**) révèle trois étapes de décomposition : une première perte de masse de 44,199 % entre 25–300 °C, attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée et des solvants[123] ; une seconde perte de 10,048 % entre 300–500 °C, correspondant à la dégradation du squelette organique[124], et une perte finale de 39,024 % entre 500–900 °C, traduisant la décomposition complète du résidu organique[125].

Quant au complexe CSB, il présente une dégradation plus progressive en cinq étapes distinctes (**Tableau 3.6**), avec : une perte de 4,301 % de 25 à 100 °C (humidité résiduelle)[123], suivie de 3,877 % entre 100–200 °C (perte d'eau de coordination)[125], puis de 12,224 % entre 200–300 °C, une perte marquée de 21,59 % de 300 à 500 °C, et enfin 35,116 % entre 500 et 900 °C, indiquant une dégradation avancée de la matrice complexe[124].

Les températures d'initiation de la dégradation (T_{on}) confirment une nette amélioration de la stabilité thermique, passant de 150,5 °C pour SB à 547,01 °C pour CSB[125]. Ces données confirment l'effet stabilisant de la coordination au cuivre[123].

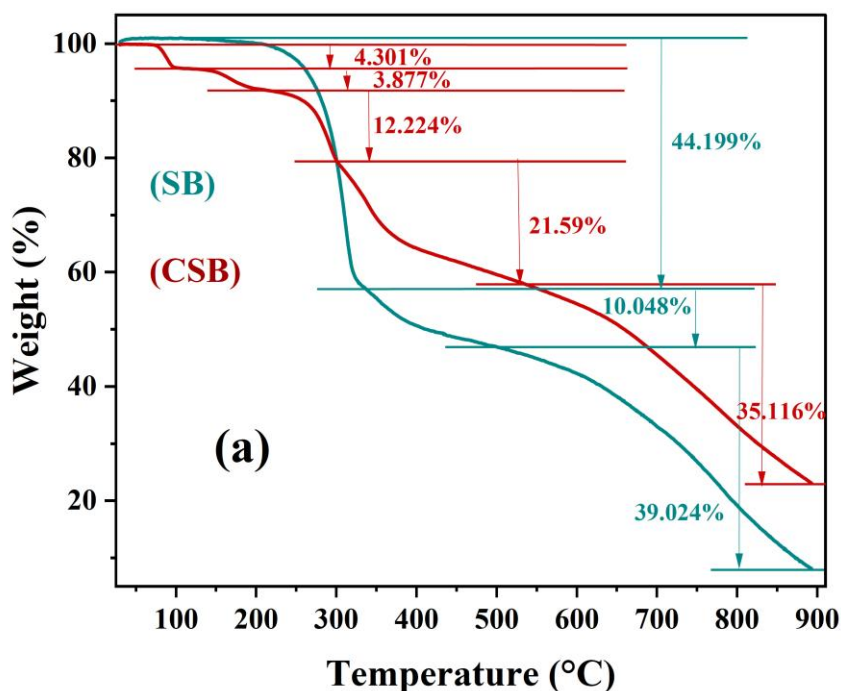


Figure 3. 11 Analyses thermiques par TGA de SB et CSB

Tableau 3. 6 Étapes de dégradation thermique et pertes de masse de SB et CSB.

Échantillon	Stage	Gamme (°C)	Perte (%)	T _{on} (°C)
SB	1	25-300	44.199	150.5
	2	300-500	10.048	337.15
	3	500-900	39.024	497.56
CSB	1	25-100	4.301	77.66
	2	100-200	3.877	149.49
	3	200-300	12.224	223.35
	4	300-500	21.59	301.8
	5	500-900	35.116	547.01

La base de Schiff HL présente trois étapes de dégradation sur la courbe TGA (**Figure 3.12**) : une perte initiale de 6,343 % entre 30–100 °C (évaporation de l'eau adsorbée)[123], suivie de 11,765 % entre 100–300 °C, et une perte majeure de 71,497 % de 300 à 800 °C, indiquant la décomposition de la structure organique[125] (**Tableau 3.7**).

Le complexe CHL se caractérise par quatre étapes successives : une première perte de 8,715 % entre 30–100 °C, suivie de 7,034 % (100–200 °C), 10,241 % (200–250 °C), et une perte significative de 58,580 % entre 250–800 °C, représentant la dégradation complète du complexe[124].

Les températures d'initiation (T_{on}) des pertes de masse sont plus élevées pour CHL à chaque étape,

indiquant une stabilité thermique supérieure en raison de la coordination du cuivre[125].

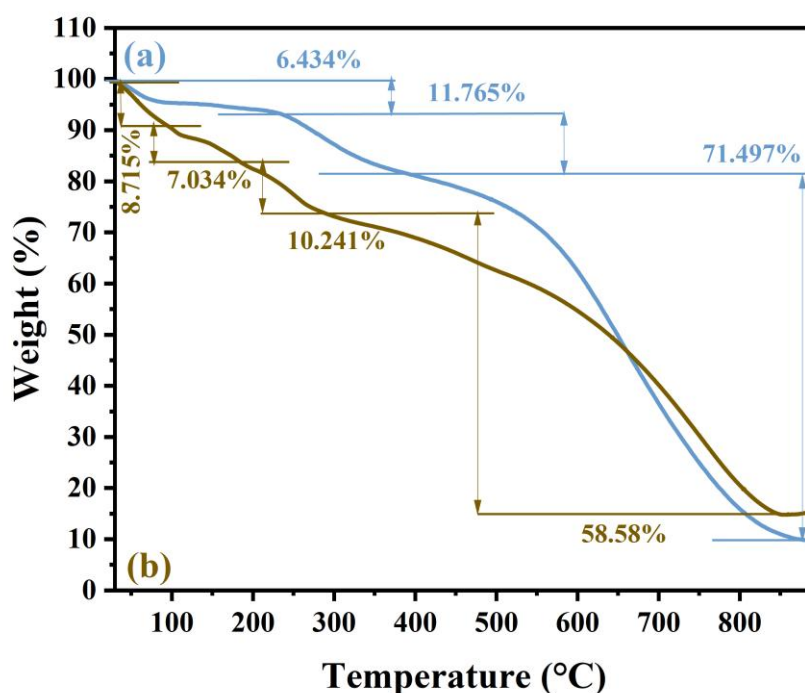


Figure 3. 12 Analyses thermiques par TGA de HL et CHL

Tableau 3. 7 Données TGA de HL et CHL : étapes de dégradation et pertes de masse.

Échantillon	Stage	Gamme (°C)	Perte (%)	T _{on} (°C)
HL	1	30-100	6.343	40.98
	2	100-300	11.765	212.35
	3	300-800	71.497	415.09
CHL	1	30-100	8.715	35.88
	2	100-200	7.034	137.25
	3	200-250	10.241	202.36
	4	250-800	58.58	428.23

➤ Analyse DTA comparative

Les courbes DTA de SB et CSB sont illustrées en **Figure 3.13**; SB présente des pics endothermiques à 149,79 °C, 304,49 °C et 358,46 °C, suivis de pics exothermiques à 655,00 °C, 783,01 °C et 866,87 °C, indiquant des transitions de phase et des réactions de décomposition[126].

CSB montre des pics endothermiques décalés vers des températures plus élevées à 285,99 °C, 288,65 °C et 339,60 °C, ainsi que des pics exothermiques à 675,67 °C, 784,01 °C et 857,45 °C, soulignant l'effet stabilisant du cuivre[127].

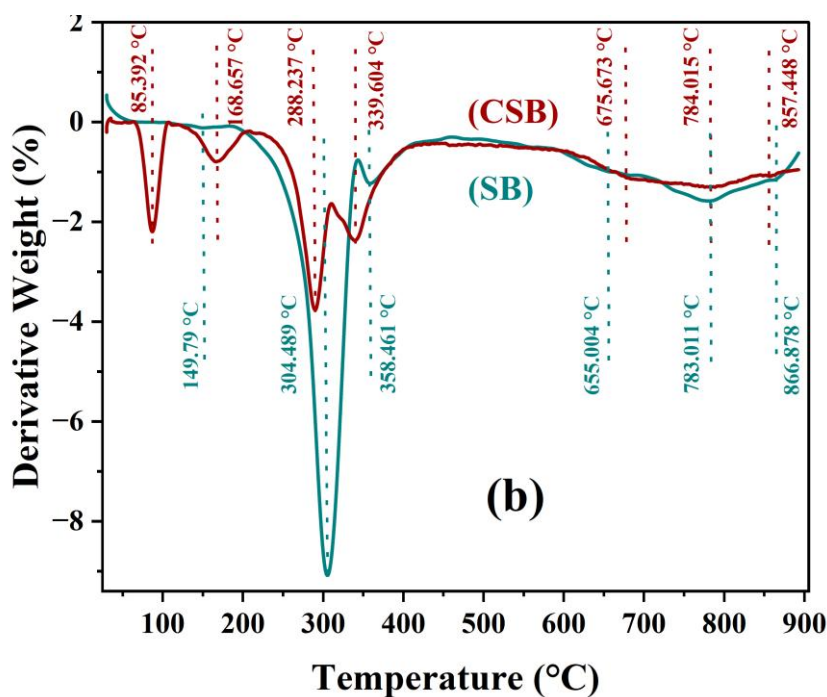


Figure 3. 13 Analyses thermiques par DTA de SB et CSB

De même, les courbes DTA de HL et CHL (Figure 3.14) révèlent que : HL présente des pics de dégradation à 57,12 °C, 163,33 °C, 277,06 °C et 647,45 °C, tandis que CHL affiche des événements thermiques à 57,25 °C, 173,33 °C, 248,63 °C, 464,51 °C et 750,98 °C, confirmant une stabilité thermique accrue par la coordination au cuivre[127].

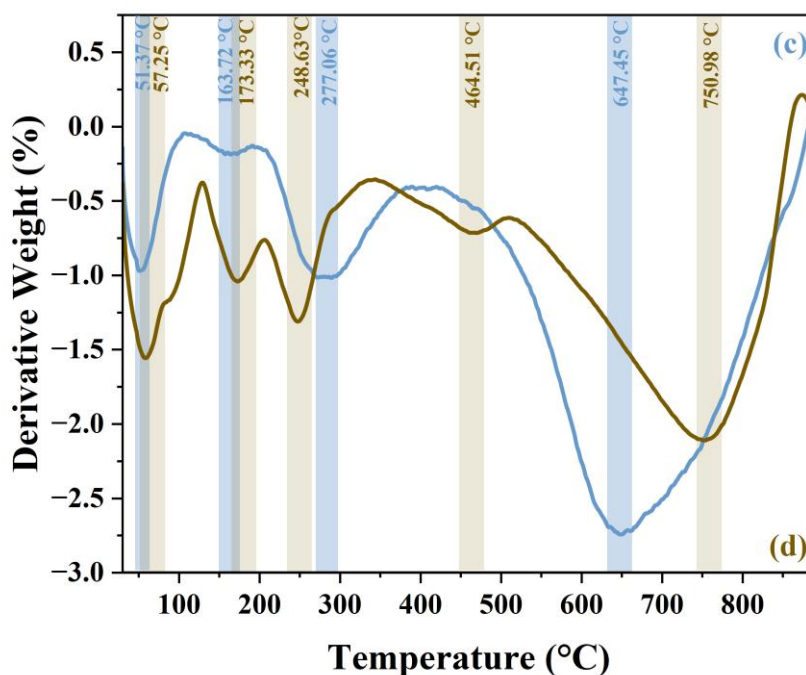


Figure 3. 14 Analyses thermiques par DTA de HL et CHL

L'ensemble des résultats TGA/DTA indique que les complexes métalliques CSB et CHL présentent: des températures de dégradation plus élevées, un nombre plus important d'étapes de décomposition, et des transitions thermiques décalées vers des températures supérieures par rapport à leurs ligands respectifs SB et HL. Ces observations confirment que la coordination du cuivre confère une meilleure robustesse thermique, ce qui rend les complexes plus adaptés à des applications nécessitant une stabilité accrue à haute température[127].

3.3 Analyse électrochimique

3.3.1 Voltamétrie Cyclique

Des vitesses de balayage de 100 mV/s et une plage de potentiel comprise entre $-1,5$ V et $1,5$ V ont été utilisées pour étudier le comportement électrochimique des composés SB et CSB dans l'éthanol, Les voltammogrammes cycliques obtenus sont présentés dans la **Figure 3.15a-b**, tandis que les paramètres électrochimiques extraits des pics redox optimaux sont récapitulés dans le **Tableau 3.8**.

Le voltammogramme cyclique de SB (**Figure 3.15a**) montre deux pics anodiques à $0,483$ V et $1,059$ V, correspondant respectivement à l'oxydation du groupe imine (C=N) et des groupes sulfonyle/naphtolique[128]. Lors du balayage inverse, trois pics cathodiques apparaissent à $0,299$ V, $-0,009$ V et $-0,817$ V, associés à la réduction des groupes sulfonyle, naphtolique et azométhine[129]. Séparation entre les pics anodique et cathodique (ΔE_p) est de $0,492$ V, indiquant un processus électrochimique quasi-réversible[105]. Le potentiel formel (E°), obtenu par la moyenne des potentiels d'oxydation et de réduction, est de $0,246$ V. Le rapport I_{pc}/I_{pa} est de $0,698$, ce qui confirme encore un comportement quasi-réversible mais avec une légère préférence pour le processus anodique[129]. Les coefficients de diffusion D , calculés via l'équation de Randles-Ševčík, sont de $1,62 \times 10^{-6}$ cm²/s pour l'oxydation et $7,89 \times 10^{-7}$ cm²/s pour la réduction, valeurs compatibles avec la nature organique et relativement volumineuse du ligand[130].

Pour le complexe CSB (**Figure 3.15b**), deux pics anodiques sont observés à $-0,445$ V et $0,627$ V, correspondant respectivement à l'oxydation du cuivre (I) en cuivre (II) et du groupe azométhine[129]. Du côté cathodique, des pics à $0,880$ V et $0,067$ V sont attribués à la réduction du cuivre (II) en cuivre (I) et du groupe azométhine[130]. CSB montre un déplacement du potentiel de réduction par rapport au ligand, ce qui indique une coordination impliquant le groupe imine[129]. De plus, les groupes sulfonyle et naphtolique présentent des potentiels d'oxydation plus élevés dans CSB, probablement en raison de la stabilité accrue conférée par la coordination avec le cuivre (II)[105].

Le ΔE_p est de $0,512$ V, et E° est de $-0,256$ V, ce qui signale également un transfert d'électrons quasi-réversible[129]. Le rapport I_{pc}/I_{pa} est de $0,872$, proche de l'unité, ce qui renforce l'idée de réversibilité

partielle[105]. Les coefficients de diffusion sont de $1,09 \times 10^{-6}$ cm²/s (anodique) et $8,36 \times 10^{-7}$ cm²/s (cathodique), en accord avec une mobilité réduite due à la complexation métallique[130].

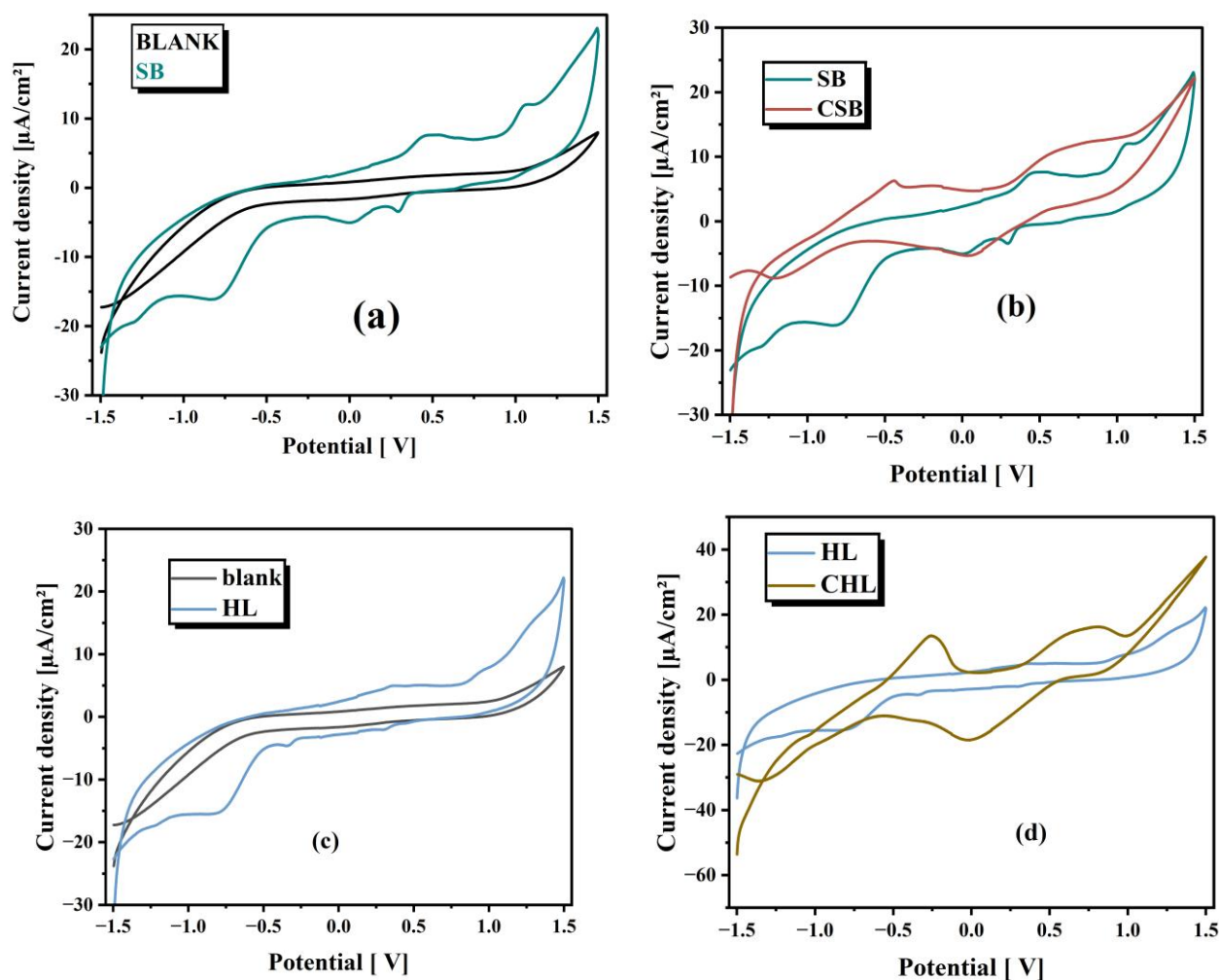


Figure 3. 15 Courbes de voltammétrie cyclique montrant la densité de courant en fonction du potentiel pour : (a) SB, (b) SB et CSB, (c) HL, et (d) HL et CHL.

Le comportement électrochimique du ligand HL, représenté dans la **Figure 3.15c**, met en évidence deux ondes d'oxydation bien distinctes, situées à 0,367 V et 0,948 V. Ces signaux sont attribués respectivement à l'oxydation du groupement azométhine (C=N) et du noyau naphtholique[128]. Lors de la phase de balayage cathodique, trois réponses réductrices sont observées à 0,305 V, -0,338 V et -0,815 V, traduisant la réduction successive des fonctions naphtholique et imine[129]. L'ensemble de ces transitions témoigne d'un comportement électroactif marqué, associé à la délocalisation des électrons dans la structure aromatique substituée[131].

La valeur de ΔE_p est de 0,705 V, indiquant une réversibilité plus faible[105]. Le potentiel formel E° est de 0,353 V, et le rapport I_{pc}/I_{pa} de 0,912 suggère un équilibre modéré entre les processus anodiques et cathodiques[131]. Les coefficients de diffusion sont relativement bas : $7,06 \times 10^{-7}$ cm²/s (oxydation) et $5,88 \times 10^{-7}$ cm²/s (réduction), indiquant un transport lent vers l'électrode[130].

Dans le cas du complexe CHL (**Figure 3.15d**), l'apparition de deux pics anodiques à $-0,256$ V et $0,804$ V traduit l'oxydation du Cu(I) en Cu(II), ainsi que celle du groupement imine complexé[130]. En phase inverse, deux pics cathodiques à $0,800$ V et $-0,019$ V confirment la réduction du cuivre et de l'azométhine[128]. Le décalage des potentiels redox observé par rapport au ligand libre suggère une forte implication de l'azote de l'imine dans la coordination métallique[129].

La séparation ΔE_p est de $0,237$ V, indiquant un processus quasi-réversible plus efficace comparé aux autres systèmes[128]. Le rapport I_{pc}/I_{pa} , ici de $1,361$, supérieur à 1, reflète une prédominance du processus de réduction[129]. Les coefficients de diffusion sont les plus élevés : $5,30 \times 10^{-6}$ cm²/s (oxydation) et $9,83 \times 10^{-6}$ cm²/s (réduction), montrant une meilleure mobilité et un transfert électronique facilité, probablement en raison de la stabilité et de la délocalisation électronique dans le complexe[128].

Tableau 3. 8 Paramètres électrochimiques des composés SB, CSB, HL et CHL déduits des pics optimaux par voltamétrie cyclique

Composé	E_a (V)	E_c (V)	ΔE_p (V)	(E°) (V)	I_{pa} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	I_{pc} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$\frac{I_{pc}}{I_{pa}}$	D_a (cm ² /s)	D_c (cm ² /s)
SB	0.483	-0.009	0.492	0.246	7.678	-5.364	0.698	1.62×10^{-6}	7.89×10^{-7}
CSB	-0.445	0.067	0.512	-0.256	6.333	-5.52	0.872	1.09×10^{-6}	8.36×10^{-7}
HL	0.367	-0.338	0.705	0.353	5.076	-4.63	0.912	7.06×10^{-7}	5.88×10^{-7}
CHL	-0.256	-0.019	0.237	-0.118	13.905	-18.93	1.361	5.30×10^{-6}	9.83×10^{-6}

Conclusion Comparative

- ◆ CHL > CSB > HL > SB en termes de mobilité et d'efficacité de transfert d'électrons.
- ◆ La coordination du cuivre induit une amélioration notable de la stabilité redox, traduite par des potentiels de pic plus nets, des ΔE_p réduits, et des coefficients de diffusion plus élevés.
- ◆ Le profil électrochimique enrichi des complexes (CSB et CHL) les rend plus prometteurs pour des applications comme la catalyse électrochimique ou l'inhibition de corrosion.

3.3.2 Analyse du Potentiel à Circuit Ouvert (OCP)

Les mesures du potentiel à circuit ouvert (OCP) fournissent des informations précieuses sur la tendance thermodynamique de la surface de l'acier à subir une corrosion, en présence ou en absence d'inhibiteurs. Les valeurs de l'OCP pour l'acier XC52 dans une solution de HCl 1 M ont été suivies en absence (blanc)

et en présence de différentes concentrations (10^{-6} à 10^{-3} M) des inhibiteurs HL, CHL, SB et CSB. Les résultats sont illustrés dans la **Figure 3.16**, qui montre l'évolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps pour les différents inhibiteurs

En absence d'inhibiteur (échantillon blanc), le potentiel de corrosion (E_{corr}) a été enregistré à -552 mV vs. ECS. Dans le cas de l'inhibiteur HL (voir **Figure 3.16a**), un déplacement progressif et régulier d' E_{corr} vers des valeurs plus négatives est observé à mesure que la concentration augmente, atteignant -634 mV à 10^{-3} M. Ce déplacement cathodique indique que HL agit principalement comme un inhibiteur de type cathodique, ralentissant la réaction de réduction (notamment l'évolution de l'hydrogène) sur la surface métallique[23]. En revanche, le complexe CHL (voir **Figure 3.16b**) montre une évolution irrégulière d' E_{corr} . À faible concentration (10^{-6} M), E_{corr} est légèrement plus positif que le blanc (-574 mV), suggérant une faible efficacité inhibitrice initiale. À plus forte concentration (10^{-3} M), E_{corr} atteint -586 mV. Cette tendance irrégulière reflète un comportement de type mixte, probablement dû à la compétition entre l'adsorption du CHL et l'action des ions chlorure[132]. L'inhibiteur SB (voir **Figure 3.16c**) provoque un net déplacement anodique d' E_{corr} dès les faibles concentrations : -679 mV à 10^{-6} M, atteignant un plateau à -682 mV aux concentrations plus élevées. Cela traduit une inhibition anodique marquée, indiquant que SB agit en ralentissant le processus de dissolution du métal[23]. Le complexe CSB (voir **Figure 3.16d**) présente le comportement anodique le plus prononcé. E_{corr} est déplacé jusqu'à -706 mV à 10^{-6} M et reste élevé (-682 à -661 mV) à concentrations supérieures. Cette tendance suggère que CSB forme un film protecteur stable sur la surface métallique, bloquant efficacement les sites actifs de corrosion[132].

CSB présente les valeurs d' E_{corr} les plus nobles (les moins négatives), suivi de SB, ce qui reflète une forte capacité à retarder l'amorce de la corrosion par stabilisation de la surface. À l'inverse, HL et CHL montrent des effets plus cathodiques ou mixtes, avec un déplacement d' E_{corr} moins significatif, bien que HL reste plus performant que CHL. Ces variations des potentiels OCP mettent en évidence l'influence de la structure moléculaire et de l'interaction métal-ligand sur l'efficacité de l'inhibition. Le fort déplacement anodique associé à CSB confirme la formation d'une couche protectrice stable[132], ce qui corrobore les résultats obtenus par les autres techniques électrochimiques et théoriques.

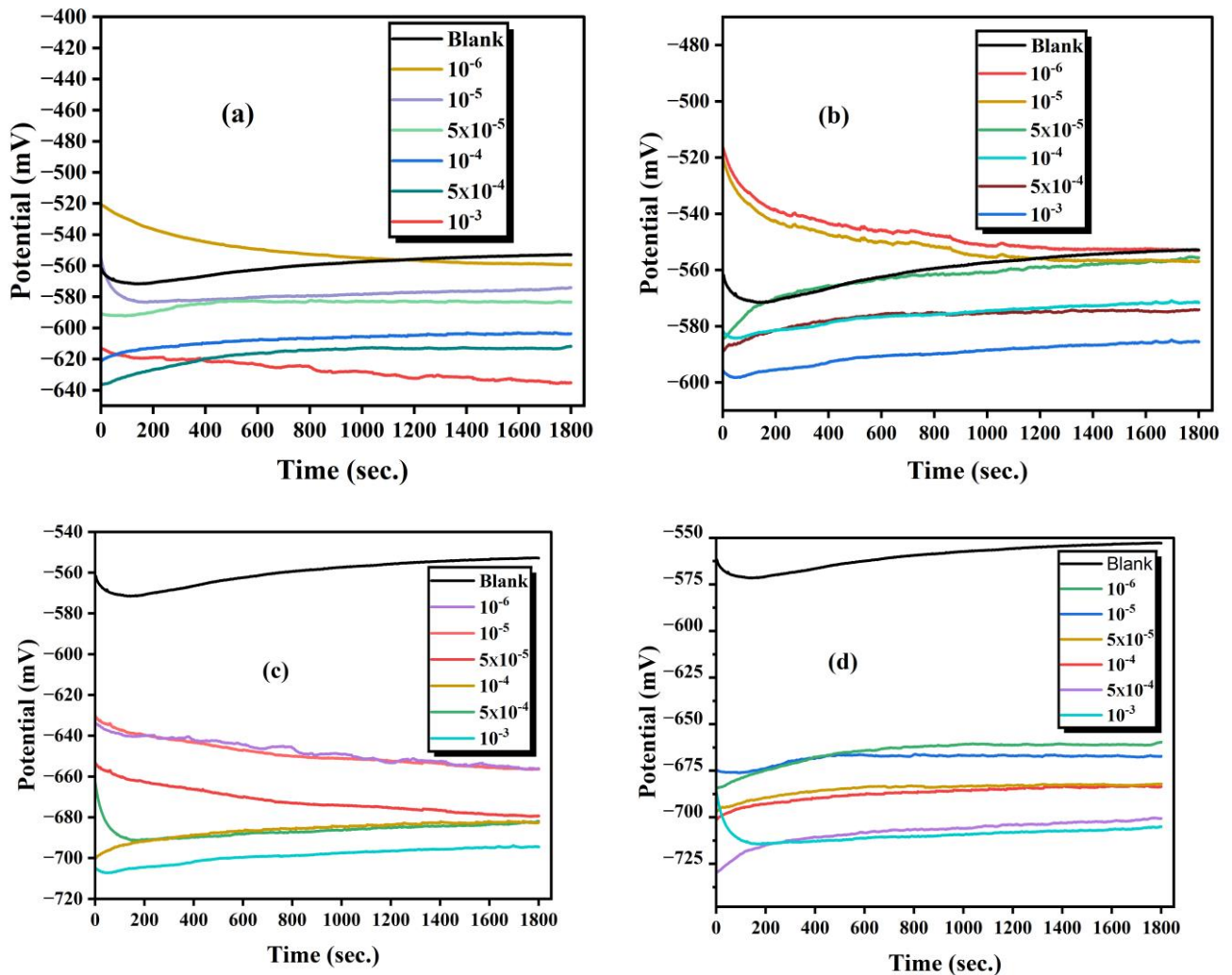


Figure 3. 16 Évolution du potentiel à circuit ouvert (OCP) en présence de différentes concentrations des inhibiteurs (a) HL (b) CHL (c) SB (d) CSB dans une solution corrosive.

3.3.3 Analyse par polarisation de Tafel

L'étude par polarisation Tafel des inhibiteurs SB, CSB, HL et CHL a été réalisée pour évaluer leur performance sur la corrosion de l'acier au carbone XC52 dans une solution d'HCl 1 M à 25°C. Les courbes de polarisation obtenues (Figure 3.17c-d pour SB et CSB ; Figure 3.17a-b pour HL et CHL) présentent un profil typique de Tafel, révélant l'effet inhibiteur sur les processus anodiques et cathodiques.

L'analyse des paramètres électrochimiques, dont le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}), les pentes de Tafel anodique (β_a) et cathodique (β_c), la couverture de surface (θ) et la résistance de polarisation (R_p), est présentée dans le Tableau 3.9. La couverture de surface a été calculée via l'Equation 3. 3[99].

$$\theta = (I_{corr} - I_{corr}^*)/I_{corr} \quad (3.3)$$

Où I_{corr}^* et I_{corr} désignent respectivement les densités de courant de corrosion en présence et en absence d'inhibiteurs. La résistance de polarisation a été déterminée selon l'Equation 3.4 de Stern–Geary [66]

$$R_p = [(\beta_a \beta_c) / (2.303(\beta_a + \beta_c))] * (1/I_{corr}) \quad (3.4)$$

Ces équations permettent une quantification précise de l'efficacité inhibitrice et des modifications de la surface de l'acier.

Les résultats montrent que tous les inhibiteurs étudiés réduisent significativement la densité de courant de corrosion I_{corr}^* . Par exemple, pour SB, I_{corr} chute de $354 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (sans inhibiteur) à environ $24 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 10^{-3} M, tandis que CSB atteint des valeurs encore plus basses, autour de $12 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, indiquant un effet protecteur renforcé grâce à la complexation au cuivre[17]. De même, HL et CHL montrent une réduction progressive de I_{corr} avec la concentration, CHL obtenant des valeurs plus faibles ($\approx 35 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 10^{-3} M) par rapport à HL ($\approx 48 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

L'efficacité d'inhibition $\eta\%$ suit cette tendance et atteint des valeurs maximales à 10^{-3} M : 93% pour SB, 97% pour CSB, 85% pour HL et 94% pour CHL. Ces résultats, cohérents avec les valeurs de couverture de surface θ du **Tableau 3.9**, confirment que la complexation au cuivre améliore notablement les performances inhibitrices.

Le potentiel de corrosion E_{corr} subit un léger déplacement vers des valeurs plus anodiques en présence d'inhibiteurs, indiquant un comportement mixte[44]. Les inhibiteurs à base de cuivre (CSB et CHL) provoquent des déplacements plus prononcés : par exemple, CHL induit un déplacement de -552 mV (sans inhibiteur) à -586 mV à 10^{-3} M, traduisant une prédominance anodique plus marquée[133]. À l'inverse, SB et HL induisent des déplacements plus modérés, typiques des inhibiteurs de type mixte[44]. Les pentes de Tafel (β_a et β_c) restent globalement stables quelle que soit la concentration en inhibiteur, suggérant que les inhibiteurs n'altèrent pas les mécanismes fondamentaux des réactions anodiques (dissolution du fer) et cathodiques (réduction de l'hydrogène), mais réduisent leur cinétique en bloquant les sites actifs[134]. L'alignement des branches cathodiques sur les courbes de polarisation et la forme quasi parabolique des courbes de polarisation anodique et cathodique (**Figure 3.17c-d** et **Figure 3.17a-b**) confirment un mécanisme de réduction contrôlé par transfert de charge[63].

Enfin, la résistance de polarisation R_p augmente de manière significative avec la concentration en inhibiteur : pour CSB, R_p passe de $24 \Omega\cdot\text{cm}^2$ (sans inhibiteur) à plus de $450 \Omega\cdot\text{cm}^2$ à 10^{-3} M, alors que CHL atteint des valeurs proches de $390 \Omega\cdot\text{cm}^2$, surpassant HL ($\approx 300 \Omega\cdot\text{cm}^2$) et SB ($\approx 370 \Omega\cdot\text{cm}^2$). Ces valeurs élevées de R_p confirment l'obstruction efficace des sites réactifs sur la surface de l'acier par les inhibiteurs[62].

En somme, les analyses de polarisation de Tafel démontrent que tous les inhibiteurs étudiés (SB, CSB,

HL, CHL) agissent comme des inhibiteurs mixtes, réduisant simultanément la vitesse des réactions anodiques et cathodiques. Cependant, les complexes métalliques (CSB et CHL) présentent une efficacité supérieure, traduite par des valeurs plus élevées de couverture de surface, de résistance de polarisation et une réduction plus marquée de I_{corr} , confirmant le rôle crucial des ions cuivre dans le renforcement des performances inhibitrices.

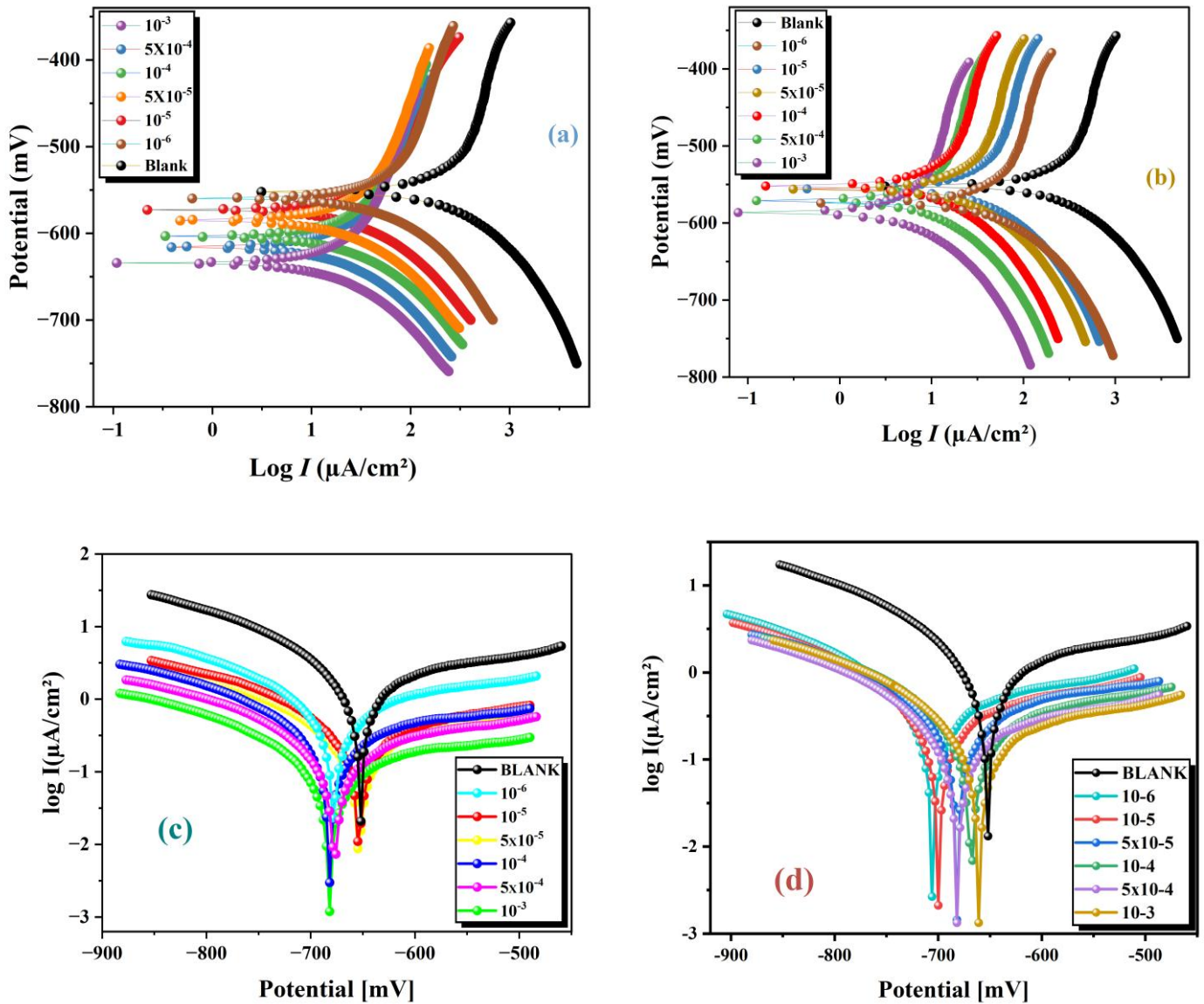


Figure 3. 17 Courbes de polarisation Tafel pour (a) HL, (b) CHL, (c) SB, et (d) CSB.

Tableau 3. 9 Paramètres de polarisation potentiodynamique pour la corrosion de l'API 5L XC52 dans une solution HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de SB, CSB ,HL et CHL à 25°C.

Inhibiteur	C (M)	$-E_{corr}$ (mV)	I_{corr} ($\mu A.cm^2$)	β_a (mV.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV.dec ⁻¹)	R_p ($k\Omega.cm^2$)	θ	$\eta\%$
------------	-------	------------------	-----------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	--------------------------	----------	----------

Blank	0	552	3.114	164.38	112.37	/	/	/
HL	10 ⁻⁶	559	0.623	145.42	78.54	35.54	0.799	79.99
	10 ⁻⁵	572	0.220	131.39	70.37	90.45	0.929	92.94
	5x10 ⁻⁵	585	0.473	133.08	70.02	42.12	0.848	84.81
	10 ⁻⁴	603	0.334	148.69	65.56	59.15	0.893	89.27
	5x10 ⁻⁴	616	0.386	130.20	71.54	51.94	0.876	87.60
	10 ⁻³	634	0.108	142.94	67.85	184.98	0.965	96.53
CHL	10 ⁻⁶	574	0.621	146.42	75.89	35.53	0.800	80.06
	10 ⁻⁵	555	0.439	142.71	71.34	55.89	0.859	85.94
	5x10 ⁻⁵	556	0.311	132.87	68.99	73.93	0.900	90.02
	10 ⁻⁴	552	0.156	131.76	72.31	125.81	0.950	95.00
	5x10 ⁻⁴	571	0.124	143.49	69.72	155.24	0.960	96.02
	10 ⁻³	586	0.078	141.75	65.34	240.65	0.975	97.50
SB	10 ⁻⁶	679	0.0132	186.92	135.68	2.58	0.428	42.8
	10 ⁻⁵	655	0.0110	158.98	132.98	2.85	0.523	52.3
	5x10 ⁻⁵	655	0.0087	158.98	132.98	3.61	0.623	62.3
	10 ⁻⁴	682	0.0029	189.75	125.78	11.32	0.874	87.4
	5x10 ⁻⁴	676	0.0074	174.82	127.71	4.33	0.679	67.9
	10 ⁻³	682	0.0012	189.75	125.78	27.37	0.948	94.8
CSB	10 ⁻⁶	706	0.0026	187.97	118.48	12.13	0.887	88.7
	10 ⁻⁵	700	0.0021	187.97	118.48	15.02	0.909	90.9
	5x10 ⁻⁵	682	0.0013	185.19	124.38	24.85	0.943	94.3
	10 ⁻⁴	667	0.0069	195.69	124.53	4.78	0.701	70.1
	5x10 ⁻⁴	682	0.0013	187.97	118.48	24.27	0.943	94.3
	10 ⁻³	661	0.0013	187.97	118.48	24.27	0.943	94.3

3.3.4 Étude par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)

Les spectres d'impédance électrochimique (EIS) enregistrés pour l'acier au carbone API 5L XC52 immergé dans une solution de HCl 1 M à 25 °C, en présence et en absence d'inhibiteurs (SB, CSB, HL, CHL), sont présentés dans les diagrammes de Nyquist (**Figure 3.18c-d** pour SB et CSB ; **Figure 3.18a-b** pour HL et CHL). Ces diagrammes affichent des arcs de Nyquist semi-circulaires déprimés, centrés sous l'axe des abscisses, caractérisant un comportement capacitif typique des électrodes solides en milieu acide. Ce phénomène est généralement attribué aux inhomogénéités et à la rugosité de surface de

l'acier[61].

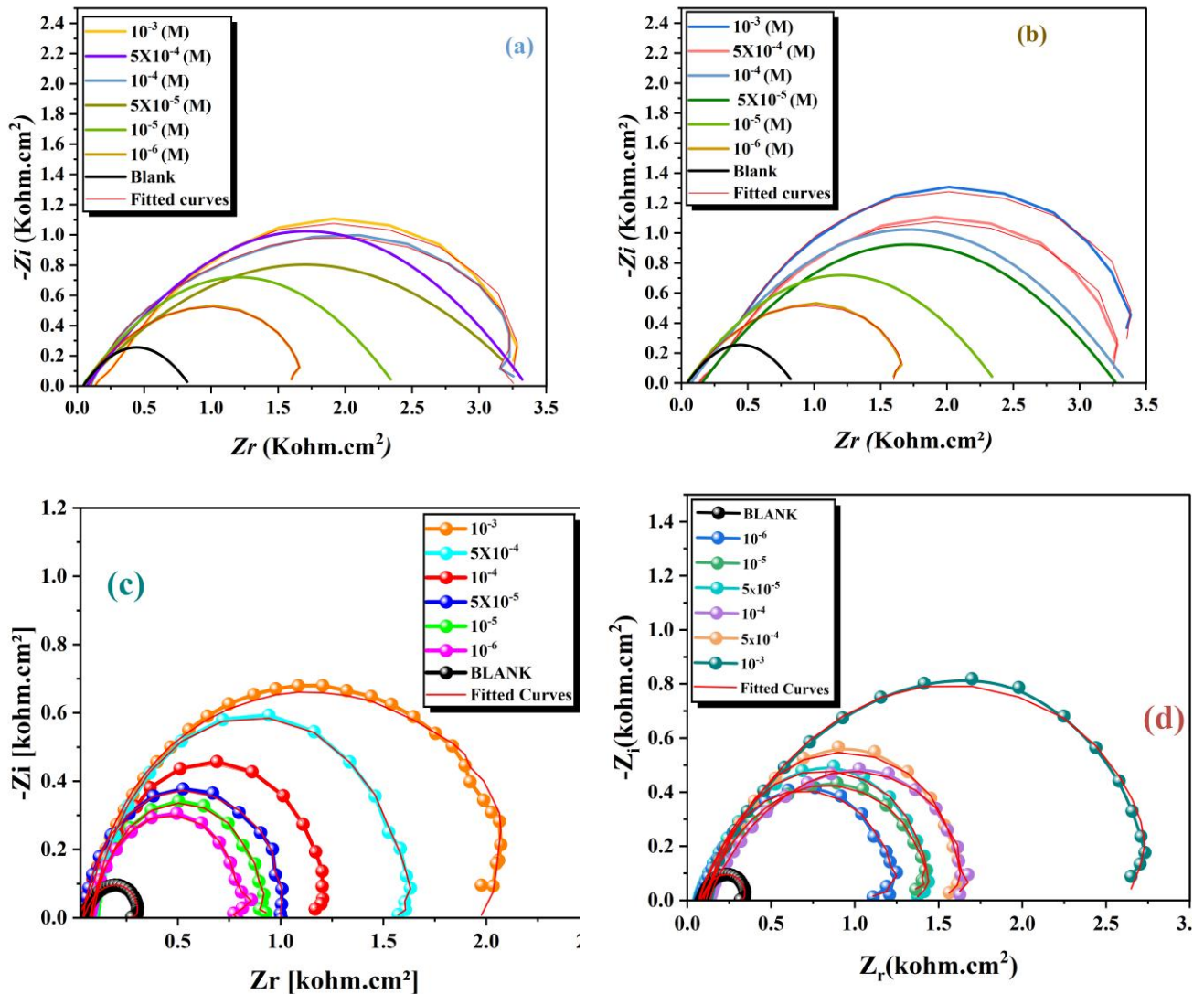


Figure 3. 18 Courbes de Nyquist pour les inhibiteurs HL (a), CHL (b), SB (c) et CSB (d) sur acier XC52 dans HCl 1 M à différentes concentrations

Les paramètres électrochimiques extraits, incluant la résistance de solution (R_s), la résistance de polarisation (R_p), la capacité de la double couche (C_{dl}) et l'efficacité d'inhibition ($IE\%$), sont regroupés dans le **Tableau 3.10**. Les résultats montrent clairement que l'augmentation de la concentration en inhibiteur induit une hausse significative de R_p , traduisant une protection accrue contre la corrosion[67]. Parallèlement, la capacité de double couche C_{dl} diminue, ce qui indique une adsorption efficace des molécules inhibitrices sur la surface métallique, entraînant le remplacement des molécules d'eau et la formation d'un film barrière[135].

Tableau 3. 10 Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier XC52 en solution HCl avec différentes concentrations d'inhibiteurs SB, CSB, HL et CHL

Inhibitor	C (M)	R _s (KΩc m ²)	R _p (KΩcm ²)	f _{max} (KHz)	α	C _{dl}	CPE (F.s ^{α-1} /cm ²)	IE (%)
Blank	0	0.0417	0.276	0.211	0.92	0.3225	0.3575	/
SB	10 ⁻⁶	0.066	0.791	0.305	0.96	0.1102	0.1113	65.107
	10 ⁻⁵	0.077	0.927	0.503	0.92	0.0631	0.0635	70.226
	5X10 ⁻⁵	0.039	1.004	0.377	0.94	0.0749	0.0749	72.509
	10 ⁻⁴	0.079	1.167	0.457	0.92	0.0673	0.0665	76.349
	5X10 ⁻⁴	0.012	1.571	0.594	0.83	0.0616	0.0571	82.431
	10 ⁻³	0.009	2.033	0.679	0.97	0.0685	0.0671	86.424
CSB	10 ⁻⁶	0.0445	1.5543	0.5213	0.94	0.1217	0.1186	82.242
	10 ⁻⁵	0.0547	2.2849	0.7222	0.93	0.0901	0.0851	87.920
	5X10 ⁻⁵	0.0758	3.2458	0.9238	0.96	0.0614	0.0586	91.496
	10 ⁻⁴	0.0763	3.252	1.0243	0.9	0.0706	0.0628	91.512
	5X10 ⁻⁴	0.1300	3.2491	1.1113	0.97	0.0689	0.0666	91.505
	10 ⁻³	0.2300	3.2676	1.3122	0.92	0.0676	0.0615	91.553
HL	10 ⁻⁶	0.0445	1.5542	0.5362	0.86	0.1911	0.0613	49.85
	10 ⁻⁵	0.0547	2.0249	0.7124	0.75	0.1104	0.0135	61.51
	5X10 ⁻⁵	0.0617	3.1074	0.8043	0.89	0.0637	0.0249	74.918
	10 ⁻⁴	0.0921	3.1295	0.9875	0.87	0.0515	0.0165	75.09
	5X10 ⁻⁴	0.0758	3.1743	1.0222	0.78	0.0491	0.0071	75.45
	10 ⁻³	0.1300	3.1756	1.1071	0.89	0.0453	0.0171	75.46
CHL	10 ⁻⁶	0.0445	1.5543	0.5213	0.87	0.1965	0.0686	49.85
	10 ⁻⁵	0.0547	2.2849	0.7222	0.88	0.0965	0.0351	65.89
	5X10 ⁻⁵	0.0758	3.2458	0.9238	0.79	0.0531	0.0086	75.99
	10 ⁻⁴	0.0763	3.252	1.0243	0.85	0.0478	0.0128	76.03
	5X10 ⁻⁴	0.1300	3.2491	1.1113	0.89	0.0441	0.0166	76.01
	10 ⁻³	0.2300	3.2676	1.3122	0.87	0.0371	0.0115	76.15

Le comportement capacitif non idéal des interfaces a été modélisé par un circuit équivalent de type Randles modifié, incorporant un élément de phase constante (CPE) afin de mieux représenter l'hétérogénéité de surface (**Figure 3.19**).

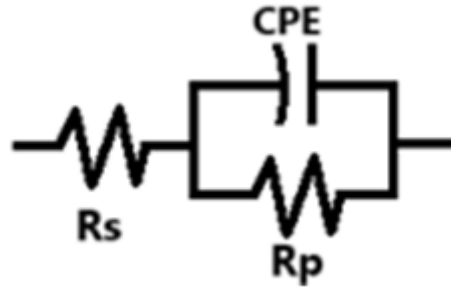


Figure 3. 19 circuit équivalent de type Randles modifié

L'impédance du CPE est décrite par l'Equation 3. 5[135]

$$Z_{CPE} = 1/(Q * 2\pi f_{max}^{\alpha}) \quad (3.5)$$

Où Q est la constante du CPE, f_{max} la fréquence du pic maximal, et α ($0 \leq \alpha \leq 1$) traduit le degré d'inhomogénéité de la surface métallique. La capacité de la double couche C_{dl} a été calculée à partir des paramètres du CPE selon l'Equation 3. 6[61]

$$C_{dl} = Q(Rp)^{(1-\alpha)} \quad (3.6)$$

L'efficacité d'inhibition $IE\%$ a été déterminée selon l'Equation 3. 7[62]

$$IE\% = [(Rp_{inh} - Rp)/Rp_{inh}] * 100 \quad (3.7)$$

Où Rp_{inh} et Rp représentent respectivement la résistance de polarisation en présence et en absence d'inhibiteur. Les valeurs obtenues montrent que CSB présente la meilleure efficacité inhibitrice, atteignant 91,55 % à une concentration de 10^{-3} M, suivie par CHL (76,15 %), SB (86,42 %) et HL (75,46 %). Ces résultats confirment la capacité supérieure des complexes de cuivre (CSB et CHL) à former des couches protectrices plus robustes et stables sur la surface de l'acier[61].

Les diagrammes Bode (angle de phase et module d'impédance) renforcent ces observations. Les diagrammes d'angle de phase (**Figure 3.20c-d** pour SB/CSB ; **Figure 3.20a-b** pour HL/CHL) montrent un décalage vers des angles de phase plus élevés en présence des inhibiteurs, avec un comportement capacitif renforcé plus marqué pour CSB et CHL. Ce résultat indique une meilleure modification de l'interface métal/solution et une atténuation efficace des réactions électrochimiques.

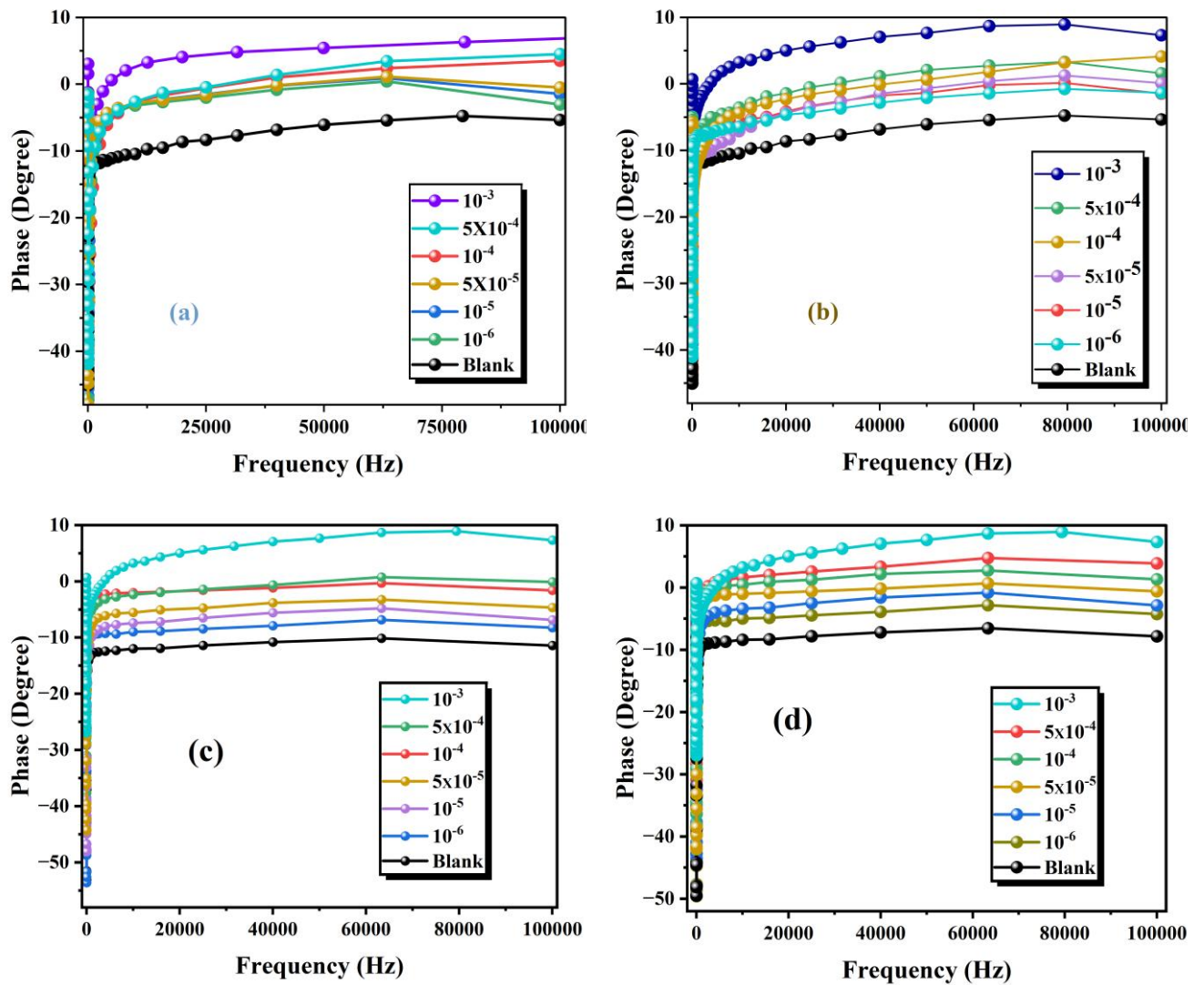
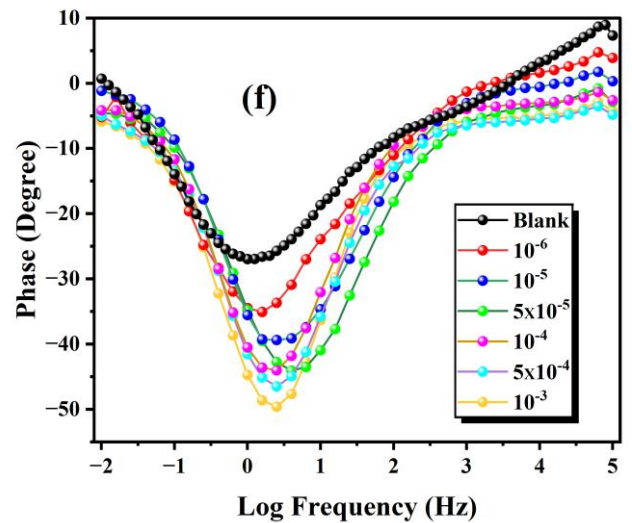
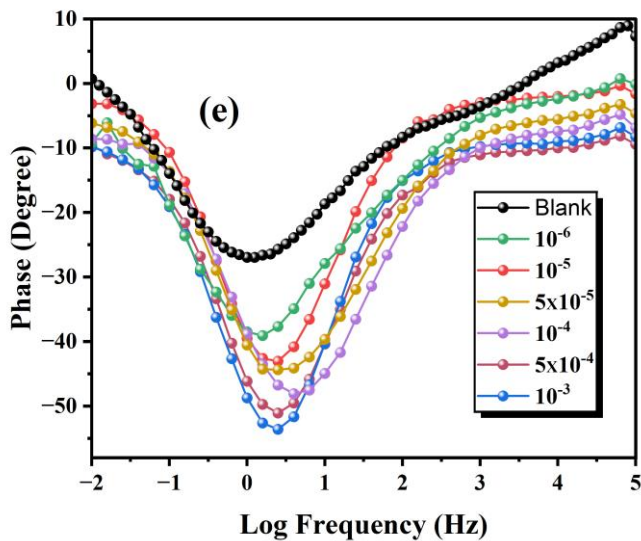
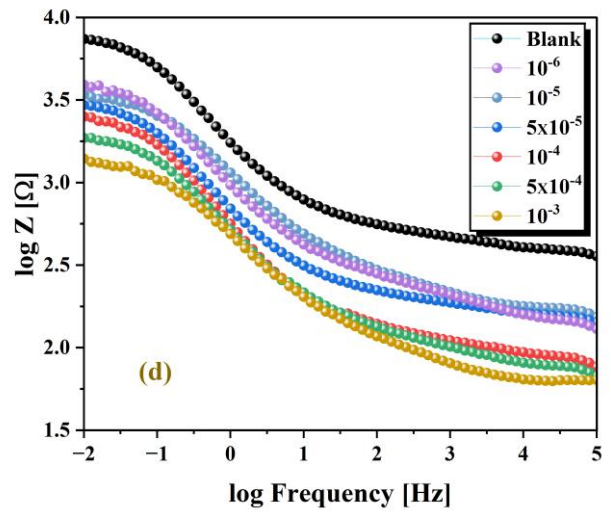
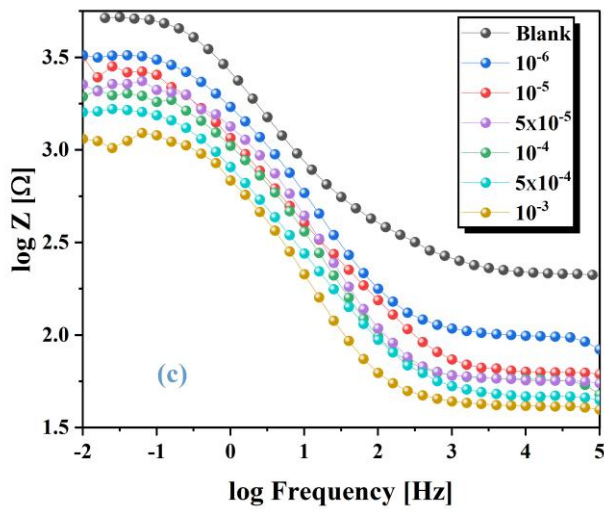
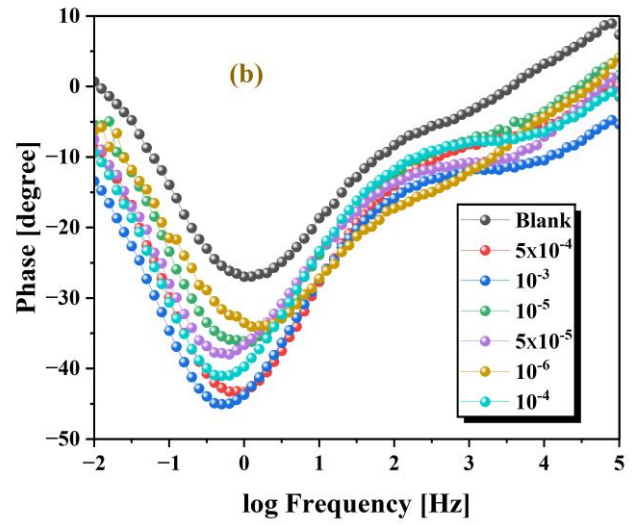
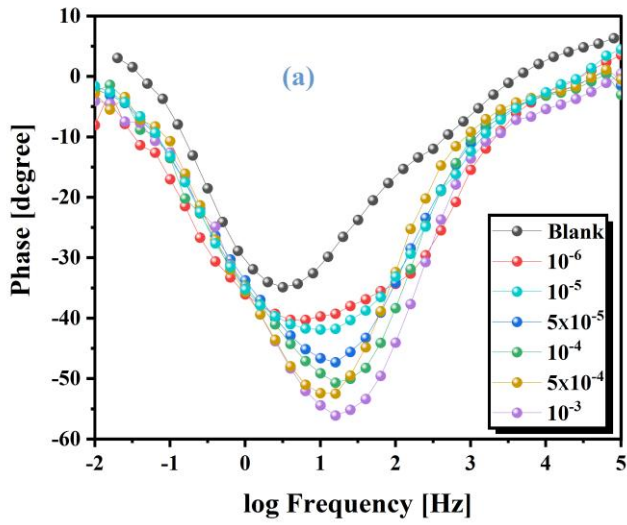


Figure 3. 20 Les diagrammes Bode; angle de phase et module d'impédance (a) HL (b) CHL (c) SB (d) CSB

Les diagrammes Bode de module (**Figure 3.21e-f** pour SB/CSB ; **Figure 3.21a-d** pour HL/CHL) confirment que les inhibiteurs augmentent globalement l'impédance du système, avec des valeurs plus élevées et des spectres plus stables pour CSB et CHL, traduisant leur capacité supérieure à freiner les processus corrosifs.



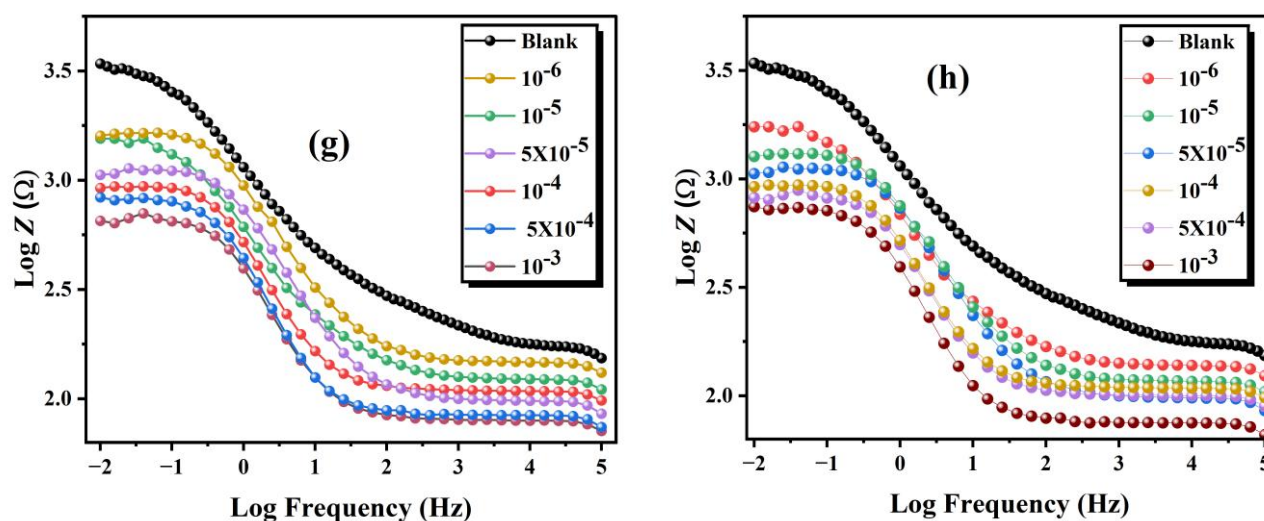


Figure 3. 21 Graphes de Bode (phase et impédance) pour les inhibiteurs (a,c) HL, (b,d) CHL, (e,g) SB et (f,h) CSB adsorbés sur l'acier XC52 en solution de HCl 1 M à différentes concentrations

Enfin, la diminution progressive de Cdl avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteurs indique une réduction de la permittivité locale et un épaissement de la double couche électrique, confirmant l'adsorption efficace des inhibiteurs[69]. Le remplacement des molécules d'eau par les espèces inhibitrices à la surface de l'acier conduit à la formation d'un film protecteur homogène, agissant comme barrière physique et électronique contre la corrosion[73]. En somme, ces résultats démontrent clairement que CSB et CHL, grâce à la présence d'ions cuivre, assurent une protection anticorrosion plus efficace que leurs analogues SB et HL.

3.4 Évaluation gravimétrique

L'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier XC52 dans une solution d'HCl 1M augmente significativement avec la concentration en inhibiteur pour les quatre composés étudiés : les bases de Schiff (SB), leurs complexes métalliques de cuivre (CSB), ainsi que les inhibiteurs HL et CHL. Les résultats gravimétriques (**Figure 3.22c-d** pour SB/CSB et **Figure 3.22a-b** pour HL/CHL) et électrochimiques (**Tableau 3.11**) démontrent une corrélation claire entre l'augmentation de la concentration inhibitrice et la réduction de la perte de poids, avec une efficacité maximale atteignant environ 97 % pour CSB, 93 % pour SB, 94 % pour CHL et 85 % pour HL à 10^{-3} M. La supériorité des complexes de cuivre CSB par rapport aux SB non complexés est attribuée à la formation d'une couche protectrice plus stable et plus résistante à la corrosion, améliorant ainsi la barrière à la dissolution métallique[136]. De même, CHL, contenant des ions cuivre, présente une meilleure performance que HL, ce qui est confirmé par une affinité d'adsorption plus forte et une meilleure protection électrochimique[15] (**Figure 3.23**). Ces inhibiteurs organiques agissent en formant un film protecteur à la surface du métal via la liaison des électrons non liants des atomes de soufre et d'azote ainsi que des

électrons π des groupes $>C=N$ et cycles aromatiques[137]. L'ensemble des données souligne que CSB et CHL assurent une inhibition plus efficace de la corrosion, notamment à faibles concentrations, confirmant leur rôle de barrières protectrices robustes en milieu acide[138].

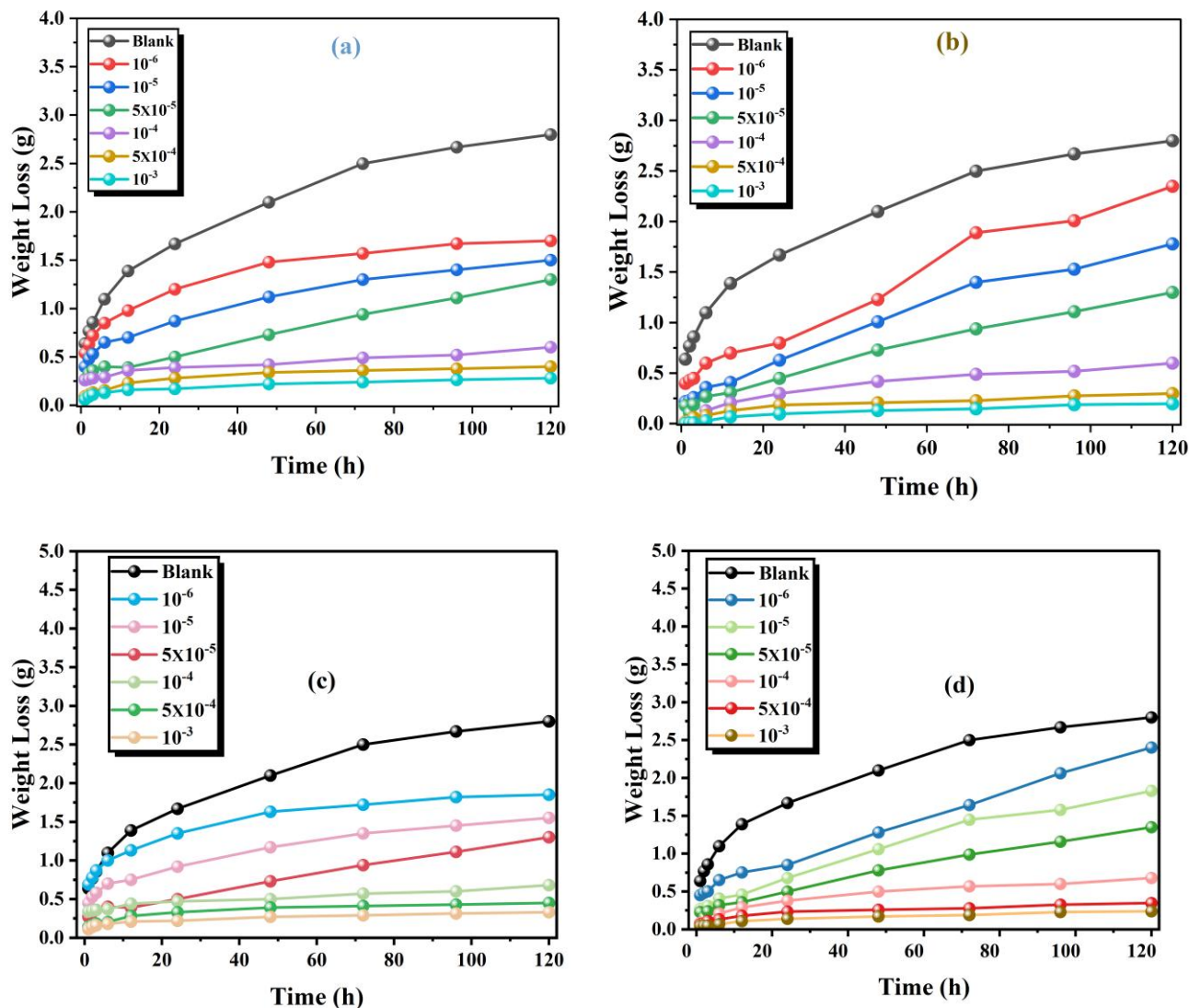


Figure 3. 22 Perte de poids en fonction du temps pour différentes concentrations d'inhibiteur : (a) HL et (b) CHL (c) SB (d) CSB.

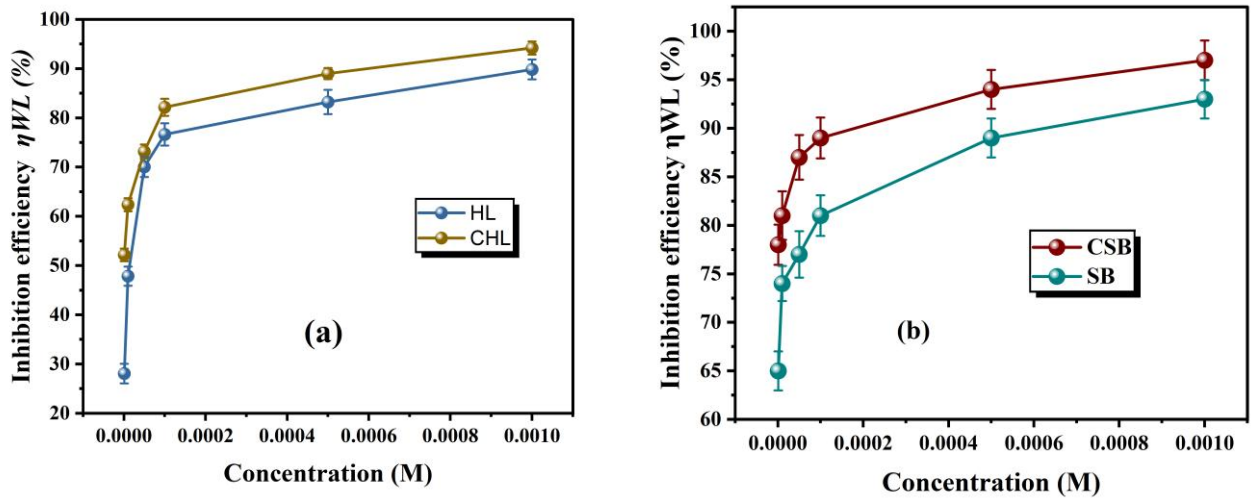


Figure 3. 23 Effet des concentrations de base de de (a) HL, CHL et (b) SB, CSB sur l'efficacité de l'inhibition et la perte de poids

Tableau 3. 11 Données de perte de poids pour l'acier doux 1M HCl sans et avec différentes concentrations de HL, CHL, SB et CSB à 298 K après 24 h d'émergence.

Inhibiteur	C (M)	ν ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	η_{WL} (%)	θ
Blank	0	0.821	/	/
SB	10^{-3}	0.053	93	0.93
	5×10^{-4}	0.069	89	0.89
	10^{-4}	0.094	81	0.81
	5×10^{-5}	0.187	77	0.77
	10^{-5}	0.212	74	0.74
	10^{-6}	0.289	65	0.65
CSB	10^{-3}	0.023	97	0.97
	5×10^{-4}	0.045	94	0.94
	10^{-4}	0.087	89	0.89

	5×10^{-5}	0.102	87	0.87
	10^{-5}	0.158	81	0.81
	10^{-6}	0.176	78	0.78
HL	10^{-6}	0.00823	28.14371	0.28
	10^{-5}	0.00656	47.90419	0.47
	5×10^{-5}	0.00469	70.05988	0.70
	10^{-4}	0.00313	76.64671	0.76
	5×10^{-4}	0.00195	83.23353	0.83
	10^{-3}	0.00108	89.82036	0.89
CHL	10^{-6}	0.00831	52.15827	0.52
	10^{-5}	0.00654	62.35012	0.62
	5×10^{-5}	0.00467	73.14149	0.73
	10^{-4}	0.0031	82.13429	0.82
	5×10^{-4}	0.00192	88.96882	0.88
	10^{-3}	0.00101	94.18465	0.94

3.5 Analyse morphologique et compositionnelle des surfaces d'acier XC52

3.5.1 Interprétation des images MEB

Les images MEB présentées dans la **Figure 3.24** ont été obtenues à un grossissement de $500\times$ et à une échelle de $50 \mu\text{m}$, après 12 heures d'immersion dans les différentes solutions étudiées. Elles permettent de visualiser clairement l'impact de chaque milieu sur la morphologie de surface de l'acier doux XC52.

- ✓ **(a) Contrôle (acier nu) :** L'image montre une surface globalement lisse, caractérisée par des stries parallèles issues du polissage mécanique préalable. L'absence de dégradation ou de dépôt indique que l'acier n'a pas subi de corrosion significative en l'absence d'agent agressif.

- ✓ **(b)** Acide HCl seul (1M) : La surface de l'échantillon est fortement altérée. On observe des attaques corrosives marquées, sous forme de piqûres profondes et de structures poreuses irrégulières, signe d'une dissolution anodique sévère due à l'agression acide. Ces altérations traduisent une corrosion généralisée non protégée.
- ✓ **(c)** Inhibiteur SB : L'image révèle une surface plus homogène et moins rugueuse que celle du milieu acide seul. On distingue des dépôts épars et des amas irréguliers, correspondant probablement aux complexes formés par l'adsorption de la molécule SB sur la surface de l'acier. Ces dépôts témoignent de l'effet inhibiteur partiel, réduisant les attaques corrosives tout en laissant quelques zones d'attaque.
- ✓ **(d)** Inhibiteur CSB : La surface de l'acier montre une morphologie plus lisse et régulière. Les stries de polissage restent visibles, ce qui indique une protection efficace contre la corrosion acide. La faible présence de dépôts suggère une adsorption homogène et stable du complexe métallique CSB sur l'acier, formant un film protecteur efficace.
- ✓ **(e)** Inhibiteur HL : La surface présente une couverture non homogène, avec des zones partiellement protégées où des amas compacts sont visibles, témoignant d'une adsorption localisée du HL. Bien que des défauts de surface soient encore présents, leur densité et leur gravité semblent réduites par rapport à l'échantillon acide seul, ce qui confirme une inhibition partielle.
- ✓ **(f)** Inhibiteur CHL : La surface est recouverte d'une couche dense et uniforme, avec peu de signes de piqûres profondes. La morphologie semble plus homogène, indiquant une protection plus efficace que celle observée pour SB et HL. Ces observations suggèrent une adsorption plus complète du CHL sur la surface métallique, favorisant une barrière protectrice contre l'attaque acide.

L'analyse MEB montre clairement l'efficacité variable des inhibiteurs étudiés. Le milieu acide provoque une corrosion sévère de l'acier, tandis que l'ajout des inhibiteurs permet de réduire considérablement ces dommages. Parmi les inhibiteurs, CSB et CHL montrent les meilleures performances, comme en témoignent des surfaces plus homogènes, avec peu ou pas de défauts, ce qui reflète leur forte capacité d'adsorption et de formation d'un film protecteur stable. Ces résultats confirment le potentiel des inhibiteurs étudiés pour protéger l'acier XC52 en milieu acide, en particulier pour CSB et CHL.

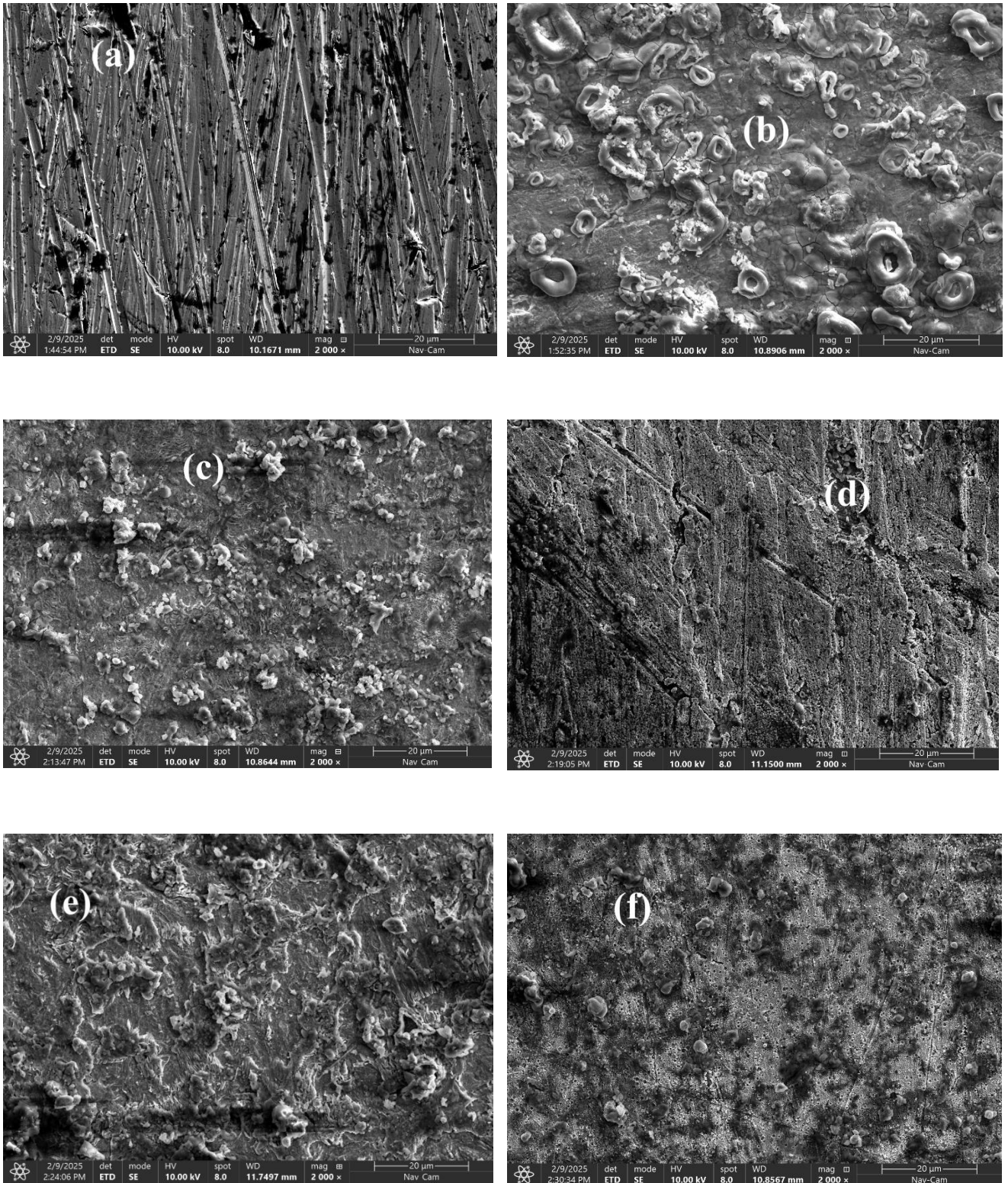


Figure 3. 24 Images MEB de la surface de l'acier après 12 H : (a) Contrôle, (b) HCl, (c) SB, (d) CSB, (e) HL, (f) CHL.

3.5.2 Interprétation comparative des spectres EDX

Les spectres EDX de la **Figure 3.25** obtenus après 12 heures d'immersion dans les différentes solutions

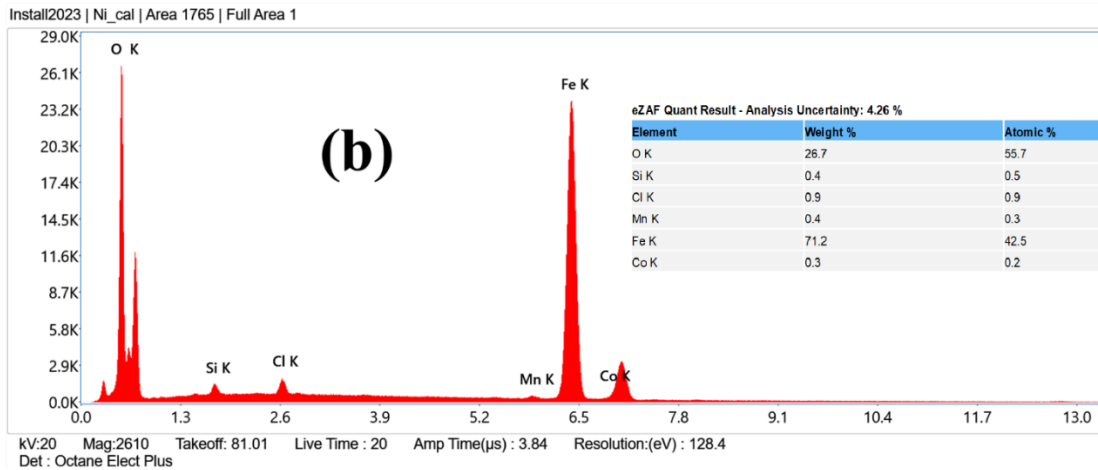
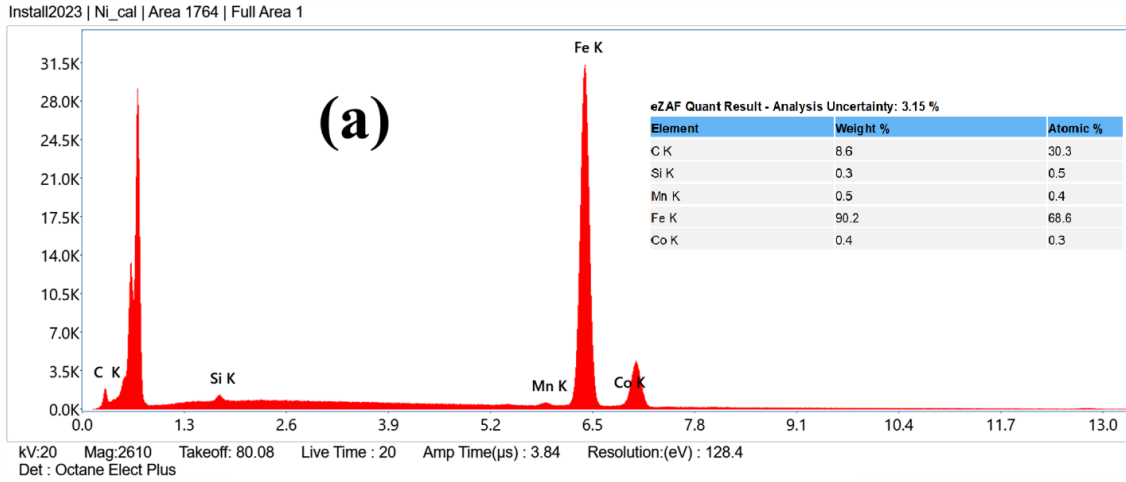
permettent de comparer la composition élémentaire des surfaces d'acier XC52, et d'évaluer l'influence des inhibiteurs sur la réduction de la corrosion.

- ✓ **(a)** Contrôle (acier nu): Le spectre montre principalement la présence de fer (Fe), avec un faible signal de carbone (C) et de oxygène (O), ce dernier pouvant provenir de l'oxydation superficielle ou de contaminations mineures. L'absence de chlore (Cl) confirme que l'acier n'a pas été exposé à un milieu corrosif acide.
- ✓ **(b)** HCl seul: L'intensité du pic de chlore (Cl) est très marquée, traduisant l'adsorption des ions Cl⁻ issus de l'acide HCl sur la surface de l'acier, et la formation de produits de corrosion comme FeCl₂ ou FeCl₃. On observe également une augmentation notable de la teneur en oxygène (O), signe de l'oxydation et de la formation de couches de corrosion. La diminution relative du signal de fer (Fe) indique que la surface est recouverte de produits de corrosion, réduisant la proportion de fer détecté en surface.
- ✓ **(c)** SB: Le spectre montre la présence d'un signal accru de carbone (C) par rapport au témoin acide, ce qui suggère l'adsorption de la molécule organique SB sur la surface. La teneur en chlore (Cl) est plus faible que dans l'échantillon HCl seul, ce qui indique un effet inhibiteur partiel, limitant l'adsorption des ions chlorure. Cependant, la présence résiduelle de oxygène (O) et de chlore (Cl) montre que la protection offerte par SB n'est pas complète.
- ✓ **(d)** CSB: Le spectre met en évidence un pic caractéristique de cuivre (Cu), confirmant l'adsorption efficace du complexe CSB sur la surface. La teneur en chlore (Cl) est fortement réduite, traduisant une meilleure protection contre l'agression acide. La teneur en oxygène (O) est également plus faible que dans le cas du milieu HCl seul, indiquant une diminution des produits de corrosion. L'augmentation du carbone (C) confirme également la présence du composé organique sur la surface.
- ✓ **(e)** HL: Le spectre montre un signal accru en carbone (C), preuve de l'adsorption du composé HL. La teneur en chlore (Cl) diminue par rapport au milieu acide seul, mais reste plus élevée que pour CSB ou CHL, indiquant une inhibition moins efficace. La présence d'oxygène (O) témoigne également d'une corrosion partielle encore présente.
- ✓ **(f)** CHL: Le spectre révèle une augmentation nette du carbone (C) et une forte réduction du chlore (Cl) et de l'oxygène (O), signe d'une adsorption efficace de CHL et d'une protection supérieure contre la corrosion acide. L'absence quasi totale de chlore indique que le film formé par CHL agit comme une barrière efficace, empêchant l'adsorption des ions corrosifs et la formation de produits de corrosion.

L'analyse EDX (les Figures EDX) montre une tendance claire :

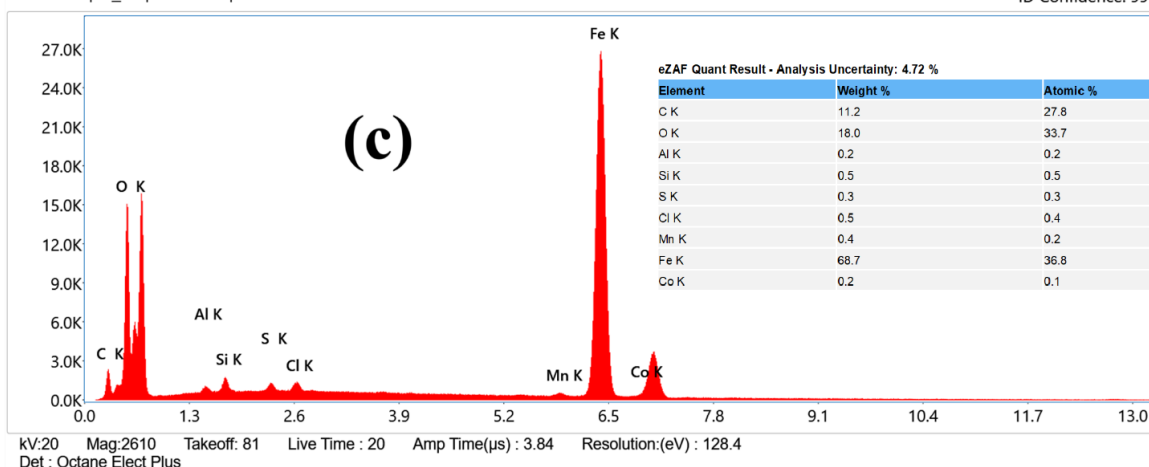
- ✓ HCl seul → Forte corrosion, forte présence de Cl et O.
- ✓ SB et HL → Adsorption partielle, réduction modérée des pics de Cl et O.

- ✓ CSB et CHL → Adsorption efficace, très faible présence de Cl et O, formation d'un film protecteur stable.
- ✓ La présence de Cu dans le spectre CSB confirme l'adsorption du complexe métallique sur la surface. Ces résultats confirment que CSB et CHL offrent la meilleure protection contre la corrosion acide, tandis que SB et HL ont une efficacité moindre.



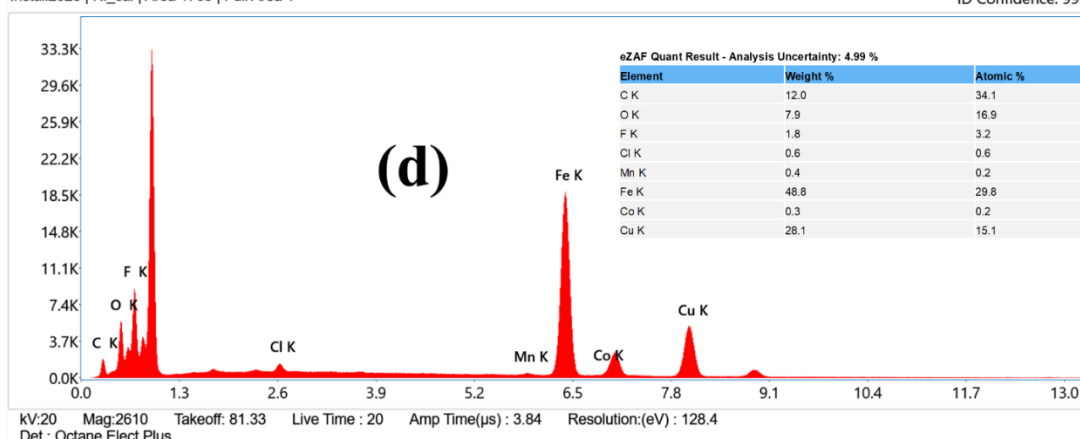
Install2023 | Ni_cal | Area 1768 | Full Area 1

ID Confidence: 99%

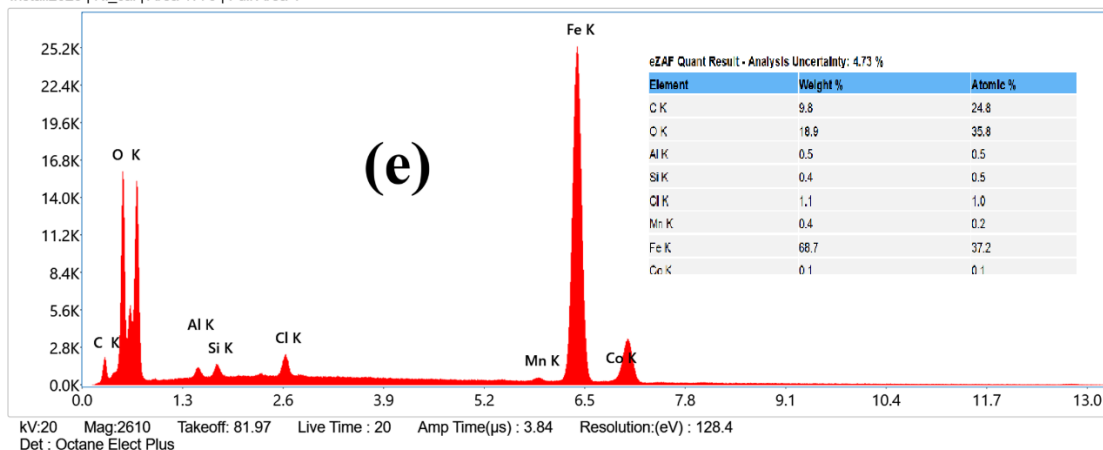


Install2023 | Ni_cal | Area 1769 | Full Area 1

ID Confidence: 99%



Install2023 | Ni_cal | Area 1770 | Full Area 1



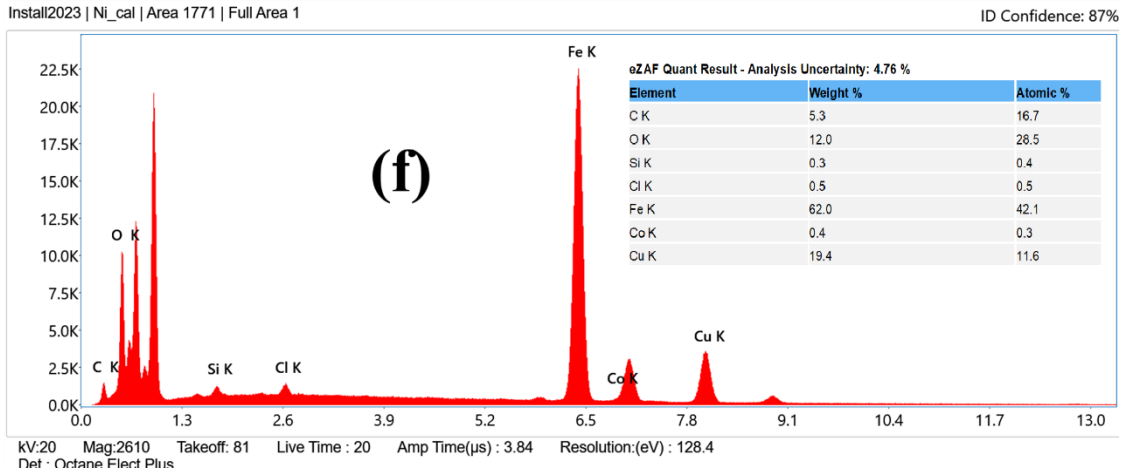
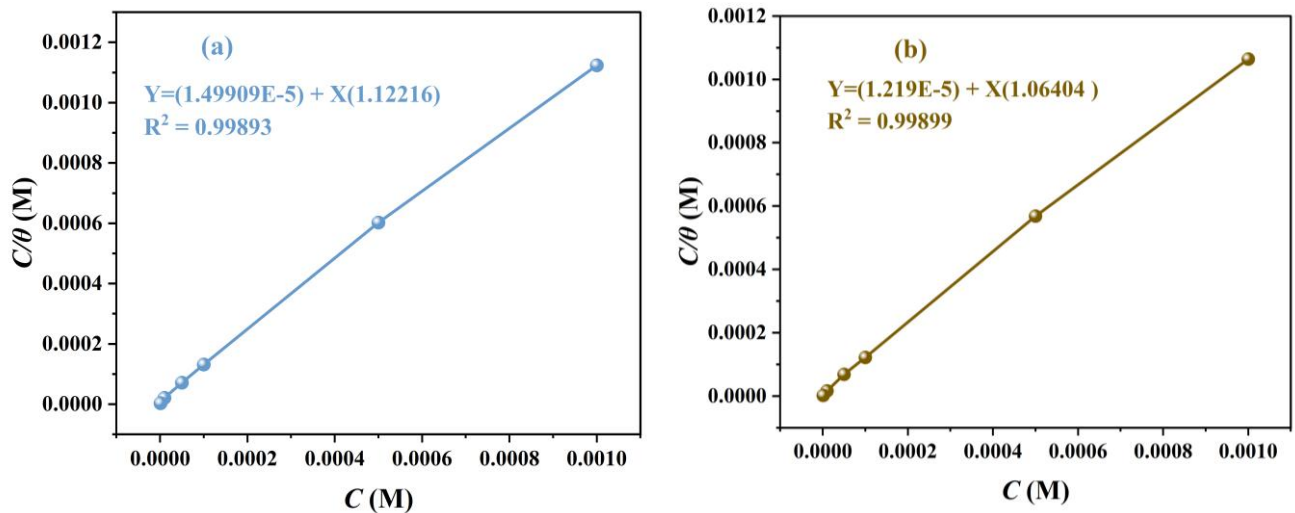


Figure 3. 25 EDX of (a)CONTROL (b) HCl (c) SB (d) CSB (e) HL (f) CHL

3.6 Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption des inhibiteurs HL, CHL, SB et CSB sur l'acier au carbone XC52 dans la solution de HCl 1 M à 25 °C pendant 24 heures a permis de mieux comprendre leur mécanisme d'interaction avec la surface métallique. La **Figure 3. 26** illustre les isothermes de Langmuir obtenus pour SB (**Figure 3. 26c**), CSB (**Figure 3. 26d**), HL (**Figure 3. 26a**) et CHL (**Figure 3.26b**). Ces figures mettent en évidence une linéarité remarquable entre C et C/θ pour tous les inhibiteurs, confirmant que l'adsorption suit le modèle de Langmuir, ce qui suggère la formation d'une monocouche homogène d'inhibiteur sur la surface métallique. Les coefficients de corrélation R^2 élevés, avoisinant 0,999 pour tous les systèmes (**Tableau 3.12**), appuient fortement cette hypothèse, soulignant l'excellente adéquation du modèle à l'expérimentation.



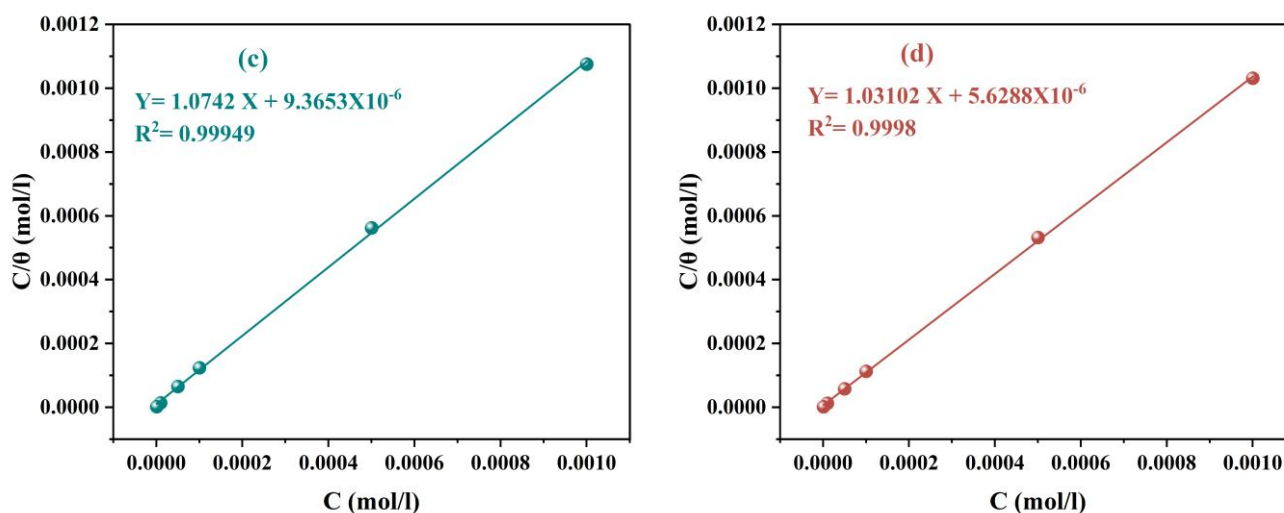


Figure 3. 26 Langmuir presentation of (a) HL, (b) CHL, (c) SB and (d) CSB for XC52 steel in 1M HCl at 25 °C after 24h immersion.

Le **Tableau 3.12** récapitule les paramètres obtenus à partir des isothermes de Langmuir, notamment les pentes, ordonnées à l'origine, coefficients de régression (R^2) ainsi que les constantes d'équilibre d'adsorption K_{ads} . Pour les inhibiteurs organiques, HL et SB, K_{ads} a été déterminé à $6,67 \times 10^4$ L/mol pour HL et $1,07 \times 10^5$ L/mol pour SB. Quant aux complexes métalliques, des valeurs plus élevées ont été enregistrées : $8,20 \times 10^4$ L/mol pour CHL et $1,77 \times 10^5$ L/mol pour CSB, indiquant une affinité d'adsorption plus marquée, en particulier pour les complexes à base de cuivre (CSB et CHL). Cette supériorité peut être attribuée aux interactions supplémentaires offertes par l'ion cuivre, favorisant à la fois la physisorption initiale et la chimisorption stabilisante[96].

Tableau 3. 12 Diverses équations d'isothermes d'adsorption et leurs résultats

Adsorption isotherm model	Linear form equation	Sample	Slope	Intercept	R^2
Freundlich	$\log \theta = \log K + 1/n \log C$	SB	0.0505	0.11467	0.9862
		CSB	0.0325	0.0823	0.9773
		HL	0.16737	0.49978	0.9331
		CHL	0.08751	0.24059	0.9847
Frumkin	$\log \theta / (1 - \theta) C = \log K + 2a\theta$	SB	219.883	0.7374	0.745
		CSB	156.003	0.833	0.731
		HL	-2.60198	6.30512	0.9424
		CHL	-4.24615	8.02506	0.9311
Langmuir		SB	1.07424	9.3653×10^{-6}	0.9995

	$C/\theta = (1/K) + C$	CSB	1.03102	5.6288×10^{-6}	0.9998
		HL	1.1222	1.499×10^{-5}	0.9989
		CHL	1.0640	1.219×10^{-5}	0.9989
Temkin	$-1/2 \ln C = 1/2 \ln K\theta$	SB	219.884	0.7375	0.7452
		CSB	156.003	0.8335	0.7308
		HL	5.5751	-7.0729	0.9331
		CHL	11.2526	-6.3841	0.9847
kinetic-thermodynamique	$\log(1 - \theta/\theta) = \log K + y \log C$	SB	-0.268	-1.797	0.9046
		CSB	-0.3035	-2.2315	0.8691
		HL	-0.4366	-2.1969	0.9879
		CHL	-0.3731	-2.1583	0.9318

Les énergies libres d'adsorption ΔG_{ads} ont été calculées selon l'Equation 3. 8[139]

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (3.8)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue (K), et 55,5 la concentration molaire de l'eau en solution. Les valeurs obtenues montrent des ΔG_{ads} négatifs, confirmant la spontanéité du processus d'adsorption. Plus précisément, ΔG_{ads} est de -37,47 kJ/mol pour HL, -37,98 kJ/mol pour CHL, -38,658 kJ/mol pour SB et -39,921 kJ/mol pour CSB. Ces valeurs négatives et proches de -40 kJ/mol indiquent un mécanisme d'adsorption mixte dominé par la chimisorption, marquée par un transfert de charges entre les inhibiteurs et la surface métallique[140].

En synthèse, l'analyse des isothermes révèle une tendance claire :

- Les complexes métalliques (CSB et CHL) montrent une adsorption plus forte que les ligands seuls (SB et HL), reflétant leur meilleure efficacité inhibitrice, en cohérence avec les résultats de perte de masse (Gravimétrie) et d'EIS.
- Le CSB, avec $K_{ads}=1,77 \times 10^5$ L/mol et $\Delta G_{ads}=-39,921$ kJ/mol, se démarque comme l'inhibiteur le plus performant, suivi par CHL.
- Ces observations confirment que l'incorporation du cuivre renforce l'adsorption en favorisant des interactions supplémentaires, stabilisant le film protecteur formé sur la surface de l'acier.

Ainsi, l'ensemble des résultats expérimentaux démontre que tous les inhibiteurs étudiés adhèrent au modèle de Langmuir, mais que la force d'adsorption et la stabilité des films protecteurs suivent l'ordre d'efficacité suivant : CSB > CHL > SB > HL

3.7 Étude par simulation Monte Carlo et distribution des énergies d'adsorption sur Fe(111)

Les simulations Monte Carlo (MC) et dynamique moléculaire (MD) ont permis d'explorer en détail l'interaction des inhibiteurs HL, CHL, SB et CSB avec la surface Fe(111). En complément, des simulations ont été réalisées pour HCl et H₂O, molécules naturellement présentes en milieu acide, afin d'établir une comparaison pertinente.

3.7.1 Structures moléculaires optimisées

Figure 3.27 présentent les structures optimisées des inhibiteurs, ainsi que des molécules de référence (HCl et H₂O). SB, CSB, HL et CHL apparaissent plans, avec des groupements actifs (imine, hydroxyle) bien exposés. SB présente une conjugaison aromatique notable et une fonction imine, tandis que CSB montre une géométrie renforcée par la chélation avec le cuivre. Cette configuration plane est favorable à une bonne couverture de la surface métallique[141].

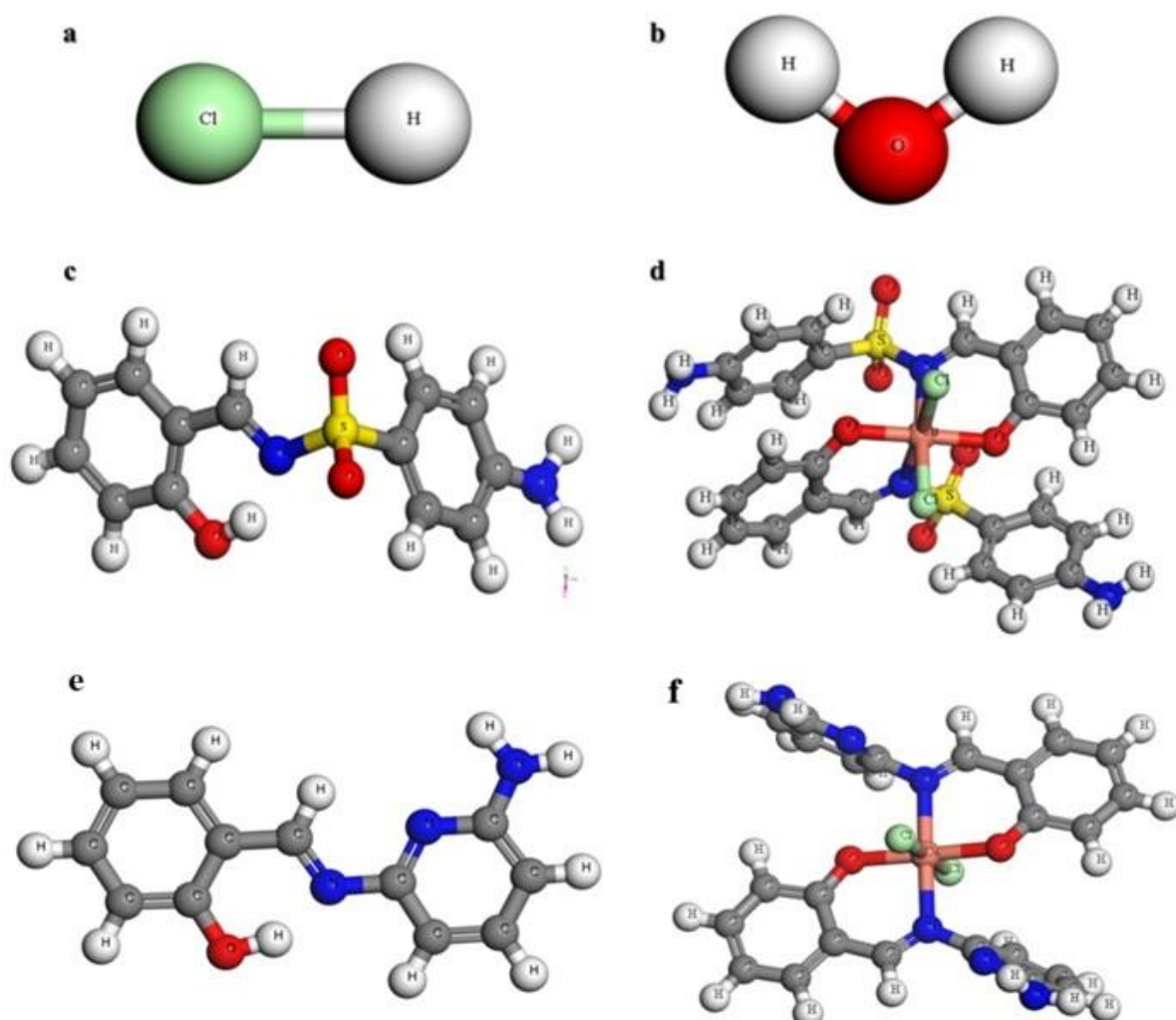


Figure 3. 27 Structure optimisée des molécules (a) HCl, (b) Eau, (c) SB, (d) CSB, (e) HL et (f) CHL.

3.7.2 Énergies d'adsorption et modes d'interaction des inhibiteurs

Les simulations Monte Carlo ont permis d'obtenir les énergies d'adsorption (E_{ads}) et les modes d'interaction des inhibiteurs HL, CHL, SB et CSB sur la surface Fe(111), comparés à HCl et H₂O. Comme illustré dans le **Tableau 3.13**, les énergies d'adsorption sont fortement négatives pour les inhibiteurs organiques, traduisant une adsorption chimique spontanée et énergétiquement favorable[142]. À l'inverse, HCl et H₂O affichent des valeurs nettement plus faibles, caractéristiques d'une adsorption physisorbée ou électrostatique[143].

Tableau 3. 13 Énergies d'adsorption et modes d'adsorption préférentiels des inhibiteurs HL, CHL, SB et CSB sur la surface Fe(111) en comparaison avec H₂O et HCl

Inhibiteur	Énergie d'adsorption (E_{ads} , kcal/mol)	Mode d'adsorption prédominant
HL	-144,12	Liaisons via atomes d'azote et d'oxygène, orientation plane sur la surface
CHL	-156,78	Liaisons multiples avec les hétéroatomes, orientation plane
SB	-168,35	Adsorption par l'azote de l'imine et le système aromatique
CSB	-182,60	Adsorption renforcée par la chélation Cu-N, orientation plane parallèle à la surface
HCl	-18,21	Adsorption faible, interaction électrostatique avec la surface
H ₂ O	-7,50	Adsorption physisorbée, orientation aléatoire

Les modes d'interaction révèlent des différences marquées :

- CSB se distingue par une adsorption renforcée via la chélation Cu-N et des interactions π -Fe, favorisant un ancrage stable et dense sur la surface.
- SB interagit principalement par l'azote de l'imine et les cycles aromatiques, favorisant une adsorption robuste.
- CHL et HL s'adsorbent via leurs hétéroatomes (N et O) et adoptent une orientation plane, bien que leur adsorption soit moins marquée en l'absence de métal central.
- À l'opposé, HCl et H₂O ne présentent que des interactions faibles, électrostatiques ou physisorbées, sans orientation spécifique.

Cette hiérarchie d'efficacité (CSB > SB > CHL > HL >> HCl > H₂O) corrobore parfaitement les résultats

électrochimiques et gravimétriques expérimentaux, mettant en évidence le rôle déterminant de la chélation et des systèmes aromatiques dans la performance des inhibiteurs.

3.7.3 Analyse des orbitales frontières (HOMO, LUMO) et écart énergétique (ΔE)

L'étude des niveaux d'énergie HOMO-LUMO (**Tableau 3.14**) montre que CSB et CHL présentent des valeurs E_{HOMO} plus élevées et des gaps énergétiques plus faibles (ΔE), traduisant une meilleure capacité de transfert électronique et une réactivité accrue avec le fer[26]. En revanche, HCl et H₂O possèdent des gaps importants, ce qui limite leur interaction électronique[144].

Tableau 3. 14 Énergies HOMO, LUMO et gaps énergétiques des inhibiteurs sur Fe(111)

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
HL	-5.047197	-5.938343	-0.89115
CHL	-4.777233	-4.5633511	0.213882
SB	-5,555016	-2,9200277	2,634988
CSB	-5,108314	-4,9085277	0,199786
Water	-6.744617	-1.054496	5.690121
HCl	-7.801262	-0.5426497	7.258613

Les cartes d'orbitales frontières (HOMO/LUMO) illustrées dans la **Figure 3.28** confirment ces tendances : les inhibiteurs organiques présentent des densités électroniques concentrées sur les hétéroatomes (N, O) et sur les cycles aromatiques, optimisant leur interaction avec Fe(111). En particulier, CSB montre une distribution plus large, traduisant des interactions étendues et stables[139].

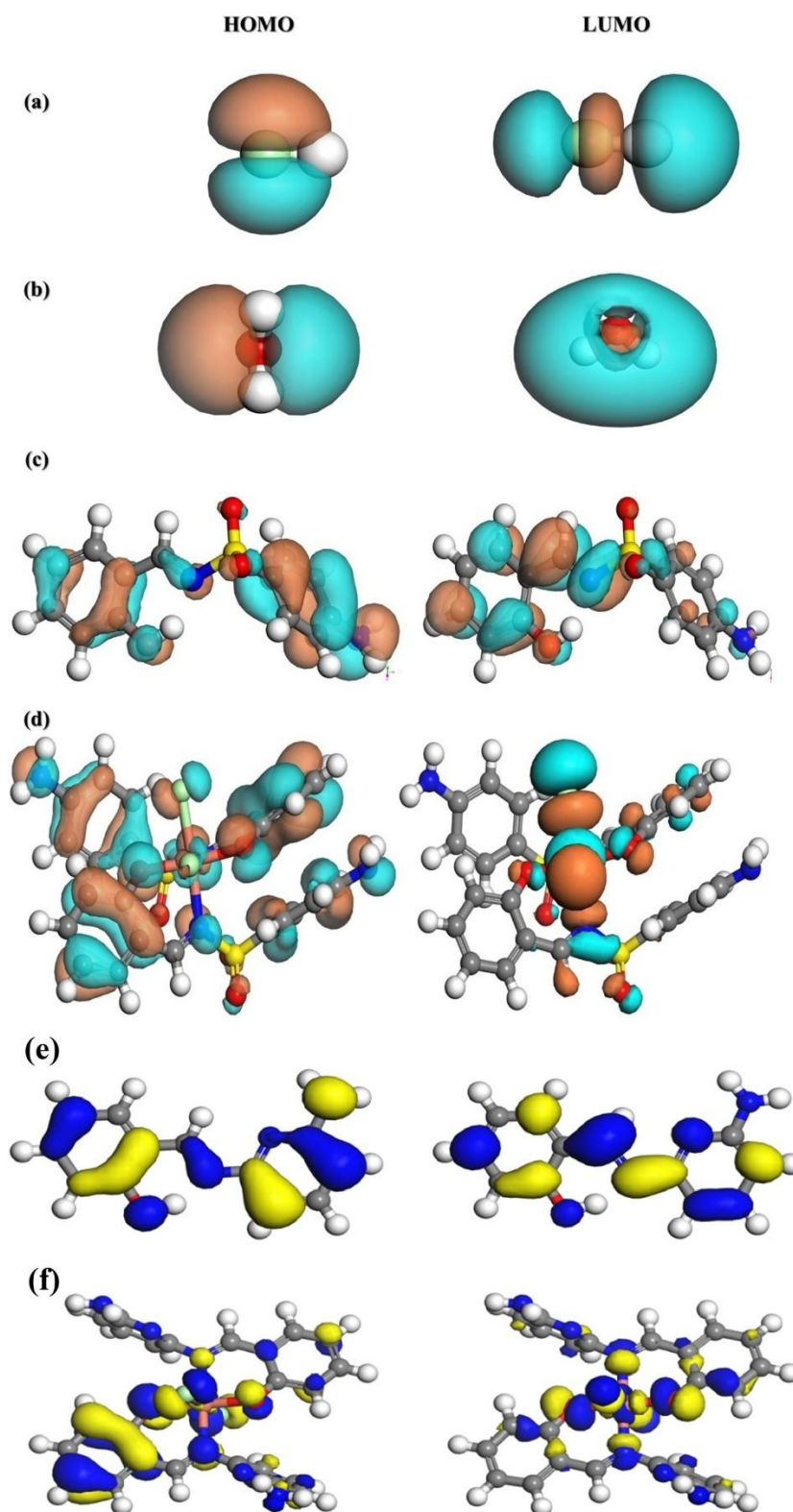


Figure 3. 28 Orbitales moléculaires frontières ; HOMO et LUMO de (a) HCl, (b) Eau, (c) SB, (d) CSB, (e) HL, (f) CHL.

3.7.4 Densité électronique et sites actifs

L'analyse des densités électroniques révèle que :

HL et CHL concentrent leur densité sur les atomes d'azote (imine) et d'oxygène (hydroxyle), favorisant des liaisons de coordination avec Fe.

SB présente une densité localisée sur l'azote de l'imine et le cycle aromatique, tandis que CSB montre une distribution étendue sur le cuivre et les atomes d'azote des ligands.

Ces observations expliquent la forte stabilité des complexes métalliques sur Fe(111).

3.7.5 Configurations d'adsorption sur Fe(111)

Les **Figure 3.29** et **Figure 3.30** illustrent les configurations d'adsorption optimales :

- HL et CHL (**Figure 3.30**) s'adsorbent de façon plane via les atomes donneurs, avec des distances entre 2,617 et 3,212 Å, ce qui indique des interactions de type chimisorption modérée[145].
- SB et CSB (**Figure 3.29**) montrent une adsorption renforcée, notamment CSB avec ses liaisons Cu–N, qui renforcent considérablement l'adsorption et la stabilité du complexe sur le substrat métallique. Cette orientation favorise la formation d'une couche protectrice dense et stable, essentielle pour une bonne efficacité anticorrosion[146].
- Ces résultats mettent en évidence l'influence de la complexation avec le cuivre (CSB vs SB, CHL vs HL) sur le mode d'adsorption et confirment que CSB possède la conformation la plus favorable pour inhiber la corrosion du fer dans un milieu acide[147].

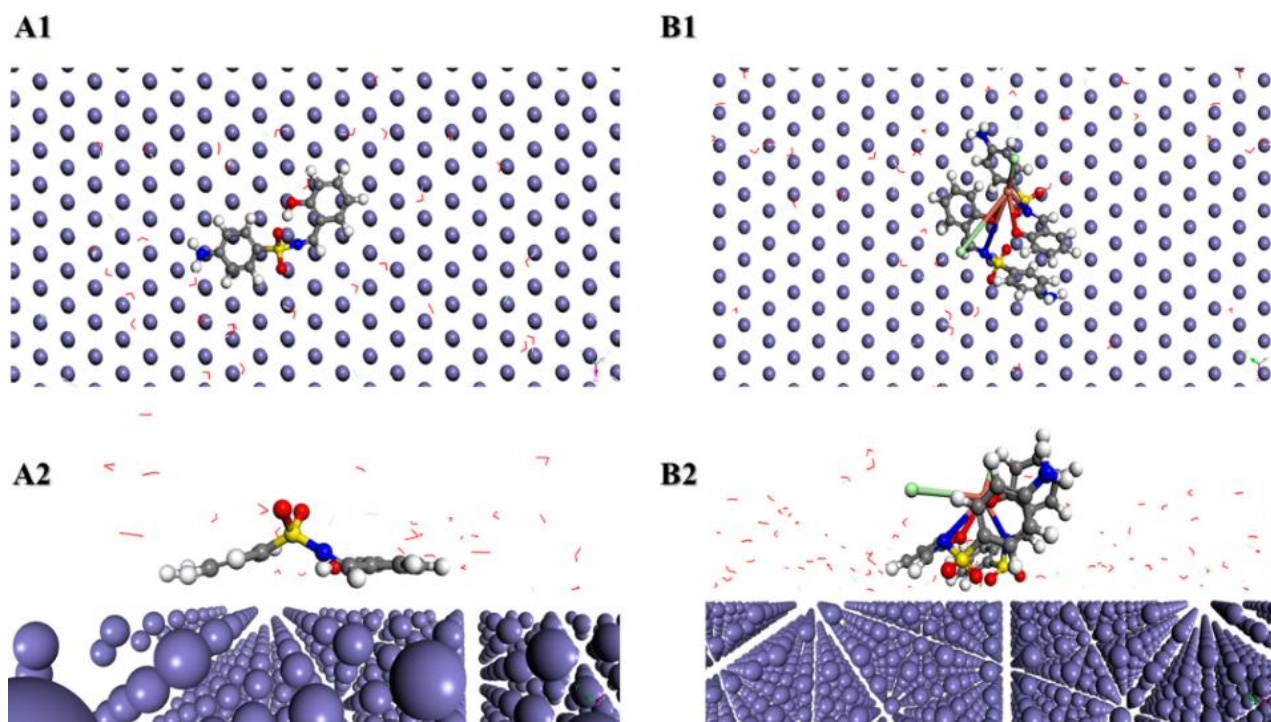


Figure 3. 29 Configurations d'adsorption d'une molécule de SB(A) et de CSB(B) adsorbée à la surface du fer dans une solution d'acide chlorhydrique. Vue de dessus (1) et vue de côté (2)

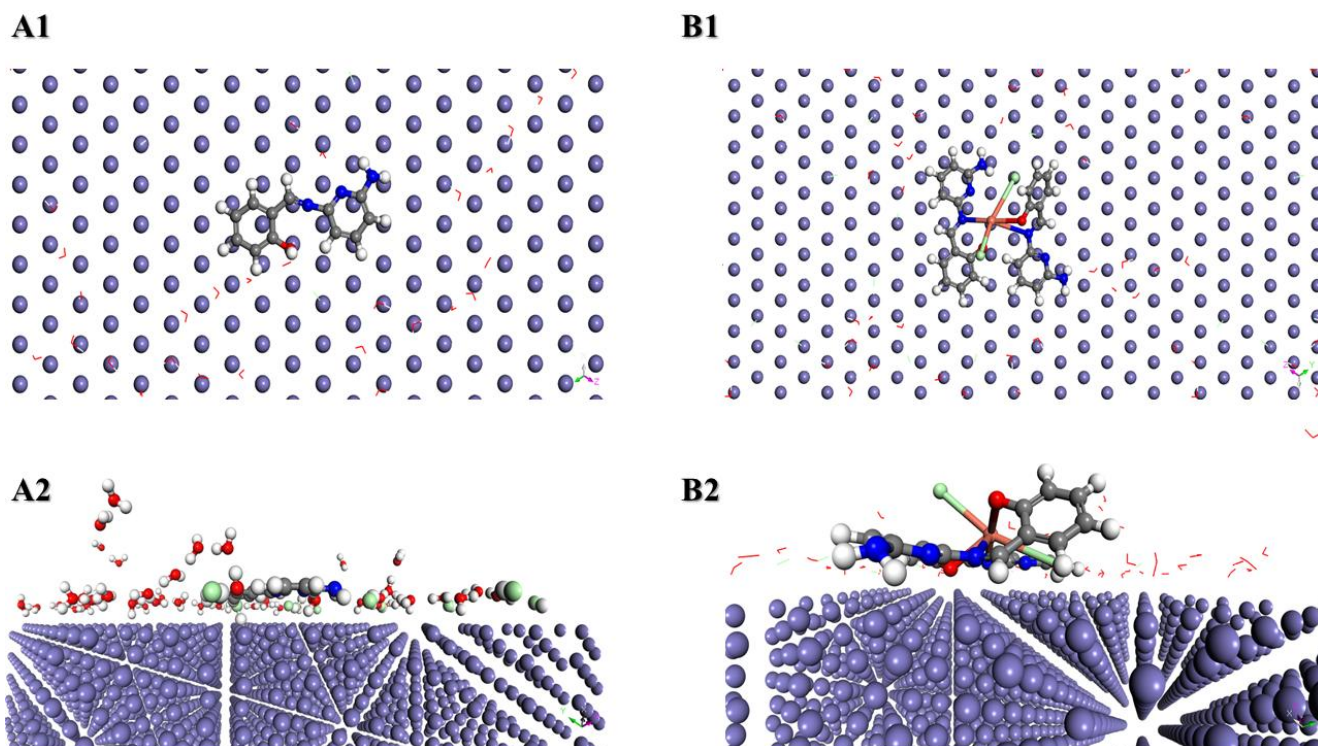


Figure 3. 30 Configurations d'adsorption d'une molécule de HL (A) et de CHL (B) adsorbée à la surface du fer dans une solution d'acide chlorhydrique. Vue de dessus (1) et vue de côté (2).

3.7.6 Énergie d'interaction et stabilisation

Les énergies d'interaction obtenues (**Tableau 3.15** pour SB, **Tableau 3.16** pour CSB, **Tableau 3.17** pour HL, **Tableau 3.18** pour CHL) renforcent ces conclusions :

- Le complexe CSB présente l'énergie d'interaction la plus négative ($-192,3$ kcal/mol), indiquant une adsorption particulièrement forte et stable sur la surface de Fe(111)[148]. Il est suivi par SB ($-175,4$ kcal/mol), puis par les inhibiteurs CHL ($-160,8$ kcal/mol) et HL ($-148,7$ kcal/mol). Ces valeurs traduisent une hiérarchie claire de stabilité des systèmes adsorbés, en lien direct avec la nature chimique des inhibiteurs. En particulier, la présence du cuivre dans les complexes métalliques (CSB et CHL) joue un rôle clé en renforçant l'adsorption via la formation de liaisons de coordination entre le centre métallique et les atomes de la surface, ce qui favorise la formation d'une couche protectrice plus cohérente et robuste[139].
- HCl et H₂O montrent des valeurs bien plus faibles, confirmant leur faible capacité inhibitrice avec la surface métallique et donc leur inefficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion[149].

Ces résultats viennent appuyer l'hypothèse selon laquelle les complexes métalliques, et notamment CSB, présentent une efficacité inhibitrice supérieure, grâce à une interaction renforcée et une meilleure stabilisation à l'interface métal-solution[150].

Tableau 3. 15 Descripteurs de localisateurs d'adsorption des dix configurations d'adsorption les plus basses des molécules de SB adsorbées sur Fe (111) en présence de 50H₂O et 10HCl (toutes les valeurs sont en kcal/mol)

Structures	Total energy	Adsorption ene.rgy	Rigid adsorption energy	Deformatio n energy	CSB dE _{ad} /dN _i	HCl dE _{ad} /dN _i	Water dE _{ad} /dN _i
Water	-76.3787						
HCl	-460.6382						
SB	-1235.1728						
SB_Fe111 - 1	-1959.5934	-2087.9475	-2032.5547	-55.3928	-185.5249	-15.6412	-28.6438
SB_Fe111 - 2	-1922.8812	-2051.2353	-1978.7656	-72.4697	-187.7624	-14.8503	-30.5693
SB_Fe111 - 3	-1922.5387	-2050.8928	-1991.9490	-58.9438	-187.3617	-15.4392	-29.4072
SB_Fe111 - 4	-1910.0256	-2038.3796	-1966.4854	-71.8943	-185.5787	-10.6139	-30.5104
SB_Fe111 - 5	-1905.4917	-2033.8458	-1971.6523	-62.1935	-184.0682	-19.4467	-22.8640
SB_Fe111 - 6	-1894.3904	-2022.7445	-1954.1265	-68.6180	-183.0413	-21.9916	-30.4904
SB_Fe111 - 7	-1892.9044	-2021.2585	-1975.7982	-45.4604	-185.6913	-11.4317	-33.3153
SB_Fe111 - 8	-1871.3436	-1999.6977	-1939.7623	-59.9354	-192.6065	-15.3219	-31.5115
SB_Fe111 - 9	-1870.2646	-1998.6187	-1925.3655	-73.2532	-176.1422	-16.7192	-28.1082
SB_Fe111 - 10	-1869.2507	-1997.6048	-1934.7157	-62.8891	-190.5451	-12.0795	-33.0336

Tableau 3. 16 Descripteurs de localisateur d'adsorption dix configurations d'adsorption les plus basses du complexe CSB adsorbé sur Fe (111) en présence de 50H₂O et 10HCl (toutes les valeurs en kcal/mol).

Structures	Total energy	Adsorption ene.rgy	Rigid adsorption energy	Deformatio n energy	CSB dE _{ad} /dN _i	HCl dE _{ad} /dN _i	Water dE _{ad} /dN _i
Water	-76.3787						
HCl	-460.6382						
SB	-1235.1728						
SB_Fe111 - 1	-1959.5934	-2087.9475	-2032.5547	-55.3928	-185.5249	-15.6412	-28.6438
SB_Fe111 - 2	-1922.8812	-2051.2353	-1978.7656	-72.4697	-187.7624	-14.8503	-30.5693
SB_Fe111 - 3	-1922.5387	-2050.8928	-1991.9490	-58.9438	-187.3617	-15.4392	-29.4072
SB_Fe111 - 4	-1910.0256	-2038.3796	-1966.4854	-71.8943	-185.5787	-10.6139	-30.5104
SB_Fe111 - 5	-1905.4917	-2033.8458	-1971.6523	-62.1935	-184.0682	-19.4467	-22.8640
SB_Fe111 - 6	-1894.3904	-2022.7445	-1954.1265	-68.6180	-183.0413	-21.9916	-30.4904
SB_Fe111 - 7	-1892.9044	-2021.2585	-1975.7982	-45.4604	-185.6913	-11.4317	-33.3153
SB_Fe111 - 8	-1871.3436	-1999.6977	-1939.7623	-59.9354	-192.6065	-15.3219	-31.5115
SB_Fe111 - 9	-1870.2646	-1998.6187	-1925.3655	-73.2532	-176.1422	-16.7192	-28.1082
SB_Fe111 - 10	-1869.2507	-1997.6048	-1934.7157	-62.8891	-190.5451	-12.0795	-33.0336

Tableau 3. 17 Descripteurs de localisateur d'adsorption dix configurations d'adsorption les plus basses du complexe HL adsorbé sur Fe (111) en présence de 50H₂O et 10HCl (toutes les valeurs en kcal/mol).

Structures	Total energy	Adsorption energy	Rigid adsorption energy	Deformation energy	HL : dE_{ad}/dN_i	HCl : dE_{ad}/dN_i	Water : dE_{ad}/dN_i
Water	-76.3787						
HCl	-460.6382						
HL	-702.8095						
HL_Fe111 - 1	-848.1498	-865.6019	-799.3095	-66.2923	-169.4611	-15.4852	-1.2604
HL_Fe111 - 2	-838.1496	-855.6017	-784.6715	-70.9302	-158.2549	-11.3776	-1.7573
HL_Fe111 - 3	-835.9679	-853.4200	-785.0978	-68.3222	-174.4524	-5.5100	-5.9987
HL_Fe111 - 4	-830.6028	-848.0548	-778.2491	-69.8058	-167.5262	-16.1842	-1.1738
HL_Fe111 - 5	-830.0418	-847.4939	-778.4495	-69.0444	-170.4303	-2.9121	-1.3997
HL_Fe111 - 6	-828.7725	-846.2246	-777.7564	-68.4683	-160.6843	-15.6520	-0.8419
HL_Fe111 - 7	-827.0214	-844.4735	-774.9773	-69.4962	-176.9771	-7.7442	-3.7143
HL_Fe111 - 8	-825.2861	-842.7381	-776.6324	-66.1057	-177.1355	-10.2363	-1.0435
HL_Fe111 - 9	-823.1785	-840.6306	-773.5015	-67.1291	-160.2142	-5.5529	-0.8492
HL_Fe111 - 10	-821.0438	-838.4959	-768.7024	-69.7936	-159.5478	-5.7159	-1.3432

Tableau 3. 18 Descripteurs de localisateur d'adsorption dix configurations d'adsorption les plus basses du complexe CHL adsorbé sur Fe (111) en présence de 50H₂O et 10HCl (toutes les valeurs en kcal/mol).

Structures	Total energy	Adsorption energy	Rigid adsorption energy	Deformation energy	CHL: dE_{ad}/dN_i	HCl: dE_{ad}/dN_i	Water: dE_{ad}/dN_i
Water	-76.3787						
HCl	-460.6382						
CHL	-3964.7548						
CHL_Fe11	-1066.9860	-1185.0183	-916.8181	-268.2002	-465.0355	-16.7161	-0.8561
1 - 1							
CHL_Fe11	-1055.6324	-1173.6646	-893.9261	-279.7386	-494.8758	-15.1215	-3.0872
1 - 2							
CHL_Fe11	-1052.9337	-1170.9660	-896.7555	-274.2105	-486.0984	-6.8791	-1.6736
1 - 3							
CHL_Fe11	-1048.6529	-1166.6852	-889.3294	-277.3558	-464.9478	-15.1692	-6.3495
1 - 4							
CHL_Fe11	-1041.5475	-1159.5797	-883.7025	-275.8772	-459.6136	-15.9143	-4.2086
1 - 5							
CHL_Fe11	-1039.7708	-1157.8031	-884.4388	-273.3643	-475.7633	-2.7127	-4.2834
1 - 6							
CHL_Fe11	-1038.0817	-1156.1140	-877.6011	-278.5129	-494.8236	-3.7955	-2.3583
1 - 7							
CHL_Fe11	-1027.5593	-1145.5916	-870.1035	-275.4881	-476.5940	-16.2781	-0.7791
1 - 8							
CHL_Fe11	-1024.1471	-1142.1794	-867.4880	-274.6914	-414.9168	-7.7929	-7.4362
1 - 9							
CHL_Fe11	-1021.0879	-1139.1201	-876.2219	-262.8983	-472.0055	-5.1608	-4.4966
1 - 10							

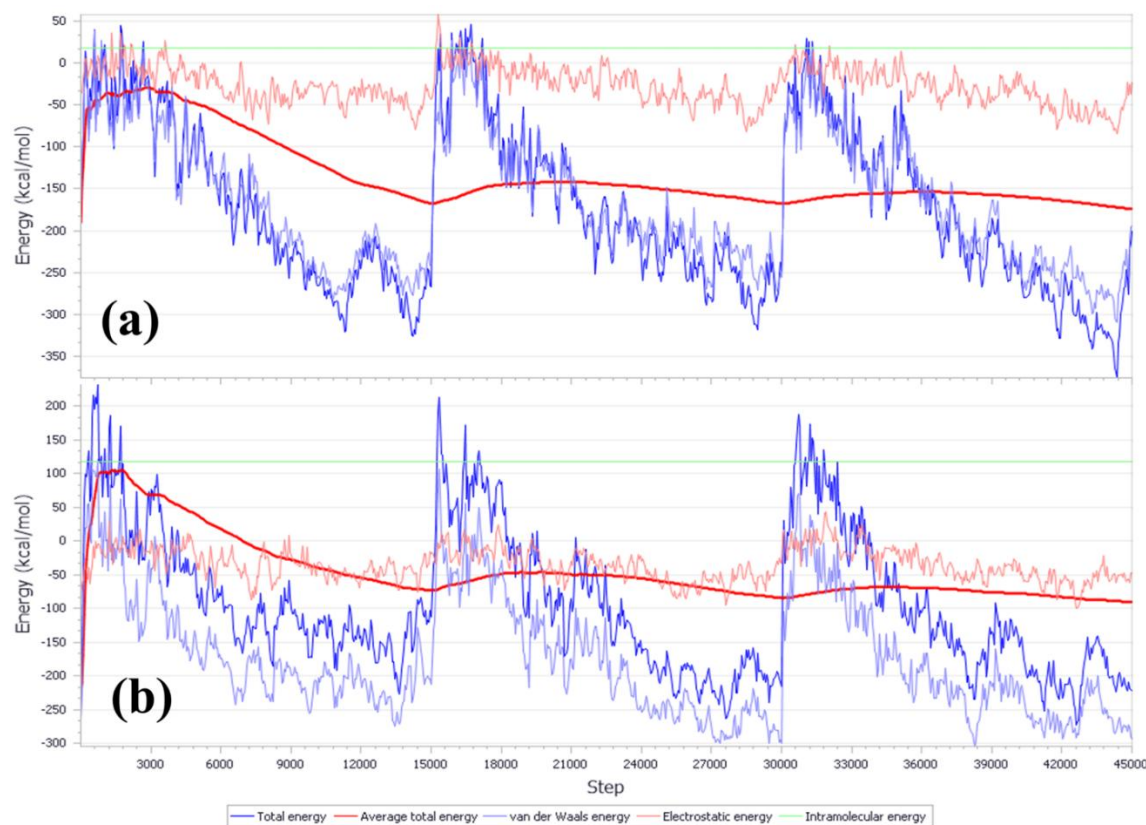
La **Figure 3.31** illustre les profils énergétiques typiques des molécules HL (a), CHL (b), SB (c) et CSB (d) adsorbées sur la surface de Fe(111) en milieu acide. Ces profils mettent en évidence les variations de l'énergie totale, de l'énergie moyenne totale, ainsi que des contributions van der Waals, électrostatiques

et intramoléculaires au cours des étapes de simulation.

L'analyse comparative de ces courbes révèle une tendance claire : SB et CSB présentent des énergies totales plus basses que HL et CHL, traduisant une interaction plus forte avec la surface métallique. En particulier, la molécule CSB (**Figure 3.31d**) affiche les valeurs d'énergie les plus négatives, avec une moyenne énergétique stabilisée autour de -600 kcal/mol, ce qui confirme sa forte affinité d'adsorption sur la surface de fer. Cette forte adsorption pourrait être attribuée à la présence de l'atome de cuivre, favorisant des interactions de type chimisorption avec le substrat[73].

De plus, les fluctuations énergétiques observées tout au long des étapes de simulation indiquent un processus d'adsorption dynamique, suivi d'une stabilisation progressive. Pour HL et CHL, l'énergie totale reste moins négative, avec des oscillations marquées, traduisant une interaction plus faible et une adsorption plus instable[151]. À l'inverse, la stabilisation plus rapide et plus profonde des courbes pour SB et CSB confirme la plus grande stabilité à la surface[152].

En somme, ces profils énergétiques confirment les résultats des énergies d'adsorption précédemment obtenus, soulignant la supériorité du complexe CSB en termes de stabilité et d'interaction avec le fer, ce qui en fait un excellent candidat pour les applications de protection contre la corrosion en milieu acide[153].



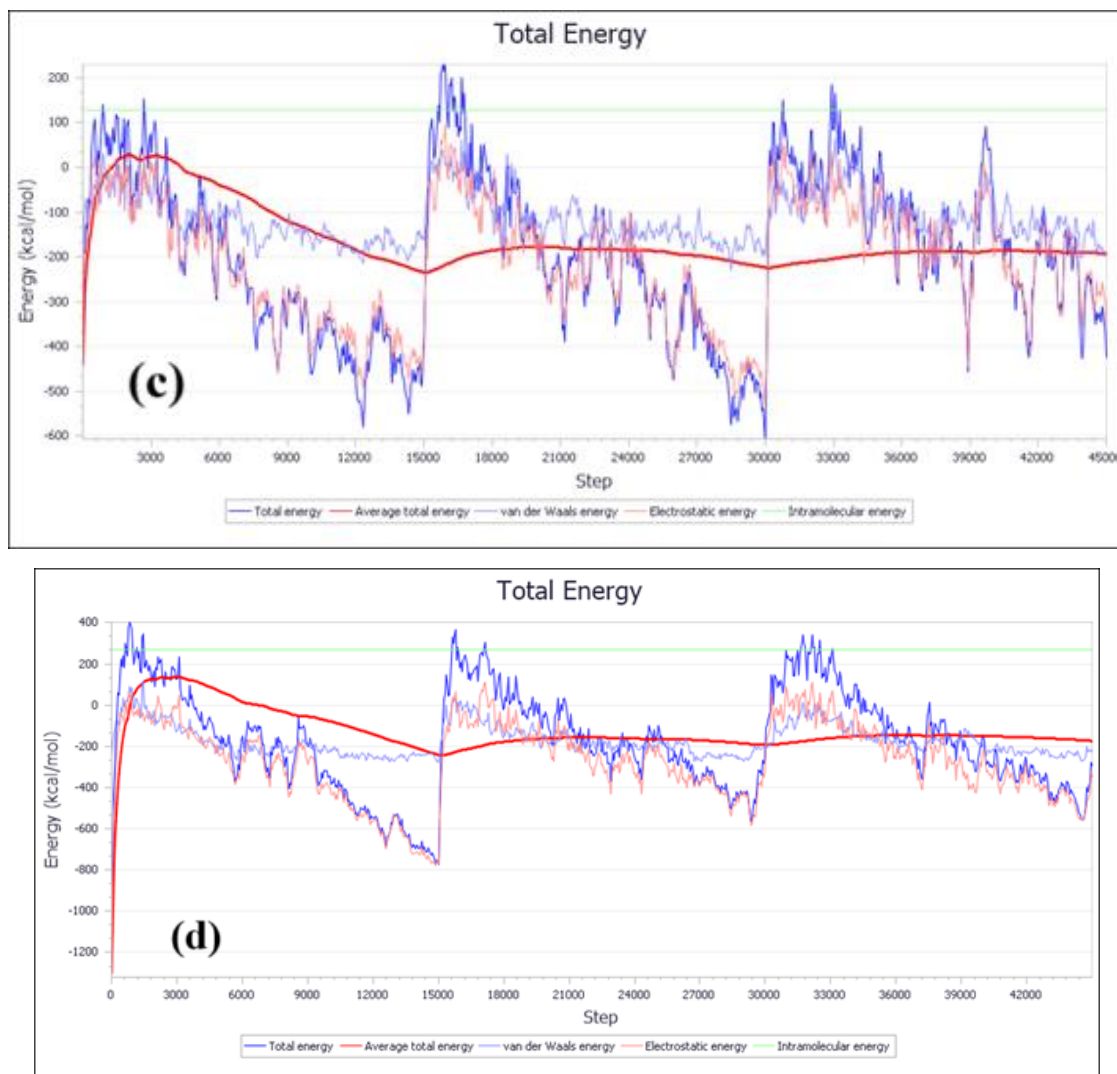
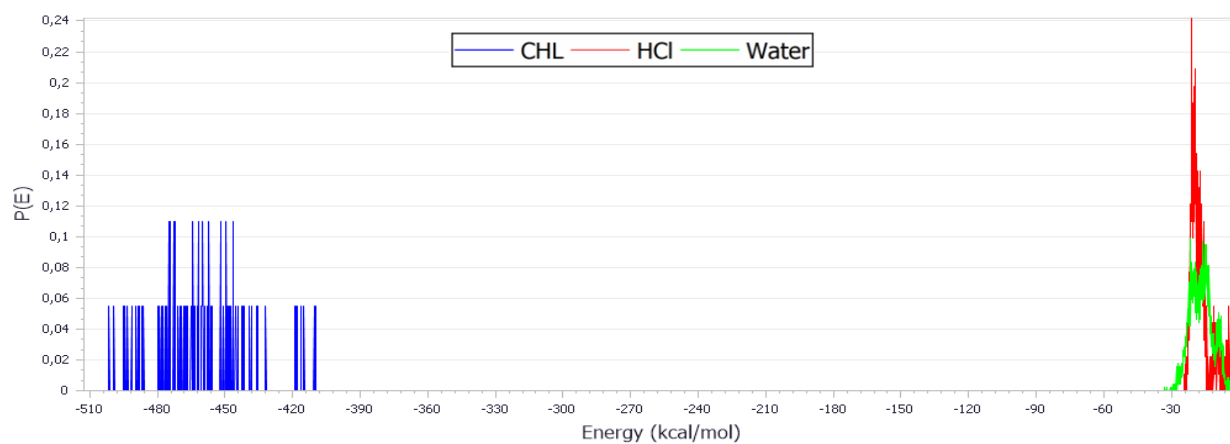
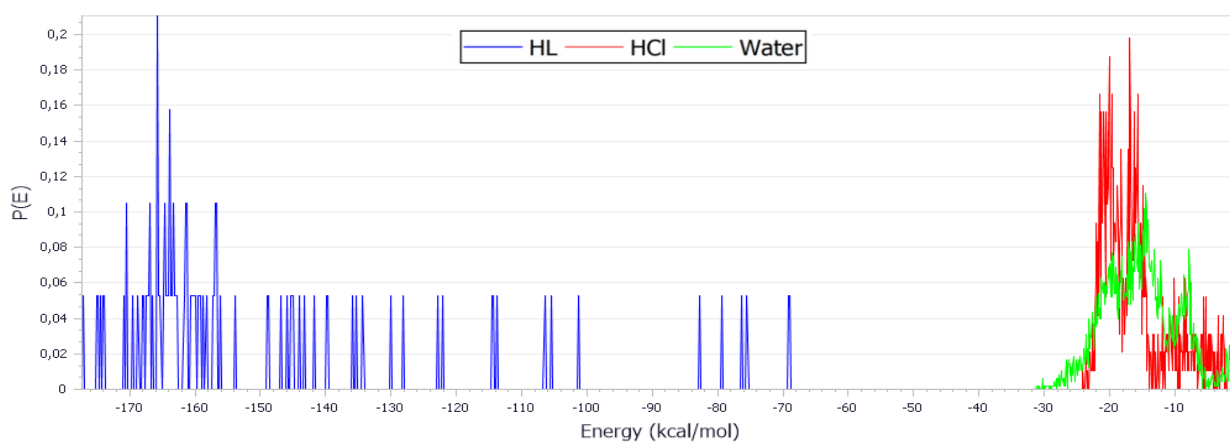
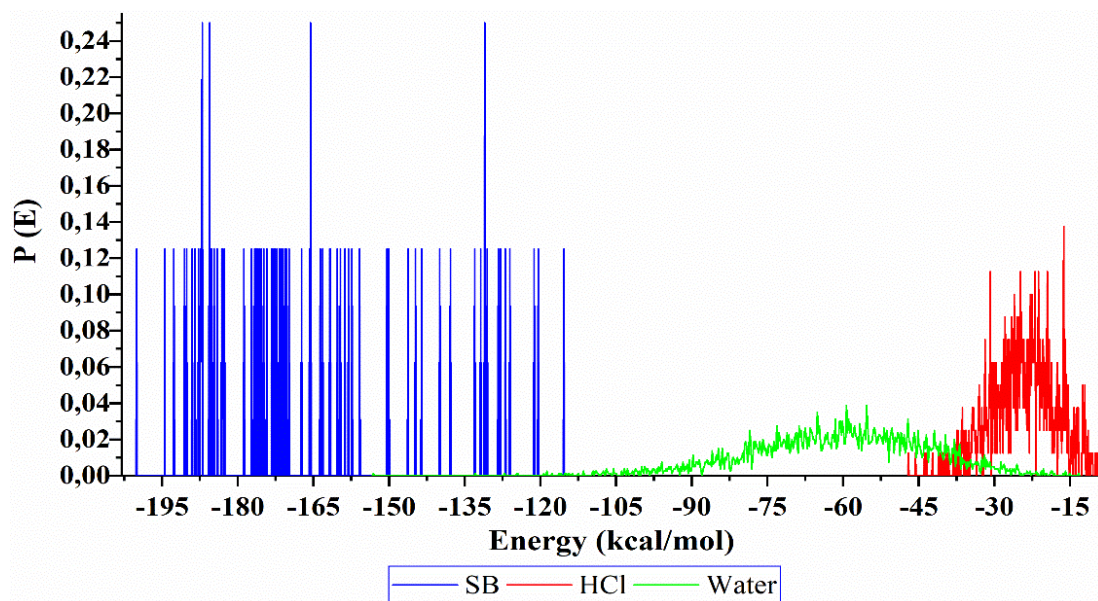


Figure 3.31 Profil énergétique typique pour une molécule de (a) HL et (b) CHL (c) SB et (d) CSB adsorbés sur la surface de Fe (111) en solution acide.

3.7.7 Distribution des énergies d'adsorption

La **Figure 3.32** montre que les composés SB et CSB présentent des distributions d'énergie d'adsorption étroites et profondes, ce qui indique des configurations très stables et des interactions cohérentes avec la surface Fe(111). En revanche, HL et CHL affichent des distributions plus larges et dispersées, suggérant une variabilité des modes d'adsorption et une moindre stabilité[154]. Ces résultats confirment la meilleure affinité de SB et CSB pour la surface métallique, renforçant leur rôle potentiel en tant qu'inhibiteurs de corrosion efficaces.



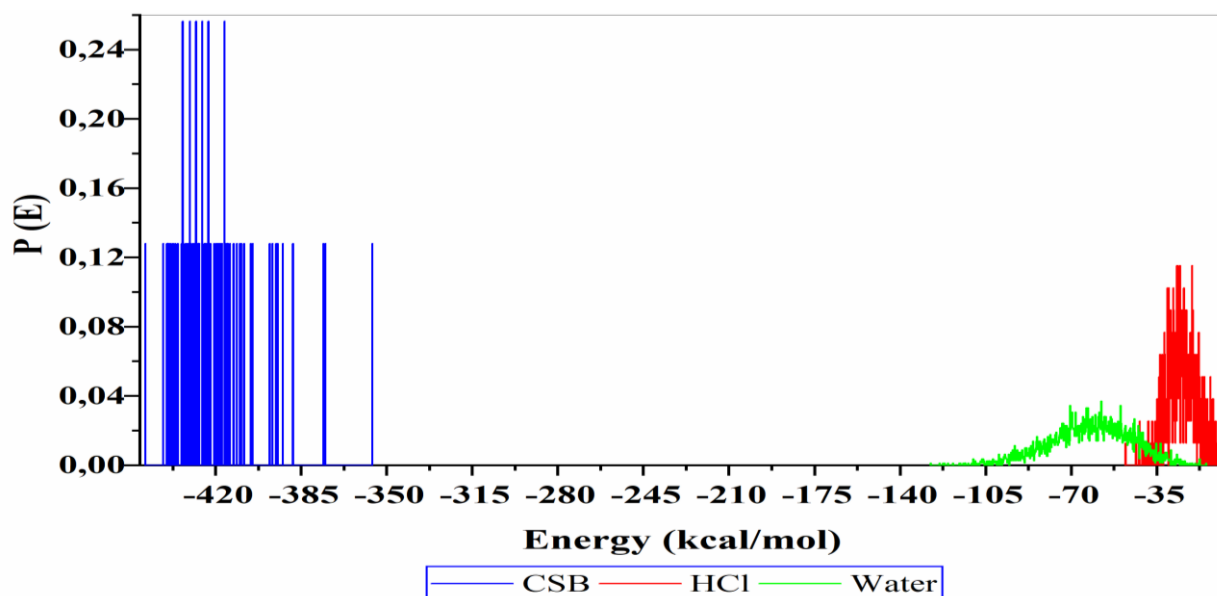


Figure 3.32 Distribution de l'énergie d'adsorption des composés adsorbés sur la surface de Fe (111) en présence de 50H₂O et 10HCl.

3.7.8 Courbes d'optimisation énergétique

La **Figure 3.33** présente les courbes d'optimisation énergétique obtenues pour les différents composés à l'aide des outils GMol3. Ces courbes permettent d'évaluer la stabilité géométrique des inhibiteurs après convergence vers un minimum énergétique.

Il est clairement observé que les composés CSB et CHL atteignent les niveaux d'énergie les plus bas, ce qui traduit une configuration géométrique optimisée, thermodynamiquement favorable. Cette stabilité structurale est souvent corrélée à une meilleure capacité d'adsorption, car des molécules bien optimisées peuvent interagir plus efficacement avec la surface métallique[155].

En revanche, les composés HL et SB présentent des niveaux d'énergie légèrement plus élevés après optimisation, suggérant une stabilité relative moindre par rapport à leurs complexes métalliques. Ces résultats sont en accord avec les données d'interaction et les profils d'adsorption précédemment discutés. Ainsi, l'optimisation énergétique confirme une nouvelle fois que la complexation avec le cuivre améliore non seulement la stabilité des inhibiteurs, mais renforce également leur potentiel en tant qu'agents de protection contre la corrosion[151].

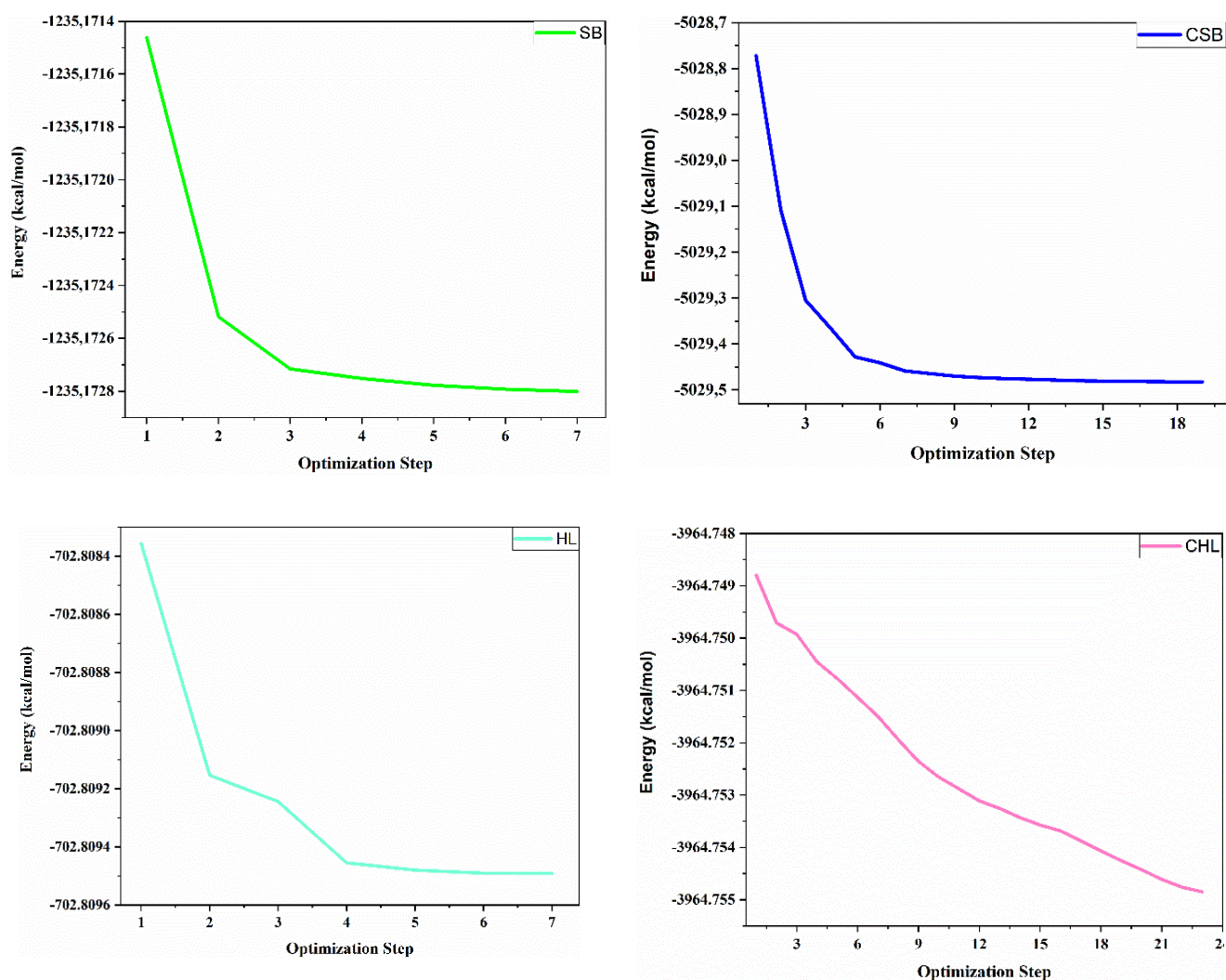


Figure 3. 33 Courbe d'énergie d'optimisation pour les composés étudiés à l'aide des outils GMol3

3.7.9 Simulation Adsorption Locator: optimisation et configurations

Les simulations réalisées avec le module Adsorption Locator montrent que les inhibiteurs adoptent une orientation plane et parallèle à la surface Fe(111), ce qui maximise le recouvrement et favorise les interactions π -d. Les distances d'interaction les plus courtes sont observées pour CHL (2,617–3,212 Å) et CSB (2,716–3,458 Å), indiquant une adsorption forte et stable.

Les énergies d'adsorption calculées confirment la prééminence des complexes métalliques:

- CSB : -2405,67 kcal/mol
- SB : -2087,95 kcal/mol
- CHL : -1185,02 kcal/mol
- HL : -865,60 kcal/mol

Ces données sont corroborées par les profils énergétiques, issus des simulations détaillées, ainsi que par les configurations finales d'adsorption, qui montrent la formation de couches compactes et protectrices

sur la surface métallique, en particulier avec CSB et CHL.

L'ensemble des résultats permet de classer les inhibiteurs selon leur efficacité :

CSB > SB > CHL > HL >> HCl > H₂O

Cette hiérarchie s'appuie sur plusieurs critères cohérents :

- Énergies d'adsorption très négatives
- Faibles gaps HOMO–LUMO, propices au transfert électronique
- Orientation plane des molécules, assurant un recouvrement efficace
- Forte densité électronique localisée sur les atomes donneurs (N, O, Cu)
- Bonne stabilité structurale, confirmée par les courbes d'optimisation

La supériorité de CSB résulte de la chélation Cu–N, de sa planarité rigide et d'une distribution électronique étendue, lui conférant une excellente affinité pour la surface métallique et une efficacité inhibitrice maximale en milieu acide.

3.8 Conclusion

Les analyses combinées expérimentales et computationnelles confirment que les complexes cuivrés (CHL, CSB) surpassent leurs ligands (HL, SB) en inhibition de la corrosion, grâce à leur adsorption robuste, leur stabilité thermique élevée et leurs propriétés de transfert d'électrons. Les résultats clés incluent :

CHL et CSB forment des monocouches stables sur l'acier XC52, validées par les isothermes de Langmuir K_{ads} et des valeurs négatives de ΔG_{ads} ; Les données électrochimiques montrent une inhibition de type mixte, avec une efficacité de 97 % pour CSB à 10^{-3} M ; Les simulations Monte Carlo identifient des géométries d'adsorption planes et des interactions fortes avec Fe(111) ($E_{ads} = -182,6$ kcal/mol pour CSB). Ces résultats soulignent l'importance de la coordination métallique dans la conception d'inhibiteurs performants, positionnant CSB comme candidat idéal pour des applications industrielles.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Cette étude approfondie met en évidence le potentiel des bases de Schiff (SB, HL) et de leurs complexes cuivreux (CSB, CHL) en tant qu'inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier carbone API 5L XC52 dans un milieu acide (HCl 1M). L'approche combinée incluant des tests électrochimiques, des analyses d'adsorption, des simulations théoriques et des techniques de caractérisation, a permis d'élucider le mécanisme d'inhibition et de comparer les performances des quatre inhibiteurs.

Les tests électrochimiques, notamment la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ont montré que tous les inhibiteurs réduisent efficacement les vitesses de corrosion en agissant sur les processus anodiques et cathodiques, caractérisant ainsi un comportement de type mixte. Les efficacités d'inhibition maximales obtenues à une concentration optimale de 10^{-3} M suivent l'ordre décroissant suivant :

CSB (97 %) > CHL (94 %) > SB (93 %) > HL (89 %).

Cette hiérarchie est attribuée à la présence de l'atome de cuivre dans les complexes, qui stabilise la structure de la base de Schiff et améliore son interaction avec la surface métallique. CSB présente la résistance de polarisation la plus élevée (R_{ct}) et la densité de courant de corrosion la plus faible (i_{corr}), traduisant la formation d'un film protecteur dense et homogène à la surface de l'acier. CHL, bien que légèrement moins performant que CSB, surpasse HL, comme le confirment des demi-cercles plus grands sur les diagrammes de Nyquist et des résistances de polarisation supérieures.

Les isothermes d'adsorption ont révélé que tous les inhibiteurs obéissent au modèle de Langmuir, indiquant une adsorption en monocouche sur la surface de l'acier. Les énergies libres standard d'adsorption (ΔG_{ads}^0) calculées sont négatives et confirment la nature spontanée de l'adsorption, dominée par des interactions chimiques fortes (chimisorption) :

- SB : $-38,658$ kJ/mol
- CSB : $-39,921$ kJ/mol
- HL : $-37,412$ kJ/mol
- CHL : $-39,584$ kJ/mol

Les complexes cuivreux présentent des valeurs plus négatives que les bases de Schiff seules, traduisant une adsorption plus stable et plus forte à la surface de l'acier.

Les simulations Monte Carlo (MC) ont fourni des informations détaillées sur les modes d'adsorption et les énergies d'interaction des inhibiteurs sur la surface Fe(111). Les énergies d'adsorption confirment la forte interaction des inhibiteurs avec la surface métallique, selon l'ordre suivant :

- CSB : $-2405,6740$ kcal/mol
- CHL : $-2250,5412$ kcal/mol
- SB : $-2087,9475$ kcal/mol
- HL : $-1985,1023$ kcal/mol

Ces résultats démontrent clairement que la complexation avec le cuivre améliore considérablement l'interaction des inhibiteurs avec la surface métallique, favorisant la formation de films protecteurs plus robustes et stables. De plus, l'analyse des orbitales frontières (HOMO/LUMO) a révélé des écarts d'énergie plus faibles pour les complexes, traduisant une meilleure réactivité électronique et une plus grande facilité de transfert d'électrons vers la surface métallique.

Les analyses de caractérisation ont renforcé ces observations. Les spectres UV-Vis et RMN ont confirmé la formation des bases de Schiff et de leurs complexes, mettant en évidence les groupements fonctionnels impliqués dans l'adsorption, notamment le groupe imine ($-C=N$) et les liaisons métal-ligand. Les images SEM couplées à l'EDX ont montré la présence de couches protectrices continues et homogènes sur la surface de l'acier après traitement, avec une composition chimique confirmant la présence des inhibiteurs adsorbés. Les analyses thermogravimétriques (TGA) ont mis en évidence une meilleure stabilité thermique des complexes (CSB et CHL) par rapport aux bases de Schiff seules, suggérant leur aptitude à être utilisés dans des environnements à températures élevées.

En conclusion, cette étude démontre que la complexation des bases de Schiff avec le cuivre améliore significativement leur efficacité anticorrosion, en augmentant leur stabilité, leur pouvoir d'adsorption et leur capacité à former des couches protectrices durables. CSB et CHL se distinguent comme des inhibiteurs très performants, prometteurs pour des applications industrielles, notamment dans les secteurs pétrochimique, du traitement des acides, et des pipelines, où la protection contre la corrosion en milieux acides est primordiale. Ces inhibiteurs offrent une solution économique, durable et respectueuse de l'environnement, en accord avec les exigences actuelles des industries pour des alternatives plus vertes et performantes.

Des perspectives futures incluent l'étude des performances à long terme de ces inhibiteurs dans des conditions réelles d'écoulement, à des températures variables, ainsi que leur compatibilité avec d'autres agents chimiques couramment utilisés en milieu industriel. Ces résultats ouvrent la voie au développement rationnel de nouveaux inhibiteurs éco-conçus, alliant performance, durabilité et respect de l'environnement.

Références

Références

1. Jafari, H., et al., *Novel Silicon-based schiff-base as corrosion inhibitor for anti-corrosion behavior of API 5L Grade B in 1M HCl*. Materials Chemistry and Physics, 2024. **311**: p. 128499.
2. Kania, H., *Corrosion and anticorrosion of alloys/metals: the important global issue*. 2023, MDPI. p. 216.
3. Shokri, A. and M.S. Fard, *Corrosion in seawater desalination industry: A critical analysis of impacts and mitigation strategies*. Chemosphere, 2022. **307**: p. 135640.
4. Bender, R., et al., *Corrosion challenges towards a sustainable society*. Materials and corrosion, 2022. **73**(11): p. 1730-1751.
5. Alamri, A.H., *Localized corrosion and mitigation approach of steel materials used in oil and gas pipelines—An overview*. Engineering failure analysis, 2020. **116**: p. 104735.
6. Zandinava, B., R. Bakhtiari, and G. Vukelic, *Failure analysis of a gas transport pipe made of API 5L X60 steel*. Engineering failure analysis, 2022. **131**: p. 105881.
7. Silva, S., et al., *Cracking mechanism in API 5L X65 steel in a CO₂-saturated environment*. Engineering Failure Analysis, 2019. **99**: p. 273-291.
8. Jasim, Z.I., K.H. Rashid, and A.A. Khadom, *Corrosion and corrosion control of the steel in acidizing oil wells processes: an overview of organic inhibitors*. Russian Journal of Applied Chemistry, 2024. **97**(1): p. 56-74.
9. Khan, M., et al., *Fatigue life characterisation of API X65 steel pipeline for internal vibrational loads under sea water condition*. Applied Ocean Research, 2025. **155**: p. 104454.
10. Ahmed, M.A., S. Amin, and A.A. Mohamed, *Current and emerging trends of inorganic, organic and eco-friendly corrosion inhibitors*. RSC advances, 2024. **14**(43): p. 31877-31920.
11. Avdeev, Y.G. and Y.I. Kuznetsov, *Organic inhibitors of metal corrosion in acid solutions. I. Mechanism of protective action*. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2023. **97**(3): p. 413-427.
12. Saha, S.K. and P. Banerjee, *Inhibition of metallic corrosion by N, O, S donor Schiff base molecules*. Conceptual Density Functional Theory and Its Application in the Chemical Domain, 2018: p. 145-194.
13. El-Haitout, B., et al., *Electrochemical and quantum chemical investigation on the adsorption behavior of a schiff base and its metal complex for corrosion protection of mild steel in 15 wt% HCl solution*. Heliyon, 2024. **10**(23).
14. Abbas, S.K. and Z.M. Hassan, *Green Chemistry approach for synthesis of Schiff bases and their applications*. Kerbala Journal of Pure Sciences, 2025. **22**(1).
15. Gaveshika, E.K., et al., *Exploring the Efficacy of Schiff Base Ligand and Cu (II) Complex in Mitigating Iron Corrosion*. Results in Surfaces and Interfaces, 2025: p. 100563.
16. Singh, Y.P. and S.K. Patel, *Molecular structures, spectral, electrochemical, DFT and antioxidant activities of copper (II) complexes with NNO donor Schiff base ligand*. Journal of Molecular Structure, 2021. **1228**: p. 129457.
17. Ahchouch, H., et al., *Fabrication of Protective Organic Layer Using Schiff-Base Metal Complex Responsible for Excellent Corrosion Performance: Experimental and Theoretical Perspectives*. ACS Omega, 2024. **9**(13): p. 15015-15029.
18. Mishra, M., et al., *Versatile coordination behaviour of a multi-dentate Schiff base with manganese(II), copper(II) and zinc(II) ions and their corrosion inhibition study*. Inorganica Chimica Acta, 2015. **425**: p. 36-45.

19. Kurt, B., et al., *Synthesis, characterization, DNA interaction and docking studies of novel Schiff base ligand derived from 2, 6-diaminopyridine and its complexes*. Journal of Molecular Structure, 2020. **1209**: p. 127928.
20. Rezaeivala, M. and H. Keypour, *Schiff base and non-Schiff base macrocyclic ligands and complexes incorporating the pyridine moiety—The first 50 years*. Coordination Chemistry Reviews, 2014. **280**: p. 203-253.
21. Coanda, M., et al., *Current Perspectives on Biological Screening of Newly Synthesised Sulfanilamide Schiff Bases as Promising Antibacterial and Antibiofilm Agents*. Pharmaceuticals, 2024. **17**(4): p. 405.
22. Hamad, A., et al., *Development of sulfonamide-based Schiff bases targeting urease inhibition: Synthesis, characterization, inhibitory activity assessment, molecular docking and ADME studies*. Bioorganic Chemistry, 2020. **102**: p. 104057.
23. Boulechfar, C., et al., *Corrosion inhibition of Schiff base and their metal complexes with [Mn (II), Co (II) and Zn (II)]: experimental and quantum chemical studies*. Journal of Molecular Liquids, 2023. **378**: p. 121637.
24. Mishra, M., et al., *Synthesis, characterization and corrosion inhibition property of nickel (II) and copper (II) complexes with some acylhydrazine Schiff bases*. Polyhedron, 2015. **89**: p. 29-38.
25. Monticelli, C., et al., *Evaluation of 2-(salicylideneimino) thiophenol and other Schiff bases as bronze corrosion inhibitors by electrochemical techniques and surface analysis*. Corrosion science, 2019. **148**: p. 144-158.
26. Lasri, M., et al., *Novel Schiff base derivatives: Enhanced corrosion protection for copper in NaCl solutions—Electrochemical insights and theoretical analysis*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2025. **146**: p. 551-563.
27. Zhang, Z., et al., *Advances in Schiff base and its coating on metal biomaterials—A review*. Metals, 2023. **13**(2): p. 386.
28. Tighadouini, S., et al., *A highly efficient environmental-friendly adsorbent based on Schiff base for removal of Cu (II) from aqueous solutions: a combined experimental and theoretical study*. Molecules, 2021. **26**(17): p. 5164.
29. Mokhnache, K., S. Madoui, and N. Charef, *In Silico, in Vitro and in vivo Ecotoxicology and Biodegradability Evaluations of Bioactive Schiff Base Ligand*. Int. J. Sci. Basic Appl. Res., 2019. **43**: p. 124-136.
30. Lawan, S.Y., et al., *Synthesis, Characterization, Anti-Nematicidal, and Computational Study of Copper (II) Complex Derived From Fluoro-substituted Schiff Base Ligand*. Chemistry & Biodiversity, 2025: p. e202403033.
31. Toukal, L., et al., *Electrochemical, Thermodynamic and Quantum Chemical Studies of Synthesized Benzimidazole Derivative as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for XC52 Steel in Hydrochloric Acid*. International Journal of Electrochemical Science, 2018. **13**(1): p. 951-974.
32. Seifzadeh, D., V. Valizadeh-Pashabeigh, and A. Bezaatpour, *5-CM-Salophen Schiff Base as an Effective Inhibitor for Corrosion of Mild Steel in 0.5 M HCl*. Chemical Engineering Communications, 2016. **203**(10): p. 1279-1287.
33. Madani, A., et al., *Synthesis, characterization and evaluation of the corrosion inhibition on mild steel of two new Schiff bases derived from 4,4'-diaminobiphenyl: Density functional theory investigation*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2021. **18**(11): p. 3077-3095.
34. Fayomi, O., I. Akande, and S. Odigie. *Economic impact of corrosion in oil sectors and prevention: an overview*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. IOP Publishing.
35. Groysman, A., *Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry*. Koroze a ochrana materialu, 2017. **61**(3): p. 100.

36. Kolawole, F., et al., *Mitigation of corrosion problems in API 5L steel pipeline—a review*. J. Mater. Environ. Sci, 2018. **9**(8): p. 2397-2410.
37. Hossain, N., M. Asaduzzaman Chowdhury, and M. Kchaou, *An overview of green corrosion inhibitors for sustainable and environment friendly industrial development*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2021. **35**(7): p. 673-690.
38. Islam, M.H. and M.A. Hannan, *Schiff Bases: Contemporary Synthesis, Properties, and Applications*, in *Novelties in Schiff Bases*. 2024, IntechOpen.
39. Moustabchir, H., et al., *Fracture mechanics defect assessment diagram on pipe from steel P264GH with a notch*. International Journal of Mechanics and Materials in Design, 2016. **12**(2): p. 273-284.
40. Subasi, N.T., *Overview of schiff bases*. Schiff Base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry, 2022.
41. Khoza, S.H., *Synthesis of Cobalt (II) Schiff Base Complexes: Potential Precursors for Cobalt and Cobalt Sulfide Nanoparticles*. 2017, University of Zululand.
42. Kostova, I. and L. Saso, *Advances in research of Schiff-base metal complexes as potent antioxidants*. Current medicinal chemistry, 2013. **20**(36): p. 4609-4632.
43. Mirdan, G.A., et al., *Study of DFT, synthesis, and nonlinear optical properties of a Schiff base compound*. Journal of Fluorescence, 2025: p. 1-14.
44. Al-Amiery, A.A., et al., *Exploring the effectiveness of isatin–schiff base as an environmentally friendly corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid*. Lubricants, 2023. **11**(5): p. 211.
45. Dalia, S.A., et al., *A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application*. Int. J. Chem. Stud, 2018. **6**(3): p. 2859-2867.
46. Tümer, M., *Polydentate Schiff-base ligands and their Cd (II) and Cu (II) metal complexes: synthesis, characterization, biological activity and electrochemical properties*. Journal of Coordination Chemistry, 2007. **60**(19): p. 2051-2065.
47. Oiyee, É.N., et al., *Electrochemical sensors containing Schiff bases and their transition metal complexes to detect analytes of forensic, pharmaceutical and environmental interest. A review*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2019. **49**(6): p. 488-509.
48. Yousif, Q.A., et al., *Design of New Ecofriendly Schiff Base Inhibitors for Carbon Steel Corrosion Protection in Acidic Solutions: Electrochemical, Surface, and Theoretical Studies*. ACS omega, 2024. **9**(12): p. 14153-14173.
49. Cheng, L.-X., et al., *Antioxidant and antiproliferative activities of hydroxyl-substituted Schiff bases*. Bioorganic & medicinal chemistry letters, 2010. **20**(8): p. 2417-2420.
50. Danaee, I., et al., *Effect of hydroxyl group position on adsorption behavior and corrosion inhibition of hydroxybenzaldehyde Schiff bases: Electrochemical and quantum calculations*. Journal of Molecular Structure, 2013. **1035**: p. 247-259.
51. Xing, L., et al., *UV–vis spectral property of a multi-hydroxyl Schiff-base derivative and its colorimetric response to some special metal ions*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018. **203**: p. 455-460.
52. Chen, W., et al., *Synthesis and biological evaluation of hydroxyl-substituted Schiff-bases containing ferrocenyl moieties*. Dalton Transactions, 2013. **42**(44): p. 15678-15686.
53. Bouzerafa, B., et al., *Novel nickel(II) and manganese(III) complexes with bidentate Schiff-base ligand: synthesis, spectral, thermogravimetry, electrochemical and electrocatalytical properties*. Research on Chemical Intermediates, 2015. **42**(5): p. 4839-4858.
54. Sinicropi, M.S., et al. *Metal Complexes with Schiff Bases: Data Collection and Recent Studies on Biological Activities*. International Journal of Molecular Sciences, 2022. **23**, DOI: 10.3390/ijms232314840.
55. Raczuk, E., et al., *Different Schiff bases—structure, importance and classification*. Molecules, 2022. **27**(3): p. 787.

56. Abou-Melha, K.S., *Green Chemistry Approach to Ni 2+, Co 2+, and Cu 2+ Schiff Base Complexes: Spectroscopic Characterization, Cyclic Voltammetry, Bioactivity Insights and Molecular Docking Investigations*. 2024.
57. Bhunia, P., et al., *Shift of the reduction potential of nickel (ii) Schiff base complexes in the presence of redox innocent metal ions*. Dalton Transactions, 2024. **53**(29): p. 12316-12330.
58. Patel, A., et al., *Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of Al-Pure by organic Schiff base in hydrochloric acid*. Journal of Saudi Chemical Society, 2013. **17**(1): p. 53-59.
59. ISSAADI, S., *Synthèse, caractérisation et étude du comportement électrochimique des complexes bases de schiff délivrées de diamines aromatiques*. 2014.
60. Mokhnache, K., A. Karbab, and N. Charef, *SCHIFF BASES: CLASSIFICATION AND APPLICATIONS*. Moroccan Journal of Heterocyclic Chemistry, 2020. **19**(4): p. Mar. Chim. Heterocycl. 19 N 4 (2020) 16-22.
61. Baran Aydın, E., et al., *A novel corrosion inhibitor based on a Schiff base for mild steel in 1M HCl: synthesis and anticorrosion study*. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2024. **71**(2): p. 167-178.
62. Ashassi-Sorkhabi, H., B. Shaabani, and D. Seifzadeh, *Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid*. Applied Surface Science, 2005. **239**(2): p. 154-164.
63. Altalhi, A.A., *Novel N-heterocyclic Schiff base based on Isatin derivative as a sustainable, eco-friendly, and highly efficiency corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid medium: Electrochemical and Computational investigation*. International Journal of Electrochemical Science, 2024. **19**(1): p. 100449.
64. Brioua, S., et al., *Enhancing corrosion resistance of XC38 steel using sulfur and nitrogen-containing phenyl thiosemicarbazone: A comprehensive experimental and computational analysis*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2024. **165**: p. 105718.
65. Al-Sharif, M.S., *Electrochemical and theoretical assessment of two heterocyclic Schiff bases as effective corrosion inhibitors for carbon steel in sulfuric acid solution*. International Journal of Electrochemical Science, 2024. **19**(2): p. 100454.
66. Abulhail, A.N. and M.Y. Kadhum, *Synthesis and characterization of some Schiff bases derived from orthophthalaldehyde and their bridged complexes with Co (II) and Ni (II) as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium*. Basrah Researches Sciences, 2024. **50**(1): p. 18-18.
67. Bedair, M.A., *In-depth assessment of new coumarin derivative based on azo dye and Schiff base as an effective corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl solution and anti sulphate reducing bacteria: Insights from computational and experimental techniques*. Inorganic Chemistry Communications, 2024. **167**: p. 112693.
68. Al-Sieadi, W.N., et al., *Synthesis and Characterization of Heterocyclic Derivatives to Evaluate their Efficiency as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Saline Medium*. Advanced Journal of Chemistry, Section A, 2025. **8**(2): p. 209-219.
69. Betti, N., et al., *Corrosion inhibition properties of schiff base derivative against mild steel in HCl environment complemented with DFT investigations*. Scientific Reports, 2023. **13**(1): p. 8979.
70. Mobin, M. and S. Masroor, *Adsorption and Corrosion Inhibition Behavior of Schiff Base-Based Cationic Gemini Surfactant on Mild Steel in Formic Acid*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2014. **35**(4): p. 535-543.
71. Shibata, M. and H. Kandori, *FTIR Studies of Internal Water Molecules in the Schiff Base Region of Bacteriorhodopsin*. Biochemistry, 2005. **44**(20): p. 7406-7413.
72. Ikeda, D., Y. Furutani, and H. Kandori, *FTIR Study of the Retinal Schiff Base and Internal Water Molecules of Proteorhodopsin*. Biochemistry, 2007. **46**(18): p. 5365-5373.

73. Bima, D.N., H. Muhtar, and A. Darmawan, *Comprehensive investigation of a new pyrazole derivative Schiff base complex: Revealing its potent protection against carbon steel corrosion*. Chemical Engineering Research and Design, 2024. **208**: p. 313-325.
74. Rocha, F.S., et al., *Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2018. **96**(12): p. 2512-2517.
75. Schilf, W., et al., *The ¹⁵N and ¹³C solid state NMR study of intramolecular hydrogen bond in some Schiff bases*. Journal of molecular structure, 2004. **700**(1-3): p. 105-108.
76. Hansen, P.E., Z. Rozwadowski, and T. Dziembowska, *NMR studies of hydroxy Schiff bases*. Current Organic Chemistry, 2009. **13**(2): p. 194-215.
77. Rankin, N.J., et al., *The emergence of proton nuclear magnetic resonance metabolomics in the cardiovascular arena as viewed from a clinical perspective*. Atherosclerosis, 2014. **237**(1): p. 287-300.
78. Khan, M., et al., *Spectral, XRD, SEM and biological properties of new mononuclear Schiff base transition metal complexes*. Inorganic Chemistry Communications, 2013. **35**: p. 104-109.
79. Chaudhary, Narendra K., et al., *Synthesis, Corrosion Inhibition, In Silico ADME, DFT, and Antibacterial Activity of Pyridine-Based Schiff Base and Its Cu (II) Complex*. Applied Organometallic Chemistry, 2024. **n/a**(n/a): p. e7884.
80. Aggoun, D., et al., *New nickel (II) and copper (II) bidentate Schiff base complexes, derived from dihalogenated salicylaldehyde and alkylamine: Synthesis, spectroscopic, thermogravimetry, crystallographic determination and electrochemical studies*. Polyhedron, 2020. **187**.
81. Saadatkhah, N., et al., *Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020. **98**(1): p. 34-43.
82. Fadl, A.M., et al., *Intrinsic anti-corrosion, self-healing and mechanical resistance behaviors of epoxy composite coating intercalated with novel mixed Ni(II), Pd(II), and Cd(II) complex cross-linking accelerators for steel petroleum tanks*. Journal of Materials Research and Technology, 2021. **15**: p. 2242-2275.
83. Salman, A., *Application of Nanomaterials in Environmental Improvement*, in *Nanotechnology and the Environment*, M. Sen, Editor. 2020, IntechOpen: Rijeka.
84. Elaraby, A., et al., *Di-imine Schiff base inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl: Electrochemical, surface and theoretical investigations*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024. **12**(1): p. 111861.
85. Singh, D.K., et al., *Non-toxic Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, AFM, FE-SEM and theoretical studies*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **250**: p. 88-99.
86. Shanmughan, S.K., et al., *Electrochemical and AFM studies on adsorption behavior of a Polynuclear Schiff Base at carbon steel in HCl medium*. adsorption, 2015.
87. Salci, A. and R. Solmaz, *Fabrication of rhodanine self-assembled monolayer thin films on copper: Solvent optimization and corrosion inhibition studies*. Progress in Organic Coatings, 2018. **125**: p. 516-524.
88. <Synthesis_Cyclic_Voltammetry_and_Chronoamperometry_Studies_of_Cobalt_II_Complexes_with_Tridentate_.pdf>.
89. Boulechfar, C., et al., *Corrosion inhibition of Schiff base and their metal complexes with [Mn (II), Co (II) and Zn (II)]: Experimental and quantum chemical studies*. Journal of Molecular Liquids, 2023. **378**.
90. González-González, M.A., et al., *Bioelectronic Medicine: a multidisciplinary roadmap from biophysics to precision therapies*. Frontiers in Integrative Neuroscience, 2024. **18**: p. 1321872.

91. Mohamed, E.A., et al., *Two novel Schiff bases derived from 3-amino-1,2,4-triazole as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines during acidizing treatment of oil wells: Laboratory and theoretical studies*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2023. **45**(2): p. 3246-3265.
92. Modwi, M.M.Y., et al., *Eco-friendly corrosion inhibitor of Q235 carbon steel in 1.0 M HCl by Isatin/Chitosan Schiff base*. Journal of Molecular Structure, 2025. **1321**: p. 139592.
93. Toghan, A., et al., *Effect of Adsorption and Interactions of New Triazole-Thione-Schiff Bases on the Corrosion Rate of Carbon Steel in 1 M HCl Solution: Theoretical and Experimental Evaluation*. ACS Omega, 2024. **9**(6): p. 6761-6772.
94. He, J., et al., *Exploration of rigid double schiff base with a symmetrical plane as highly effective corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid environment: Experimental and theoretical approaches*. Materials Chemistry and Physics, 2024. **313**: p. 128785.
95. E. Ech-chihbi, R.S., H. Oudda, A. Elaataoui, Z. Rais, A. Oussaid, F. El Hajjaji, B. Hammouti, H. Elmsellem and M. Taleb, *The inhibition effect of imidazopyridine derivatives on C38 steel in hydrochloric acid solution*. Der Pharma Chemica 2016.
96. Emrayed, H.F., et al., *Corrosion inhibition effect of Schiff base and its metal complexes with [Mn (II) and Cu (II)] on carbon steel in hydrochloric acid solution: Experimental and surface studies*. International Journal of Electrochemical Science, 2025. **20**(1): p. 100912.
97. Fu, S., et al., *Mitigation of mild steel corrosion using Schiff base-derived inhibitors in acidic media: An experimental and theoretical study*. Progress in Organic Coatings, 2024. **196**: p. 108747.
98. A. Hbika, A.B., M. Jalal, N. Setti, E. Loukili, A. Aouniti, Y. Kerroum, I. Warad, B. Hammouti, and A. Zarrouk, *The Inhibiting Effect of Aqueous Extracts of Artemisia Absinthium L. (Wormwood) on the Corrosion of Mild Steel in HCl 1 M*. Anal. Bioanal. Electrochem, 2023.
99. Ismail, R., et al., *Design new Schiff bases from antipyrine and study their anticorrosion activity in acidic medium: Design new Schiff bases from antipyrine and study their anticorrosion activity in acidic medium*. Moroccan Journal of Chemistry, 2024. **12**(4): p. 1825-1838.
100. Arrousse, N., et al., *Experimental and theoretical insights on the adsorption and inhibition mechanism of (2E)-2-(acetylamino)-3-(4-nitrophenyl) prop-2-enoic acid and 4-nitrobenzaldehyde on mild steel corrosion*. Journal of Chemical Sciences, 2020. **132**(1).
101. Soltani, N., et al., *Adsorption and Corrosion Inhibition Effect of Schiff Base Ligands on Low Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution*. Chemical Engineering Communications, 2016.
102. Brioua, S., et al., *Enhancing corrosion resistance of XC38 steel using sulfur and nitrogen-containing phenyl thiosemicarbazone: A comprehensive experimental and computational analysis*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2024. **165**: p. 105718.
103. Nasser, A., et al., *Electrochemical, surface analysis, computational and anticorrosive studies of novel di-imine Schiff base on X65 steel surface*. Scientific Reports, 2023. **13**(1): p. 10457.
104. Zobeidi, A., et al., *Corrosion inhibition of azo compounds derived from Schiff bases on mild steel (XC70) in (HCl, 1 M DMSO) medium: an experimental and theoretical study*. ACS omega, 2023. **8**(24): p. 21571-21584.
105. Kuate, M., et al., *Synthesis, Characterization, Cyclic Voltammetry, and Biological Studies of Co (II), Ni (II), and Cu (II) Complexes of a Tridentate Schiff Base, 1-((E)-(2-Mercaptophenylimino) Methyl) Naphthalen-2-ol (H2L1)*. Journal of Chemistry, 2020. **2020**(1): p. 5238501.
106. Pellitero, M.A., S.D. Curtis, and N. Arroyo-Curras, *Interrogation of electrochemical aptamer-based sensors via peak-to-peak separation in cyclic voltammetry improves the temporal stability and batch-to-batch variability in biological fluids*. ACS sensors, 2021. **6**(3): p. 1199-1207.

107. Uriá, N., et al., *Effect of the cathode/anode ratio and the choice of cathode catalyst on the performance of microbial fuel cell transducers for the determination of microbial activity*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012. **170**: p. 88-94.
108. Aranzaes, J.R., M.-C. Daniel, and D. Astruc, *Metalloenes as references for the determination of redox potentials by cyclic voltammetry Permethylated iron and cobalt sandwich complexes, inhibition by polyamine dendrimers, and the role of hydroxy-containing ferrocenes*. Canadian journal of chemistry, 2006. **84**(2): p. 288-299.
109. González-Meza, O., et al., *Development of a Randles-Ševčík-like equation to predict the peak current of cyclic voltammetry for solid metal hexacyanoferrates*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2019. **23**: p. 3123-3133.
110. Charoenkitamorn, K., et al., *Electrochemical immunoassay using open circuit potential detection labeled by platinum nanoparticles*. Sensors, 2018. **18**(2): p. 444.
111. Laurent, C., et al., *The contribution of hydrogen evolution processes during corrosion of aluminium and aluminium alloys investigated by potentiodynamic polarisation coupled with real-time hydrogen measurement*. npj Materials Degradation, 2017. **1**(1): p. 6.
112. Magar, H.S., R.Y. Hassan, and A. Mulchandani, *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications*. Sensors, 2021. **21**(19): p. 6578.
113. Elsener, B., *Corrosion rate of steel in concrete—Measurements beyond the Tafel law*. Corrosion science, 2005. **47**(12): p. 3019-3033.
114. Sığircık, G., T. Tüken, and M. Erbil, *Assessment of the inhibition efficiency of 3, 4-diaminobenzonitrile against the corrosion of steel*. corrosion science, 2016. **102**: p. 437-445.
115. El-Hajjaji, F., et al., *Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-mercaptobenzimidazole (surfactant) on a carbon steel surface in an acidic medium: Experimental and monte carlo simulations*. Portugaliae Electrochimica Acta, 2018. **36**(3): p. 197-212.
116. Li, X., et al., *1,4-Phenylenediamine-based Schiff bases as eco-friendly and efficient corrosion inhibitors for mild steel in HCl medium: Experimental and theoretical approaches*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024.
117. Butera, V., et al., *How the Metal Ion Affects the 1H NMR Chemical Shift Values of Schiff Base Metal Complexes: Rationalization by DFT Calculations*. The Journal of Physical Chemistry A, 2023. **127**(44): p. 9283-9290.
118. Issa, R.M., A.M. Khedr, and H. Rizk, *1H NMR, IR and UV/VIS Spectroscopic Studies of Some Schiff Bases Derived from 2-Aminobenzothiazole and 2-Amino-3-Hydroxypyridine*. Journal of the Chinese Chemical Society, 2008. **55**(4): p. 875-884.
119. Issa, R.M., A.M. Khedr, and H.F. Rizk, *UV-vis, IR and 1H NMR spectroscopic studies of some Schiff bases derivatives of 4-aminoantipyrine*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005. **62**(1-3): p. 621-629.
120. Issa, Y., H. Hassib, and H. Abdelaal, *1H NMR, 13C NMR and mass spectral studies of some Schiff bases derived from 3-amino-1, 2, 4-triazole*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **74**(4): p. 902-910.
121. Kamiński, B., et al., *The 15N and 13C solid state NMR study of intramolecular hydrogen bond in some Schiff's bases*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2000. **16**(4): p. 285-289.
122. Monshi, A., M.R. Foroughi, and M.R. Monshi, *Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD*. World journal of nano science and engineering, 2012. **2**(3): p. 154-160.
123. Moreira, J.M., et al., *Copper (II) complexes with novel Schiff-based ligands: Synthesis, crystal structure, thermal (TGA-DSC/FT-IR), spectroscopic (FT-IR, UV-Vis) and theoretical studies*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2022. **147**(6): p. 4087-4098.
124. Kavitha, N. and P.A. Lakshmi, *Synthesis, characterization and thermogravimetric analysis of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes supported by ONNO tetradentate Schiff base*

- ligand derived from hydrazino benzoxazine. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2017. **21**: p. S457-S466.
125. Nejati, K., Z. Rezvani, and B. Massoumi, *Syntheses and investigation of thermal properties of copper complexes with azo-containing Schiff-base dyes*. *Dyes and pigments*, 2007. **75**(3): p. 653-657.
126. Zoubi, W.A., A.A.S. Al-Hamdani, and Y.G. Ko, *Schiff bases and their complexes: Recent progress in thermal analysis*. *Separation science and technology*, 2017. **52**(6): p. 1052-1069.
127. Zayed, E.M., M. Zayed, and A.M. Hindy, *Thermal and spectroscopic investigation of novel Schiff base, its metal complexes, and their biological activities*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014. **116**: p. 391-400.
128. Benabid, W., et al., *Crystal structure, spectroscopic studies, DFT calculations, cyclic voltammetry and biological activity of a copper (II) Schiff base complex*. *Journal of Molecular Structure*, 2020. **1203**: p. 127313.
129. Neelakantan, M., et al., *Spectral characterization, cyclic voltammetry, morphology, biological activities and DNA cleaving studies of amino acid Schiff base metal (II) complexes*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2008. **71**(4): p. 1599-1609.
130. Zolezzi, S., E. Spodine, and A. Decinti, *Electrochemical studies of copper (II) complexes with Schiff-base ligands*. *Polyhedron*, 2002. **21**(1): p. 55-59.
131. Fernández-G, J.M., et al., *The structures and cyclic voltammetry of three copper (II) complexes derived from bulky ortho-hydroxy Schiff bases*. *Journal of molecular structure*, 2002. **612**(1): p. 69-79.
132. Issaadi, S., T. Douadi, and S. Chafaa, *Adsorption and inhibitive properties of a new heterocyclic furan Schiff base on corrosion of copper in HCl 1 M: experimental and theoretical investigation*. *Applied surface science*, 2014. **316**: p. 582-589.
133. Al-Azawi, K.F., et al., *Experimental and quantum chemical simulations on the corrosion inhibition of mild steel by 3-((5-(3,5-dinitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)imino)indolin-2-one*. *Results in Physics*, 2018. **9**: p. 278-283.
134. Aljourani, J., M. Golozar, and K. Raeissi, *The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives*. *Materials chemistry and physics*, 2010. **121**(1-2): p. 320-325.
135. Behpour, M., et al., *The inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by two Schiff base compounds*. *Journal of Materials Science*, 2009. **44**: p. 2444-2453.
136. Mahdi, B.S., et al., *Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid environment using terephthaldehyde based on Schiff base: Gravimetric, thermodynamic, and computational studies*. *Molecules*, 2022. **27**(15): p. 4857.
137. Mishra, M., et al., *Synthesis, structural and corrosion inhibition studies on Mn (II), Cu (II) and Zn (II) complexes with a Schiff base derived from 2-hydroxypropiophenone*. *Polyhedron*, 2014. **77**: p. 57-65.
138. Nassar, A., et al., *Synthesis, characterization and anticorrosion studies of new homobimetallic Co (II), Ni (II), Cu (II), and Zn (II) Schiff base complexes*. *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 2015. **1**: p. 1-16.
139. Khalaf, M.M. and H.M. Abd El-Lateef, *Investigation of anti-corrosive potentials of Cu (II)-Schiff base complex assembled on magnetic Fe₃O₄, Fe₃O₄/TiO₂ and Fe₃O₄/SiO₂ nanocubes on carbon steel pipelines in 3.0 N HCl*. *Journal of Molecular Liquids*, 2020. **318**: p. 114251.
140. Tawfik, S.M. and M.F. Zaky, *Corrosion inhibition performance of some Schiff base anionic surfactant complexes of cobalt (II), copper (II), and zinc (II) on carbon steel in 1.0 M HCl*. *Research on Chemical Intermediates*, 2015. **41**: p. 8747-8772.

141. Oyeneyin, O.E., et al., *Investigation of corrosion inhibition potentials of some aminopyridine schiff bases using density functional theory and Monte Carlo simulation*. Chemistry Africa, 2022. **5**(2): p. 319-332.
142. Obot, I., et al., *Density Functional Theory (DFT) modeling and Monte Carlo simulation assessment of inhibition performance of some carbohydrazide Schiff bases for steel corrosion*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2016. **80**: p. 82-90.
143. Nahlé, A., et al., *Experimental, Quantum Chemical and Monte Carlo Simulation Studies on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Three New Schiff Base Derivatives*. Portugaliae Electrochimica Acta, 2021. **39**(5): p. 293-321.
144. Basiony, N.E., et al., *Adsorption characteristics and inhibition effect of two Schiff base compounds on corrosion of mild steel in 0.5 M HCl solution: experimental, DFT studies, and Monte Carlo simulation*. RSC advances, 2019. **9**(19): p. 10473-10485.
145. Muhtar, H., A. Darmawan, and D.N. Bima, *Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1.0 M HCl from Thiadiazole Derivative Schiff Bases and Their Complexes with Co (II) and Ni (II): Synthesis, Characterization, DFT Study, and Monte Carlo Simulation*. Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, 2024. **10**(3): p. 55.
146. Azeez, Y.H., et al., *Investigation of corrosion inhibition and adsorption properties of quinoxaline derivatives on metal surfaces through DFT and Monte Carlo simulations*. Corrosion Reviews, 2024. **42**(6): p. 775-793.
147. Alyami, R., et al., *Design and Evaluation of Furfural-Chitosan Schiff Base Derivative as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl*. Moroccan Journal of Chemistry, 2025. **13**(2): p. 723-753.
148. Boukazoula, S., et al., *Synthesis, characterizations, crystal structure, inhibition effects and theoretical study of novel Schiff base on the corrosion of carbon steel in 1 M HCl*. Journal of Molecular Structure, 2022. **1261**: p. 132852.
149. Radi, A., et al., *Mitigation effect of novel bipyrazole ligand and its copper complex on the corrosion behavior of steel in HCl: Combined experimental and computational studies*. Chemical Physics Letters, 2022. **795**: p. 139532.
150. Jafari, H., et al., *Comparison the anticorrosion behavior of three symmetrical Schiff-base ligands: experimental and theoretical studies*. Journal of Applied Electrochemistry, 2022. **52**(12): p. 1803-1818.
151. Ibeji, C.U., et al., *Synthesis, experimental and computational studies on the anti-corrosion performance of substituted Schiff bases of 2-methoxybenzaldehyde for mild steel in HCl medium*. Scientific Reports, 2023. **13**(1): p. 3265.
152. Gupta, S.K., et al., *Electrochemical, surface morphological and computational evaluation on carbohydrazide Schiff bases as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium*. Scientific Reports, 2023. **13**(1): p. 15108.
153. Ibrahim, M.M., et al., *Efficacious Alkaline Copper Corrosion Inhibition by a Mixed Ligand Copper (II) Complex of 2, 2'-Bipyridine and Glycine: Electrochemical and Theoretical Studies*. ChemElectroChem, 2021. **8**(11): p. 2052-2064.
154. Eltohamy, A.R., et al., *Assessment of Salen Schiff base as a corrosion inhibitor on low carbon steel in HCl media: Practical and computational studies*. Catrina: The International Journal of Environmental Sciences, 2024. **32**(1): p. 97-113.
155. Oukhrib, R., et al., *DFT, Monte Carlo and molecular dynamics simulations for the prediction of corrosion inhibition efficiency of novel pyrazolynucleosides on Cu (111) surface in acidic media*. Scientific reports, 2021. **11**(1): p. 3771.

Annexes



Publications International

- Abir benaissa, Mohamed Yazid Belghit, Djamel Barani, Youcef Benaissa, Salah Eddine Laouini, Abderrhmane Bouafia, Touhami Lanez, Mahmood M. S. Abdullah, Hamad A. Al-Lohedan, Johar Amin Ahmed Abdullah, “**Integrated Evaluation on the Anti-Corrosion Potential of XC52 Alloy Mild Steel in Acidic Conditions Implying Schiff Base and Its Copper Complex**” *Applied Organometallic Chemistry* , 09 June 2025, <https://doi.org/10.1002/aoc.70243>
- Abir Benaissa, Mohamed Yazid Belghit, Gamil Gamal Hasan, Youcef Benaissa, Farihahusnah Hussin, Mohamed Kheireddine Aroua “**Coalescing theoretical and experimental approaches for Schiff base and its copper complex as high-performing corrosion inhibitors for XC52 alloy**” *Progress in Organic Coatings* , 11 December 2024, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.109011>

Conférences International

- «Harnessing the Potential of Schiff bases in corrosion contrôle » the Second International Conference on Materials, Energy and Environment (MEE2023), October 23-24 2023 el oued, <https://simee2023.sciencesconf.org/>
- “unlocking the potential od Schiff bases : antimicrobial mechanisms, efficacy and prospects” The International Symposium on Chemical Analyses in Natural and Industrial Materials (ISCANIM’ 2023), 21st-23rd November 2023 skikda, iscanim2023.inscription@gmail.com

Conférences National

- « unlocking the potential od Schiff bases : enhanced heavy metal removal in industrial wastewater treatment » PREMIER SÉMINAIRE NATIONAL : « Eaux, Environnement et Pollution, SEEP23» USTHB, 2-3 Juillet 2023, <https://seep2023.wixsite.com/seep-23>
- “Exploring the potential of Schiff bases as antioxidant: mechanisms, applications, and future prospects” 2nd National Conference on Applied Science and Advanced Materials, NCASAM-2023, October 23-25, 2023 – ENSET–Skikda ,<https://www.enset-skikda.dz/index.php/ncasam-2023.html>